

N-33

制御熱分解による機能性シクロオレフィンオリゴマーの合成 Synthesis of Functional Cycloolefin Oligomer by Controlled Thermal Degradation

中山博人¹, 佐々木大輔², 星徹³, 萩原俊紀³, 澤口孝志³
Hiroto Nakayama¹, Daisuke Sasaki², Toru Hoshi³, Toshiki Hagiwara³, Takashi Sawaguchi³

Abstract: Cycloolefin polymers comprise a new class of polymeric materials showing properties of high glass-transition temperature, optical clarity, low shrinkage, low moisture absorption, and low birefringence. There are several types of cyclic olefin copolymers based on different types of cyclic monomers and polymerization methods. We tried to the synthesis of functional cycloolefin oligomer by controlled thermal degradation of commercial cycloolefin polymer.

緒言

シクロオレフィンポリマー (COP) は、シクロオレフィンユニットがポリマー骨格にランダムまたは交互に結合しており、その重合体は非晶質である。高いガラス転移温度 ($T_g=100\sim 156^\circ\text{C}$)、高い光学的透明性 (光線透過率 90%)、低収縮、低吸湿性及び低複屈折の性質を示す高分子材料で、環状モノマーと重合方法の違いにより、いくつかの種類が存在する。カメラやプロジェクターのレンズ、ミラーの一部など機能性の透明材料として利用されている。COP に関する研究は、主に様々な構造の COP の合成とその組成及び物理特性の相関関係について検討されている。

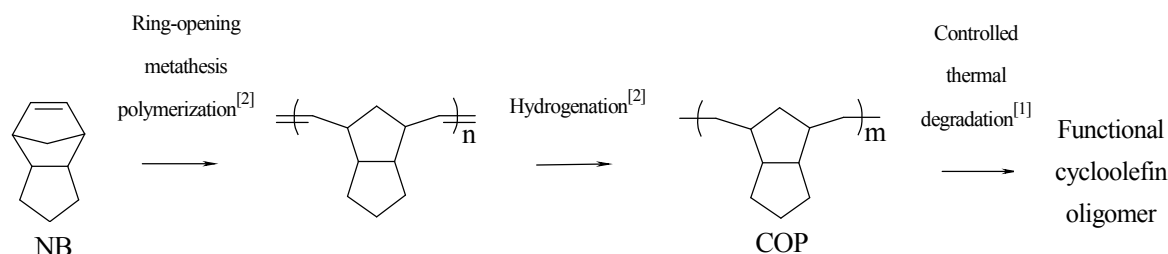
我々は制御熱分解法を開発し、特にイソタクチックポリプロピレン (iPP) を原料とし、両末端にビニリデン型二重結合を有するテレケリックポリプロピレン (iPP-TVD) を、選択的かつ高収率で合成できることを既に報告した^[1]。この iPP-TVD の両末端二重結合は定量的に官能基変換され新規共重合体の合成に応用されている。

本研究では、日本ゼオン製 COP (ZEONOR[®]) の制御熱分解を行ない、熱分解挙動及び分解生成物の特徴を明らかにし、機能性シクロオレフィンオリゴマーへの応用の可能性を検討した。

実験

COP (5g) を反応器に採取し、反応系内を窒素置換した。窒素雰囲気下で 2mmHg に減圧しながら、所定温度に設定したメタルバスを反応器の底面に接して COP を熔融した後、反応器を一気にメタルバスに沈めて熱分解した。熔融した COP は減圧下で細いキャピラリーから排出される窒素バブリングにより攪拌される。反応後、室温まで冷却し反応器内残存物を秤量し熱キシレンで溶解後、メタノールに注いで再沈殿精製し、沈殿物を得た。熱分解温度は 370, 390 及び 430 $^\circ\text{C}$ とし、反応時間は 1, 2 及び 3 時間とした。

沈殿物(非揮発性オリゴマー)は、GPC による分子量特性、DSC 及び TG による熱特性、NMR による分子構造などを解析した。



Scheme. Synthesis of functional cycloolefin oligomer by controlled thermal degradation.

1 : 日大理工・学部生・応化, College of Science and Technology, Nihon Univ. 2 : 三栄興業, San-ei Kogyo, Corp. 3 : 日大理工・教員・応化, College of Science and Technology, Nihon Univ.

Table Results of controlled thermal degradation.

Run	Degradation condition		Residue		Nonvolatile oligomer			
	Time h	Temp. °C	Yield wt%	Color	M_n $\times 10^{-4}$	M_w/M_n	Tg °C	Processability
Original	—	—	—	—	3.3	3.1	101	+
1	1	370	99	Clear	2.8	5.6	94	+
2	1	390	99	Yellow	2.4	3.7	87	—
3	2	390	99	Yellow	2.0	4.1	61	—
4	3	390	98	Yellow	1.8	3.5	52	—
5	1	390	84	Yellow	0.9	3.1	36	—
6	2	390	60	Brown	0.6	3.5	43	—
7	3	390	28	Black	0.3	2.7	35	—

結果・考察

Table に熱分解条件, 原料及び熱分解生成物(非揮発性オリゴマー)の収率及び分子量特性を示す. 原料と比べ非揮発性オリゴマーの M_n は減少した. 熱分解によって主鎖のランダム切断が起こり, 分子量が低下したと推察される. 分子量分布の分散度(M_w/M_n)は広がる傾向を示したが, ゲル化による熱キレン不溶成分は存在しない.

Fig.1 に原料と非揮発性オリゴマーの $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す. 4.6~4.8ppm に原料に観測されない, 新しいシグナル a が出現した. これは, ビニリデン型二重結合の 2 個のプロトンに帰属され, 熱分解によって生成したと考えられる. また, 非揮発性オリゴマーには 5.2ppm 付近に多重シグナル b が出現した. これは, 三置換型二重結合のプロトンに相当する. ビニリデン型二重結合 (a) と三置換二重結合 (b) のシグナル強度 (mol%) 比は熱分解初期 (370°C, 1h) においては 91:9 だったが, 分解時間の増加により三置換二重結合が増加し, 熱分解後期 (430°C, 3h) では 7:93 となった.

Fig.2 に原料と非揮発性オリゴマーの DSC 曲線を示す. 反応時間の増加と反応温度の上昇により, Tg は徐々に低下した. これは分子量低下によると考えられる. しかし, 430°C では分子量の低下に依らず低い値を示した. 反応温度が高いため, 反応を反応時間で制御出来なかったと考えられる.

ヒートプレスを用いて 150°C, 30MPa, プレス時間 2 分で成形加工性を検討した. 原料と 370°C における非揮発性オリゴマーのみフィルムになった.

参考文献

- [1] T. Sawaguchi, T. Ikemura and M. Seno, *Macromolecules*, 28, 7973-7978 (1995)
 [2] J. Y. Shin, J. Y. Park, C. Liu, J. He and S. C. Kim, *Pure Appl. Chem.*, 77, 801-814(2005)

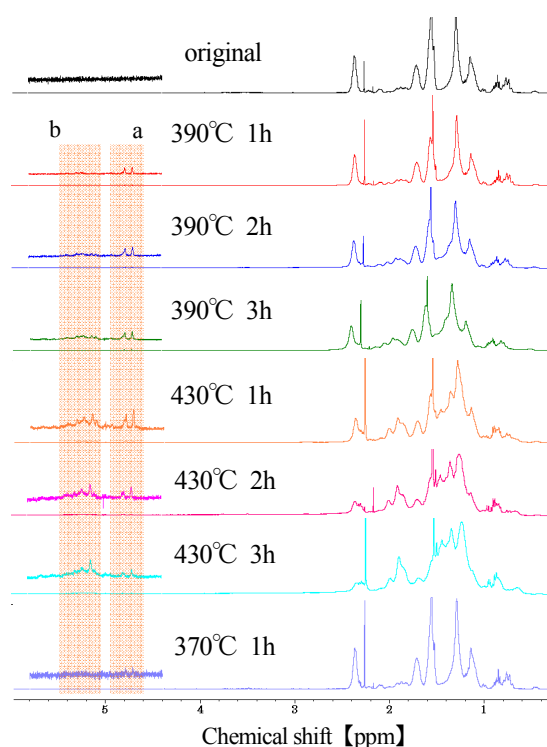
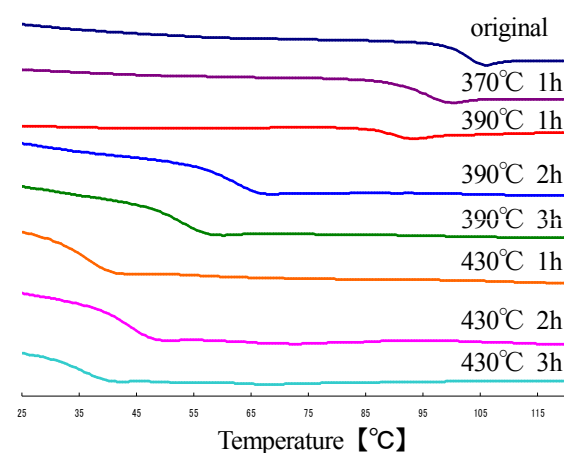
Fig.1 $^1\text{H-NMR}$ spectra of COP and Nonvolatile oligomer.

Fig.2 DSC curves of COP and Nonvolatile oligomer.