
超臨界二酸化炭素溶媒を利用したリサイクルポリプロピレンの高機能化の研究

17550194

平成17年度～平成19年度科学研究費補助金
(基盤研究(C)) 研究成果報告書

平成20年 5月

研究代表者 中谷 久之
北見工業大学工学部准教授

<はしがき>

本報告書は、平成17年~平成19年度の3年間実施した科学研究費補助金（基盤(C)）：「超臨界二酸化炭素溶媒を利用したリサイクルポリプロピレンの高機能化の研究」の成果をまとめたものである。

研究組織

研究代表者：中谷久之（北見工業大学工学部准教授）

交付決定額（配分額）	（金額単位：円）		
	直接経費	間接経費	合計
平成17年度	900,000	0	900,000
平成18年度	1,700,000	0	1,700,000
平成19年度	500,000	150,000	650,000
総計	3,100,000	150,000	3,250,000

研究発表

（1）雑誌論文

- 1) H. Nakatani, S. Suzuki, T. Tanaka and M. Terano, “New kinetic aspects on the mechanism of thermal oxidative degradation of polypropylenes with various tacticities”, *Polymer*, 46(26), pp. 12366-12371(2005)
- 2) H. Nakatani, N. Manabe, Y. Yokota, H. Minami, S. Suzuki, F. Yamaguchi, and M. Terano, “Studies on thermal oxidative degradation of polypropylene-impact copolymer using temperature rising elution fractionation method”, *Polymer International*, 56(9), pp. 1152-1158 (2007)
- 3) H. Nakatani, S. Suzuki, T. Tanaka, and M. Terano, “Effect of unsaturated chain end group on thermal oxidative behavior of polypropylene”, *Polymer International*, 56(9), pp. 1147-1151 (2007)

（2）学会発表

- 1) S. Suzuki, A. K. Hasan, H. Nakatani, B. Liu, and M. Terano “Influence of tacticity distribution on thermal oxidative degradation of polypropylene”, 29C20, The 8th SPSJ International Polymer Conference (IPC2005), 2005, July, Fukuoka
- 2) 鈴木正太郎、中村悠、ATM Kamrul Hasan、劉柏平、寺野稔、中谷久之、“ポリプロピレンの熱酸化劣化反応初期に及ぼす立体規則性分布の影響”、第54回高分子学会年次大会、2005、横浜
- 3) 中谷久之、鈴木正太郎、田中貴雅、寺野稔、“不飽和末端がイソタクチック

ポリプロピレンの熱酸化劣化挙動に与える影響”、第55回高分子学会年次大会、2006、名古屋

4) 中谷久之、Dodik Kurniawan、山口史雄、田中貴雅、寺野稔、“ポリプロピレンの熱酸化劣化における末端不飽和鎖存在の影響”、2006年度高分子の崩壊と安定化研究討論会、2006、東京

5) 中谷久之、谷池俊明、寺野稔、“ポリプロピレンの熱酸化劣化における末端不飽和鎖存在の影響”、第二回ポリオレフィン総合研究会、2007、東京

(3) 図書

無し

研究成果による産業財産権の出願・取得状況

無し

研究成果

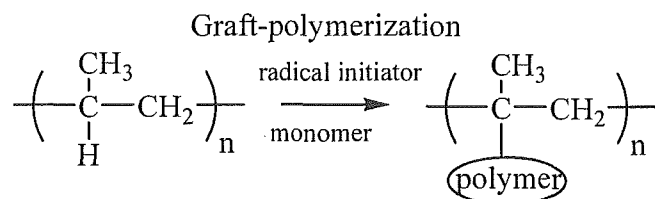
(研究目的)

ポリプロピレン(PP)は成形加工技術の発達とともに材料として需要が拡大しつづけており、その生産量は国内だけでも年間に約260万トン(2002年度経済産業省化学工業統計)に上り全汎用性プラスチック中で最大の生産量を誇っており、さらに近年、有害な元素を含まないPPは、ダイオキシンや環境ホルモンなどの環境汚染の原因となるポリ塩化ビニル(PVC)およびポリカーボネート(PC)などの代替品としての需要も高まっている。このように莫大な量生産されているPPは環境への負荷を考えると当然リサイクルされるべき材料であるが、回収の費用面や劣化による力学性能の低下という問題からほとんど行なわれていないのが現状である。もし、リサイクルしたPPに新たな性能・機能を付加できればPPのリサイクルが進み、環境全体への負荷の大きな軽減に繋がるといえよう。

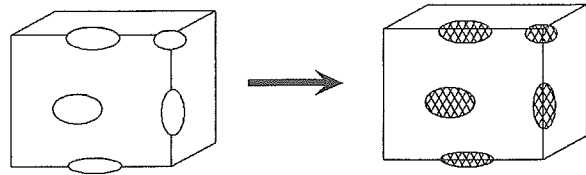
近年、高分子へ超臨界状態のCO₂が溶解すること、および超臨界状態のCO₂へ低分子の物質が溶解することを利用し、超臨界状態のCO₂をキャリアーとして、低分子を高分子に導入する手法が高分子成形加工のさまざまなプロセスで利用され始めている。申請者はリサイクルPPの性能・機能の付加の方法としてこの超臨界状態のCO₂をキャリアーとする方法を使い、超臨界の気体の透過性と液体の溶解性を合わせ持つ性質を利用して重合開始剤(ラジカル開始剤)と重合用モノマーをPP固体中に浸透させ、その後、ラジカル開始剤を利用してPP鎖中の三級炭素にラジカルを発生させてグラフト重合化を行なうことでリサイクルPPを機能化する方法の開発を考えている。この方法の特徴としては、リサイクルPPをその形状を保ったまま再生および高機能化するという点にある。従来のPPのリサイクル化は回収したPPを粉末・ペレット化するなどの加工工程が

必要であり高コスト化の要因となっていたが、本研究は超臨界状態のCO₂の浸透性を利用して内部まで重合開始剤と重合用モノマーを導入するために加工工程なしで形状を保ったまま高機能化ができることからコストの面で大きな利点があると思われる。さらに、劣化によりクラックなどが入り力学物性を低下させたPPに対して空間的に余裕のあるクラック部分で選択的にグラフト重合化して隙間を埋めることで力学物性を再生させるという利点もある。

超臨界状態のCO₂を利用したPPの機能化の研究は澤口らによるPPとポリメタクリル酸メチル(PMMA)のポリマーブレンドの例がある(化学工学会第36



回秋季大会研究発表要旨集 p.468 (2003))。彼らはペレット PP 中で PMMA を合成・ポリマーブレンド化に成功し、ナノサイズで分散した力学的物性の良好なポリマーブレンドを得ることに成功している。また、GA. George らは板状の PP をスチレン溶媒に含浸・膨潤させた後、放射線を照射して PP にポリスチレンがグラフトしたポリマーの合成に成功している (*Polym. Degrad. Stab.*, 72, p.543 (2001))。以上の2つの報告例を参考にすることで本申請研究の遂行を行した。



Reinforce & Modification

PP を含めすべてのポリマーは光・熱などにより分子鎖の切断を起し劣化する。この劣化という現象はラジカルを中心とした化学反応であり、これをうまく制御して利用すれば新しい機能を持つポリマーを創製できると申請者は考えている。しかしながら、ポリマーの劣化に関する研究は世界中で幅広く行なわれているが、それは劣化を抑制しポリマーを安定化させる研究であり、劣化という化学反応を積極的に利用した例は皆無であり、本申請は学術的な面においてポリマーの新しい特性を開拓するものである。ここで申請した研究計画に基づいて研究を遂行させることによって、リサイクルPPの再生や高機能化といった工業的な側面だけでなく、学問的な面からもポリマーの劣化反応を利用して金属や無機材料といった他の材料には無いポリマー材料固有な特性を引き出すことに繋がると考えた。

本研究の目的は、グラフト重合用のモノマーとしては GA. George らの結果を参考にして赤外分光法などで見分けの付き易いスチレンなどを使い、グラフト重合により劣化PPの力学的性質等の改善の可能性について明らかにすることであった。

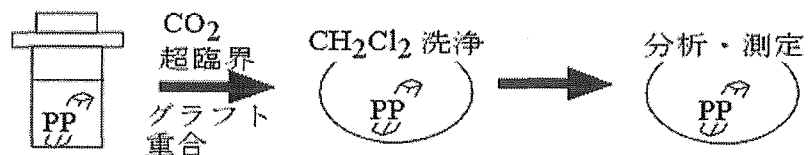
(研究実施計画)

グラフト重合は重合用のモノマーは赤外分光法などで見分けの付きやすいスチレン、ラジカル開始剤として 2,2-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)および *t*-Butyl peroxide(TBP)および市販のポリプロピレン (PP : 重量平均分子量) を使った。

PP ペレットを 8MPa 下、210°C、小型加熱プレス (購入希望品) でプレス成型してフィルム成型品 (厚み約 1mm) 作成し、これを水メタノールならびにヘキサンで、それぞれ 3 時間の間ソックスレー抽出を行い、その後、一晩の間、真空乾燥機で乾燥してグラフト重合用試料として使用する。重合はステンレス製オートクレーブ (容量 100ml、購入希望品) にスチレン/ヘキサン溶液(50v/50v)、PP 試料ならびに AIBN および TBP を窒素雰囲気下で入れ、液体窒素ならびに真空ポンプ (購入希望品) を使い凍結・脱気後、室温で導入可能な限界圧力 (約 7MP) で CO₂ を導入して 50°C まで温度を上げ超臨界状態にして所定の時間保ち、その後 80 および 100°C に温度を上げて所定の時間保ちラジカル重合を開始させてグラフト化を行なった。グラフト重合後、PP 試料が発泡しないように徐々に温度を室温まで下げた後に CO₂ ガスを抜き、メタノール溶液に試料を入れて重合を停止させた。

真空乾燥後のサンプルは、熱ジクロロメタン (CH₂Cl₂) を使い 48 時間の間ソックスレー抽出を行なって未反応のスチレンやグラフト化していないポリスチレンを取り除くことで洗浄とした。

その後、一晩の間、真空乾燥器で乾燥して分析・測定に使用する。分析としては、ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC : 現有) を用いてグラフト化した PP



試料の分子量の測定を行ない、グラフト重合の前後の分子量の増減から反応の進行度を調べ、極端に分子量の低下、すなわちグラフト重合化よりもラジカルによる PP 鎖の切断 (劣化) が優勢の場合は PP の劣化耐性の検討を行なうことを計画した。

(研究実施結果と得られた成果)

1) ポリプロピレンの立体規則性と劣化耐性の解明

リサイクルポリプロピレンとしては、一般的に良く使われているイソタクチックな立体規則性を持つポリプロピレン (iPP) を用い、重合用のモノマーにスチレン、ラジカル開始剤として 2,2-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を使って、オートクレーブ中で超臨界二酸化炭素溶媒、80°Cでラジカル重合を開始させてスチレンのグラフト重合を行なった。その結果、iPP 鎖ではラジカル重合中に劣化(鎖の切断)が激しく進行してしまうということが明らかとなった。そこで、超臨界中でのラジカルによる劣化反応に耐えることのできる PP の探索を試みた。

劣化反応としては、制御が簡単な熱酸化劣化を用いて溶出溶融分別法(TREF)を用いて PP の立体規則性の尺度であるイソタクチック度 (mmmm:メソペンタッド分率) が異なる 52, 76, 87, 91 %の 4 種類の PP を分別により作製し、熱重量測定装置(TGA)を使って各々の PP の劣化開始反応の見かけの活性化エネルギー (ΔE) を求めポリプロピレンの立体規則性と劣化耐性の関係に関する検討を行なった。

その結果、 ΔE (kJ/mol) = $-1.24 \times [\text{mmmm}] + 205 \sim 235$ という、劣化安定性がイソタクチック度に対して負の直線関係にあることが明らかとなった。負の直線関係を示す原因として、イソタクチック度が高い iPP ほど高分子鎖がコンパクトな 3_1 ラセン構造を採るために、劣化反応が分子鎖内で連鎖的に進むためと結論付けた。したがって、 3_1 ラセン構造の量を適度にコントロールすれば、劣化し難い iPP となり、超臨界二酸化炭素溶媒を用いたグラフト重合による高機能化ができる可能性が示唆されたと考えている。以上で得られた結果に関しての詳細は次頁以降に添付した雑誌論文および、学会発表予稿を参照の事。

(雑誌論文)

H. Nakatani, S. Suzuki, T. Tanaka and M. Terano, "New kinetic aspects on the mechanism of thermal oxidative degradation of polypropylenes with various tacticities", *Polymer*, 46(26), pp. 12366-12371(2005)

(学会発表)

- i) S. Suzuki, A. K. Hasan, H. Nakatani, B. Liu, and M. Terano "Influence of tacticity distribution on thermal oxidative degradation of polypropylene", 29C20, The 8th SPSJ International Polymer Conference (IPC2005), 2005, July, Fukuoka
- ii) 鈴木正太郎、中村悠、ATM Kamrul Hasan、劉柏平、寺野稔、中谷久之、"ポリプロピレンの熱酸化劣化反応初期に及ぼす立体規則性分布の影響"、第 54 回

高分子学会年次大会、2005、横浜

(雑誌論文)

H. Nakatani, S. Suzuki, T. Tanaka and M. Terano, “New kinetic aspects on the mechanism of thermal oxidative degradation of polypropylenes with various tacticities”, *Polymer*, 46(26), pp. 12366-12371(2005)