

## ポリプロピレン-ポリスチレントリブロック共重合体の結晶構造解析

## Crystal Structural Analysis of Polypropylene-Polystyrene Triblock Copolymer

○志村貴文 (日大院理工) 佐々木大輔(三栄興業) 星徹 萩原俊紀 澤口孝志 (日大理工)

Takafumi Shimura(Graduate School on Science and Technology, Nihon Univ.)Daisuke Sasaki(San-ei Kogyo,Corp.)

Toru Hoshi, Toshiki Hagiwara, Takashi Sawaguchi of Science and Technology, Nihon Univ.)

Polypropylene(iPP) as a crystalline polymer and polystyrene(PS) as an amorphous polymer are commodity plastics and superior in cost performance. We reported that telechelic polypropylene could be effectively prepared by controlled thermal degradation of iPP. We try to synthesize the triblock copolymer(iPP-PS) which consists of crystalline block chain and amorphous block chain by atom transfer radical polymerization of styrene using iPP macroinitiator. Thus iPP-PS formed lamellar stacking structure and oriented crystal by the melting at 200°C for 5min and pressing under 40MPa for 2min and was transparent. iPP-PS was expected as a new transparent material.

*Key Words:* Polypropylene, Polystyrene, Triblock Copolymer, Oriented Crystal, Microphase Separation

## 1. 緒言

プラスチックは枯渇資源である原油から生産されるため、廃プラスチックのリサイクル技術や再生可能なバイオマス資源の利用技術の開発が注目されている。特に、バイオポリエチレンやバイオポリプロピレンの実用化は衝撃的なトピックスである。

国内の廃プラスチックリサイクルはサーマルリサイクルが主流であるが、二酸化炭素排出という面で地球環境に負荷を与えている。それに対し、マテリアルリサイクルは再資源化として有効であるが、品質や用途などに一定の限界がある。そこで、資源循環の観点からもプラスチックをモノマーやオリゴマー、燃料油に還元するケミカルリサイクルが注目されている。特に、逐次重合系ポリマーであるポリカーボネートやポリエチレンテレフタレートなどはモノマーに戻すケミカルリサイクル技術がすでに確立されており実用化されている。しかし、連鎖重合系ポリマーであるポリプロピレン(PP)やポリエチレンなどはモノマーへの変換が難しいことから新たなケミカルリサイクル技術の開発が期待されている。

PP は、結晶性で低比重かつ低コストであり、耐熱性、成型加工性や耐薬品性に優れているため、大量生産され汎用プラスチックとしてあらゆる分野で使用されている。一方、ポリスチレン(PS)は、非晶性で高い透明性及び硬度を有しており非常に幅広い分野で使用されている。家電製品のリサイクルにおいて、これらのプラスチックは純度の高い状態で回収されており、ケミカルリサイクル原料として利用可能であると考えられる。そこで、これらの全く性質の異なる汎用プラスチックを共重合させることで新規機能性材料の創出が可能であると考えた。

共重合により得られた結晶性-非晶性ブロック共重合体は、ブロック鎖の分子構造や組成により様々な高次構造を形成することが知られている。しかし、インタクチックポリプロピレン(iPP)ブロック共重合体は構造制御が難しいことからほとんど研究例がない。

我々は、iPP の制御熱分解によって両末端にビニリデン二重結合を有する末端反応性iPP(iPP-TVD)を選択的に合成できる技術を開発した。また、末端二重結合の官能基変換及び共重合体について報告してきた(Fig.1)。我々は、この技術を基盤とした廃 PP の新しいケミカルリサイクルの方法の確立を目指している。本研究では、iPP をマクロ開始剤としたスチレンの原子移動ラジカル重合(ATRP)により

iPP-PS トリブロック共重合体を合成し、熱物性を評価し結晶構造解析を行った。

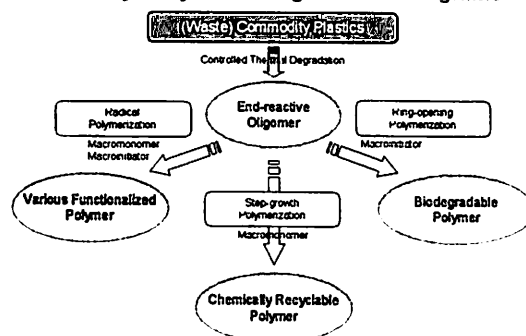
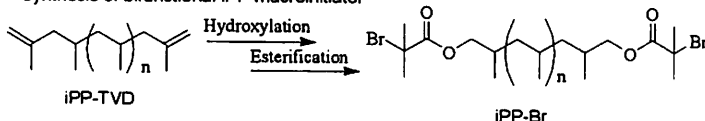
Advanced Recycling of Polymer Material  
~Novel Polymer Synthesis using End-reactive Oligomers~

Fig.1 Novel polymer synthesis using end-reactive polymer for advanced recycling material.

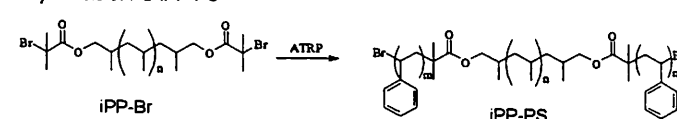
## 2. 実験

iPP の制御熱分解によって得られた iPP-TVD (Mn=14000, Mw/Mn=1.8)をヒドロホウ素化に続く酸化反応により両末端ヒドロキシル化ポリプロピレン(iPP-OH)を得た。得られた iPP-OH は臭素基をもつエステル基の導入によって、両末端臭素基ポリプロピレン(iPP-Br)を合成した。iPP-Br をマクロ開始剤としたスチレンの仕込み量を変えた ATRP により PS 鎖の異なる様々な分子量の iPP-PS を合成した。また、得られた iPP-PS の熱物性は DSC 及び TG で評価し、構造解析は WAXD、SAXS 及び SPM を用いて行った。

## Synthesis of bifunctional iPP macroinitiator



## Synthesis of PS-iPP-PS



Scheme Preparation of iPP-PS

### 3. 結果・考察

#### 3.1 官能基変換及び共重合体の合成

iPP-TVD のヒドロキシル化及び臭素化はほぼ定量的に進行した。また、Fig.2 に iPP-Br を開始剤とし仕込み量を変化させたスチレンのリビング重合により得られた iPP-PS の GPC 曲線を示す。PS 鎖の鎖長の高分子量化とともにピークトップが高分子量側にシフトし、ポラリティーがプラスに変化した。この結果は、共重合体化が進行し iPP-PS が高分子量化したことを示している。

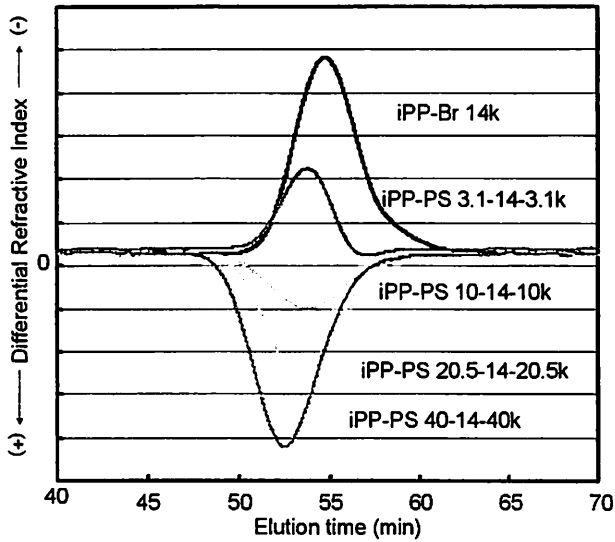


Fig. 2 GPC curves of iPP-Br and iPP-PS

#### 3.2 共重合体の熱的性質

Fig. 3 に PS, iPP-PS, iPP-Br 及び iPP と PS を 70/30 でブレンドした粉末の TGA 及び DTG 曲線を示す。TGA 曲線より iPP-PS 共重合体及び iPP/PS ブレンド粉末では共に PS と iPP 単独の間に重量減少曲線が現れ、両者に大きな差が見られなかった。しかし、DTG 曲線では、iPP/PS ブレンドはマクロ相分離しているため、PS ドメインで発生した PS マクロラジカルが iPP ドメインに連鎖移動しにくくなり高温側側にショルダーピークが出現した。一方、iPP-PS トリブロック共重合体ではマイクロ相分離によって iPP ドメインと PS ドメインの接触する表面積が広がるため、PS ドメインで発生したマクロラジカルが iPP 鎖に連鎖移動し DTG 曲線は単峰性を示した

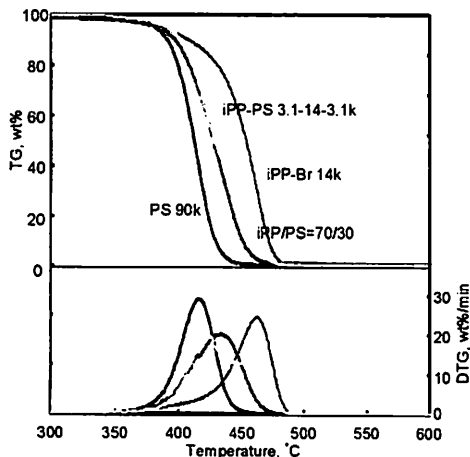


Fig. 3 TG and DTG curves of iPP-Br, PS, PS-iPP-PS and iPP/PS blend.

#### 3.3 共重合体の結晶構造

Fig. 4 に iPP-Br の粉末及び PS 鎖の分子量の異なる iPP-PS 共重合体粉末を 200°C で溶解させた後、ヒートプレスにより圧縮成形したフィルムの WAXD パターンを示す。

iPP-Br 粉末では典型的な iPP の  $\alpha$  晶に由来するピークが確認された。iPP-PS フィルムでは非晶の PS 鎖が高分子量化することにより、冷却時に先ず PS ドメインがガラス化するため、iPP の結晶化が抑制され、ついにはピークが消失したと考えられる。iPP-PS(10-14-10K) の場合では iPP の (110) 面のピークが強く出現し iPP の 20° 付近のピークが消失した。これは、iPP を温度をかけながら引っ張り配向させたピークと一致し、プレスにより iPP の結晶が配向していたことを示唆している。

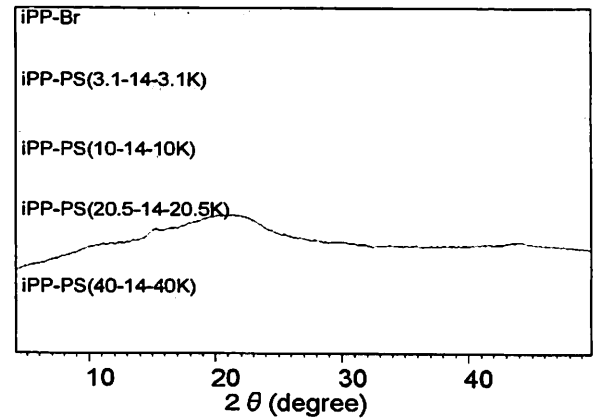


Fig. 4 WAXD patterns of iPP-Br and iPP-PS

Fig.5 に iPP-PS の結晶化のモデルを示す。iPP-PS を溶解後、ヒートプレスの圧縮力により配向しながら PS 鎖と PP 鎖がラメラ相分離する。iPP-PS はヒートプレスのプレート平面全体に伸長し、iPP の結晶格子の b 軸となる。これにより、iPP 鎖の結晶が配向したと考えた。

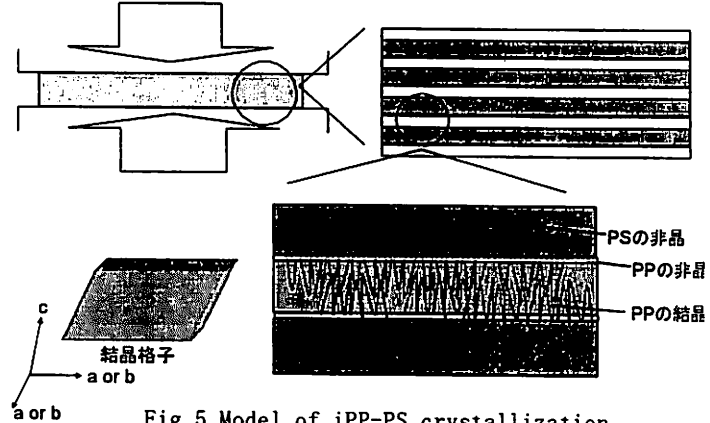


Fig. 5 Model of iPP-PS crystallization

#### 4. 結言

iPP を制御熱分解することで得られた iPP-TVD の官能基変換により iPP-Br を得た。また、GPC 曲線より iPP-Br をマクロ開始剤としたスチレンの ATRP の進行を確認した。iPP-PS は DTG 曲線によりマイクロ相分離していると考えられる。

WAXD パターンより、iPP-PS の溶解状態からヒートプレスによる圧縮成形フィルムは iPP の結晶が配向した。

配向結晶した iPP-PS フィルムは、廃プラスチックの高付加価値リサイクル材料だけでなく、新規透明フィルム材料としても期待できる。