

ポリプロピレン/末端反応性ポリプロピレンブレンドの物性 Physical Properties of Polypropylene / End-reactive Polypropylene Blend

○蔡業麟¹, 佐々木大輔², 星徹³, 萩原俊紀³, 澤口孝志³*Yelin Cai¹, Daisuke Sasaki², Toru Hoshi³, Toshiki Hagiwara³, Takashi Sawaguchi³

Abstract: We reported that end-reactive polypropylene having terminal vinylidene double bond could be synthesized by precise thermal degradation of polypropylenes with different molecular weight. In addition, end-reactive polypropylene was applied to synthesis of end functionalized polypropylene and polypropylene copolymers. Various characteristic could be found in the end-reactive polypropylene to enhance the physical properties of iPP. In this study, we aimed to improve physical properties of a commercial iPP by blending end-reactive iPP.

1. 緒言

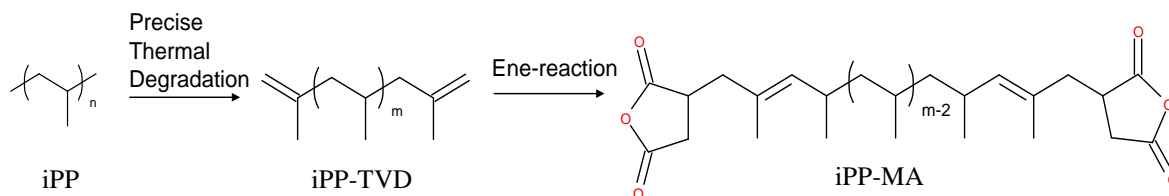
ポリプロピレン(PP)は優れた機械特性と成型加工性を持ち、最も広く使われているプラスチックである。また、これまでの重合触媒の開発により、様々な特性を有する共重合体が合成されてきた。しかし、接着性や相溶性に乏しいため、現在も官能基変換によってその改善が試みられている。我々は市販のイソタクチックポリプロピレン(iPP)を原料として、両末端に二重結合を有するテレケリックオリゴマー(iPP-TVD)を選択的かつ高収率で得られる制御熱分解を独自に開発した⁽¹⁾。制御熱分解によって得られた iPP-TVD の末端官能基変換⁽²⁾と新規 iPP 系共重合体やポリマーブレンドへの応用について報告してきた⁽³⁾。また、制御熱分解による高分子量末端反応性ポリプロピレンの合成についても報告してきた⁽⁴⁾。iPP 主鎖にヒドロキシル基などの極性基を導入することで引張伸びが向上することが報告されていることから、我々が合成した官能基変換をした iPP と市販の iPP をブレンドし、物性の改善が期待できる⁽⁵⁾。

本研究では、市販のイソタクチックポリプロピレン(iPP)の制御熱分解により得られた末端反応性ポリプロピレンを iPP に様々なブレンド比で混合することによって、iPP の物性の改善を目指した。

2. 実験操作

(1) iPP-MA の合成：

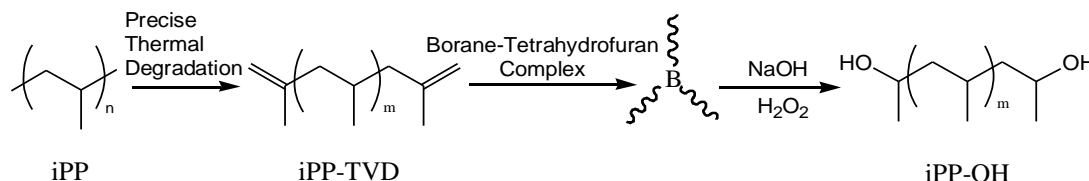
iPP-TVD (Mn=5000)、無水マレイン酸(MA)、ブチルヒドロキシルエンを仕込み、デカヒドロナフタレン中、窒素雰囲気下、190°Cで24時間加熱還流した。反応後の反応混合液をメタノールに注ぎ沈殿物として、閉環コハク酸(iPP-MA)を得た。



Scheme Synthesis of iPP-MA by ene-reaction of maleic anhydride and iPP-TVD.

(2) iPP-OH の合成：

iPP-TVD (Mn=5000)を仕込み、ボラン-テトラヒドロフラン(THF)錯体を滴下し、無水トルエン中、窒素雰囲気下、80°Cで5時間加熱還流した。氷冷状態で、NaOH 水溶液と 30% H₂O₂を滴下し、12 時間加熱還流した。反応後、反応混合液をメタノールに注ぎ沈殿物として、乾燥後、iPP-OH を得た。



Scheme Synthesis of iPP-OH by hydroxylation of iPP-TVD.

1: 日大理工・院(前)・応化, Department of Materials and Applied Chemistry, Graduate school of Nihon-U.,

2: 三栄興業, San-ei Kogyo, Corp. 3: 日大理工・教員・応化, Department of Materials and Applied Chemistry, CST., Nihon-U

(3) iPP/iPP-MA 及び iPP/iPP-OH ブレンドの調製：

市販 PP ペレット ($M_n=155000$, $M_w/M_n=3.5$) 及び iPP-MA をキシレンに溶解させ、 130°C で 3 時間加熱還流した。混合液をメタノールで再沈殿し、iPP/iPP-MA を得た。同じ方法で iPP/iPP-OH を調製した。

3. 結果及び考察

Figure 1 に $M_n=5,000$ の iPP-OH 及び iPP-MA の IR スペクトルを示す。iPP-MA では、末端ビニリデン基に由来する 888cm^{-1} 付近の吸収がほとんど消失し、新たに環状酸無水物に由来する 1780cm^{-1} 付近の吸収が出現した。他の主鎖骨格に由来する吸収は変化しなかったことから、末端にのみマレイン酸が導入されたと考えられる。iPP-OH では、同様に、末端ビニリデン基に由来する 888cm^{-1} 付近の吸収は弱くなり、ヒドロキシル基に由来する 3400cm^{-1} 付近の吸収が出現した。これらの結果は iPP-OH が合成されたことによると考えられる。

Figure 2 に iPP/iPP-OH 系の DSC 1st heating 曲線を示す。ブレンド比の減少と共に、エンタルピーが増大し、融点も高温側にシフトすることがわかった。

Figure 3 に iPP/iPP-OH 系の Stress-strain 曲線を示す。破断強度はほぼ同じレベルに維持しているが、降伏点は iPP に比べて僅かに上昇した。5wt%ブレンドした場合、降伏点は 2wt%ブレンドより高かったが、破断強度は低下した。10wt%以上ブレンドすると、さらに脆くなり、試験片を作製できなかった。

iPP 及び iPP/iPP-MA ブレンドシートの Stress-strain 曲線を Figure 4 に示す。iPP に iPP-MA を 1 または 5wt% ブレンドして得た iPP/iPP-MA の初期弾性率は、iPP が 0.86GPa であるのに対して、iPP/iPP-MA はそれぞれ 1.07GPa (1wt%)、 1.36GPa (5wt%)となり、降伏点は 5wt%ブレンドした場合、わずかに上昇した。しかし、1wt%ブレンドした場合、降伏点があまり変わらないが、やや破断点が幾分伸びた。これらは極性基であるマレイン酸が導入されたことで、水素結合によりアモルファス相が強化され、その結果、初期弾性率も PP より高くなったと考えられる。iPP/iPP-OH 系と違って、ブレンド比の上昇による破断強度の低下の幅は大きい。10wt%以上のブレンドでは iPP/iPP-OH 系と同様にして試験片に調製できなかった。

以上、iPP-MA 及び iPP-OH どちらの系においても、極少量 (2wt%) の添加によって引張強度及び伸び率が向上することが明らかとなった。

4. 引用文献

- (1) T, Sawaguchi, et. al., *Macromolecules*, **28**, 7973-7978(1995)
- (2) T, Hagiwara, et. al., *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **44**,3406-3409(2006)
- (3) D, Sasaki, et. al., *Polymer*. **49**, 1094-4100(2008)
- (4) D, Sasaki, et. al., *Polym. Prepr., Japan*, **60**, 5297(2011)
- (5) Y, Iizuka, et. al., *Macromolecules*, **42**, 2321-2323(2009)

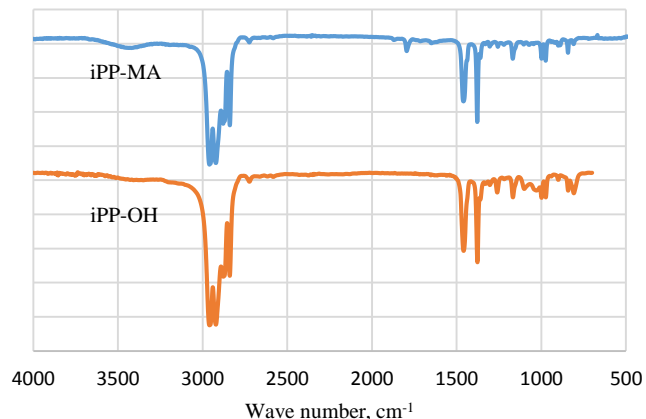


Figure 1 IR spectra of iPP-MA and iPP-OH blend.

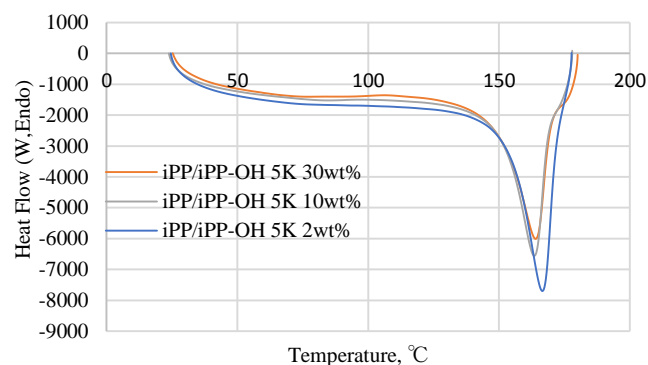
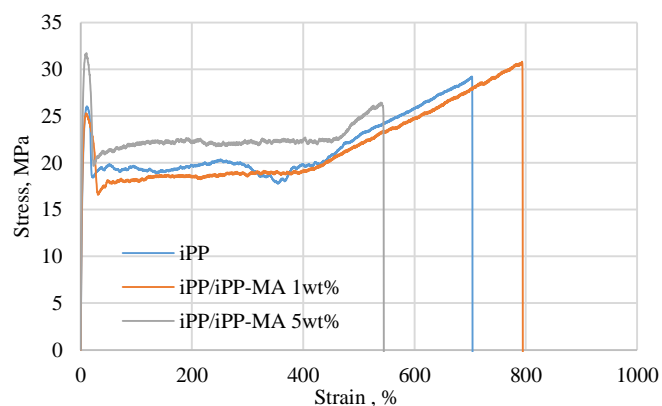
Figure 2 DSC curves of iPP/iPP-OH blend. (1st heating run, rate $10^\circ\text{C}/\text{min}$)

Figure 4 Stress-strain curves of iPP/iPP-MA blend.

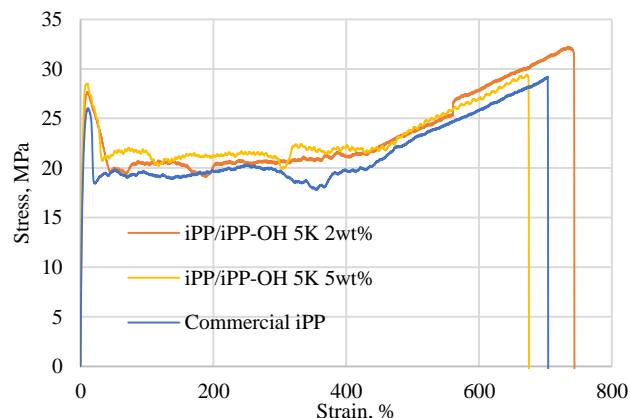


Figure 3 Stress-strain curves of iPP/iPP-OH blend.