

1-2 ポリオレフィンの非カスケード型循環利用技術 テレケリックスへの変換

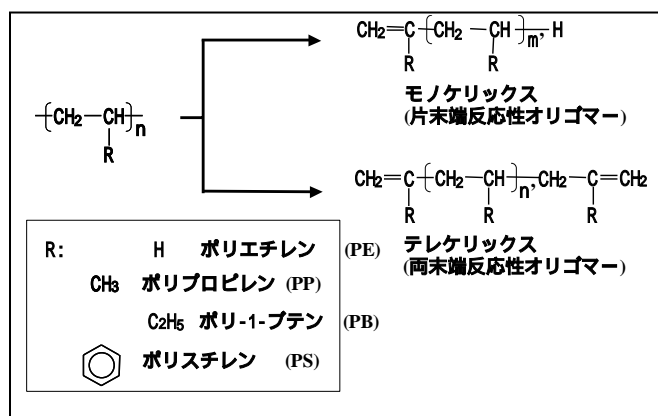
(日大理工) 澤口孝志

高分子の熱分解によって生成した1次揮発生成物の再分解，重合などの2次反応を抑制できる熱分解技術を開発した。この高度制御熱分解技術によって，ポリプロピレンから，両末端に二重結合を持ち，立体規則性を高度に保持したテレケリックスオリゴマーを数平均分子量千～数万のオーダーで選択的に高収率で得ることができる。このオリゴプロピレンは，通常の有機合成や重合で容易に合成できない高付加価値(非カスケード型)の新規高分子原料であり，ケミカルリサイクル可能な高性能高分子の開発などへ応用が期待される。

1. はじめに

持続可能な社会システムの構築に向け，資源循環型高分子材料が注目されており，廃棄プラスチックに対しても，最近，化学原料へのケミカルリサイクル技術の開発が活発になってきた。合成樹脂全体の約70%を占めるポリエチレン(PE)，ポリプロピレン(PP)およびポリスチレン(PS)などの連鎖重合系汎用樹脂は，モノマーを生成する逆反応(解重合)が熱力学的に不利であり，副反応の抑制が困難なことが知られている。一般に，解重合反応は高温側ほど有利であるが，どの樹脂もモノマーへの100%転化は難しくオリゴマーや2次反応生成物が競争的に生成する。

本稿では，主鎖切断型汎用樹脂の典型的ポリオレフィンであるPPを中心に，我々が独自に開発した，1次揮発生成物の2次反応を抑制できる高度制御熱分解技術による，モノマーではなく通常の有機合成や重合では容易に合成できない高付加価値物質：末端反応性オリゴマー(とくにテレケリックス¹⁾)へのケミカルリサイクル技術とそれらのケミカルリサイクル性高分子などへの応用^{2),3)}について紹介する。



2. 両末端反応性オリゴマー(テレケリックス)の生成

我々は，PPの高度制御熱分解で得られる非揮発性オリゴマーの f_{TVD} 値が約1.8となり，80mol%が両末端にビニリデン二重結合(TVD)をもつテレケリックスであることを見いだした¹⁾。熱分解によるテレケリックスオリゴマーの選択的な生成は極めて希であり，同様な結果は，ランダムPP，イソタクチックポリ-1-ブテン，ポリイソブチレン⁴⁾などで得られている。しかし，PE，PSなどは，良く知られているように， f_{T} 値は平均的に1になった。

一般に，非揮発性オリゴマーの末端基は，2級末端マクロラジカル($\text{R}_s \cdot$)の分子間水素引き抜きが起こると，飽和末端(n -アルキル基)を1個持つポリマーと3級鎖上マクロラジカル($\text{Rot} \cdot$)が生成し，この $\text{Rot} \cdot$ の直接 β 切断によってTVDを1個持つポリマーと $\text{R}_s \cdot$ を生成する。ポリマーの低分子量化がこれらの反応だけで生起するならば，非揮発性オリゴマ

E-mail: sawaguti@chem.cst.nihon-u.ac.jp; Tel: 03-3259-0819

の f_{TVD} 値は統計的に1に近づく。しかし、PPの場合、 f_{TVD} の実測値は1.8程度であった。

表1に得られたテレケリックオリゴマーのキャラクタリゼーション²⁾を示す。試料イソタクチックPP(iPP),シンジオタクチックPP(sPP)およびアタクチックPP(aPP)約1gを370°Cで熱分解した結果である。どの場合もオリゴマーの f_{TVD} 値は1.8程度で、数平均分子量(Mn)は千~数万の範囲で調製できる。分子量分布(Mw/Mn)はそれぞれオリジナル試料より遥かに狭くなり、立体規則性(マイクロタクティシティ)はほとんど

そのまま保持している。テレケリックスの生成メカニズム^{1a,c)}およびテレケリックオリゴマーを用いたケミカルリサイクル性ポリオレフィンの合成等^{2,3)}については当日紹介する。

表1 テレケリックオリゴプロピレンの分子特性

数平均分子量 (M_n)	$10^3 \sim 数10^4$
分子量分布 (M_w/M_n)	2 以下
末端ビニリデン官能度 (f_{TVD})	1.8 程度
原料PPの初期分子量とともに増加：	最大値 1.87
テレケリックス (TVD 2個) :	88 mol%
モノケリックス (TVD 1個) :	11 mol%
両末端飽和のオリゴマー (TVD 0個) :	1 mol%
立体規則性	オリジナルPPのマイクロタクティシティを高度に保持

3. おわりに

我々が独自に開発した、高度制御熱分解技術によって簡便且つ高効率的に合成されたテレケリックスは、通常の有機合成や重合では容易に合成できない高付加価値高分子原料であり、新規ブロック共重合体の合成に有用であることが明らかとなった。立体規則性の異なるPPブロック鎖をベースとしたケミカルリサイクル可能な接着性ポリオレフィン弾性体など、新機能・高性能ポリオレフィンへの発展に期待したい。

廃棄汎用プラスチックの処理技術は、'70年頃開発された、油化、ガス化、モノマー化がケミカルリサイクル技術として再検討されているが、どの場合も採算性が低く産業として成り立ちにくいのが現状である。新素材開発に繋がる高付加価値物質を生み出す高採算性ケミカルリサイクル技術の発展が強く望まれる。

4. 引用文献

- 1) (a) T. Sawaguchi, T. Ikemura, M. Seno, *Macromolecules*, **28**, 7978(1995); (b) T. Sawaguchi, M. Seno, *Polym. J.*, **28**, 817(1996); (c) T. Sawaguchi, H. Saito, S. Yano, M. Seno, *Polym. Deg. Stab.*, **72**, 383(2001).
- 2) (a) 澤口孝志, 高分子, **45(9)**, 671(1996); (b) 澤口孝志, 機能材料, **17(10)**, 5(1997); (c) T. Sawaguchi, S. Yano, M. Seno, *Recent Res. Devel. in Macromol. Res.*, **3**, 385(1998); (d) T. Sawaguchi, Y. Suzuki, A. Sakaki, H. Saito, S. Yano, M. Seno, *Polym. Int.*, **49**, 921(2000); (e) 澤口孝志, マテリアル学会誌, **14(2)**, 63(2002); (f) 澤口孝志(角岡正弘,白井正充編), 高分子の架橋と分解 - 環境保全を目指して -, (分担執筆: 9章3節), p.269-279, シーエムシー出版, 2004.
- 3) (a) T. Sawaguchi, M. Seno, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **34**, 3625(1998); (b) T. Sawaguchi, T. Hagiwara, S. Yano, M. Seno, *1st INTERNATIONAL CONFERENCE ON POLYMER MoDIFICATION, DeGRADATION and StABLIZATION(MoDeSt 2000)*, Proceedings MoDeSt 2000, 2/W/14(Sep. 3-7, 2000)(PALERMO, ITALY); (c) 澤口孝志, 国際出願公開番号 WO 2002/42340 A1, 国際出願公開番号 WO 2003-082957; (d) T. Sawaguchi, M. Kikuchi, T. Hagiwara, S. Yano, *IUPAC Polymer Conference on the Mission and Challenges of Polymer Science and Technology (IUPAC-PC2002) PREPRINTS*, 643-644(2002)(Dec.2-5, 2002)(Kyoto, Japan); (e) T. Hagiwara, H. Saitoh, A. Tobe, D. Sasaki, S. Yano, T. Sawaguchi, *Macromolecules*, **38(25)**, 10373(2005); (f) T. Hagiwara, S. Matsumaru, Y. Okada, D. Sasaki, S. Yano, T. Sawaguchi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **44**, 3407(2006).
- 4) T. Sawaguchi, M. Seno, *Polymer*, **37**, 3697(1996).