

ポリプロピレン-ステレオコンプレックスポリ乳酸トリブロック共重合体の特性
 Characterization of Polypropylene-(Stereocomplex Poly lactide) Triblock Copolymer

○正 佐々木大輔 鈴木義弘 (三栄興業) 星徹 萩原俊紀 澤口孝志 (日大理工)

Daisuke Sasaki, Yoshihiro Suzuki(San-ei Kogyo, Corp.)

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

iPP-scPLA triblock copolymer was prepared by mixing iPP-PLLA and iPP-PDLA. iPP-PLLA and iPP-PDLA were prepared by ring-opening polymerization of L-lactide and D-lactide using iPP-OH macroinitiator. iPP-OH was prepared by hydroxylation of iPP-TVD obtained by controlled thermal degradation of commercial iPP. The melting points of PLA block chain in iPP-PLLA and iPP-PDLA respectively appeared at 170°C(PLLA crystal) and 160°C(PDLA crystal) in addition to melting point(158°C) of iPP block chain. On the other hand, the melting points of iPP-scPLA appeared at 160°C(iPP block chain) and 220°C(scPLA block chain). Although, the WAXD patterns of iPP-PLLA and iPP-PDLA originated from both iPP crystal and PLLA or PDLA crystals, in the melting point of iPP-scPLA, not only disappeared on the PLLA and PDLA block chains, but also the melting point of the composition scPLA block chain newly appeared. iPP-scPLA was expected as novel polymer material including bio-based material.

Key Words: Polypropylene, Poly(L-lactide), Stereocomplex, Triblock Copolymer, Telechelics

1. 緒言

近年、地球環境問題や石油資源枯渇問題を背景に、プラスチックの再資源化や原料の植物資源への転換が盛んに検討されている。特にポリ乳酸(PLA)は植物を原料として工業生産されているバイオプラスチックである。硬くて脆いという欠点を改善するために、様々な方法が検討されている。ポリカーボネートやポリプロピレンとのポリマーブレンドや、様々なポリマーとの共重合化などによる特性改善が行われている。さらに、ポリ(L-乳酸)(PLLA)とポリ(D-乳酸)(PDLA)から形成されるステレオコンプレックスポリ乳酸(scPLA)は融点が 50°C程度向上することが知られている。このような状況下で scPLA の機能化が求められているが、scPLA を含む共重合体に関する報告は少ない。

一方、バイオエタノールやバイオプロパノールを原料としたバイオポリエチレンやバイオポリプロピレンなど、プラスチックの原料においてもグリーン化が盛んに検討されている。今後、これらの汎用プラスチックの更なる機能化やリサイクルに関する技術開発が望まれる。

我々はポリプロピレンの熱分解反応を精密に制御することで両末端に二重結合を有するテレケリックポリプロピレン(iPP-TVD)を選択的に得ることの出来る精密熱分解技術を独自に開発した(Fig.1)[1]。この技術は一次分解生成物を迅速に分解系外へ排出することにより、副生成物の生成を抑制できることが特徴である。特に iPP-TVD は他の方法

では容易に合成できない高付加価値原料である。得られる iPP-TVD の特徴として、Mn が 10³ から 10⁴ の範囲で調整することができ、Mw/Mn は 2 以下であり、一分子あたりの末端二重結合の平均数(f_{TVD})は 1.8 程度である。他にも、ポリエチレン、ポリスチレンなど多くの汎用プラスチックへの応用についても報告してきた。

さらに、末端二重結合の官能基変換及び共重合体合成について報告してきた(Fig.1)[2],[3]。例えば、ヒドロキシル化 iPP と末端にコハク酸環を導入した iPP により iPP ブロック間をエステル結合で繋ぐことで、加水分解-再重合が可能でケミカルリサイクル性ポリオレフィン合成した。また、ヒドロキシル化後にエステル化により様々な機能性官能基の導入が可能であり、リビングラジカル重合可能な重合開始点である臭素基も容易に導入できる。

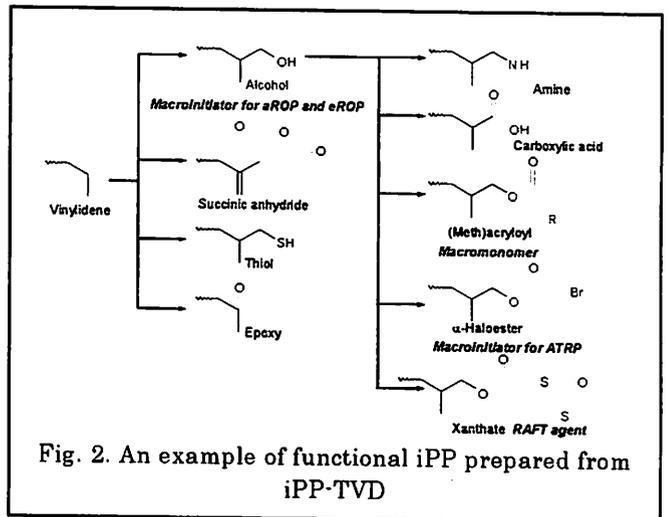


Fig. 2. An example of functional iPP prepared from iPP-TVD

本研究では、iPP-TVD の両末端二重結合をヒドロキシル化した iPP-OH をマクロ開始剤として L-ラクチドまたは D-ラクチドのリビングアニオン開環重合による iPP-PLLA 及び iPP-PDLA トリブロック共重合体の合成及び PLA ブロックのステレオコンプレックス化(iPP-scPLA)とその物性について報告する。

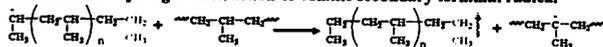
Molecular characteristics of telechelics

Raw Materials: Polypropylene, Propylene copolymers, Poly(1-butene)
 Mn: 10³ - 10⁴
 Mw/Mn: < 2
 f_{TVD} : ca. 1.8
 (Telechelics: Monochelics: Paraffine=81:18:1 mol%)
 Microtacticity of original PP is highly maintained.

Mechanism of thermal degradation for Telechelic Polypropylene

Because SH is rapidly removed from the molten polymer phase, the value of f_i should approach 2 by repeating these reaction steps.

Intermolecular hydrogen abstraction of volatile secondary terminal radical



Successive β scission

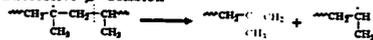


Fig. 1. The feature of controlled thermal degradation of iPP.

2. 実験

2.1 iPPの精密熱分解

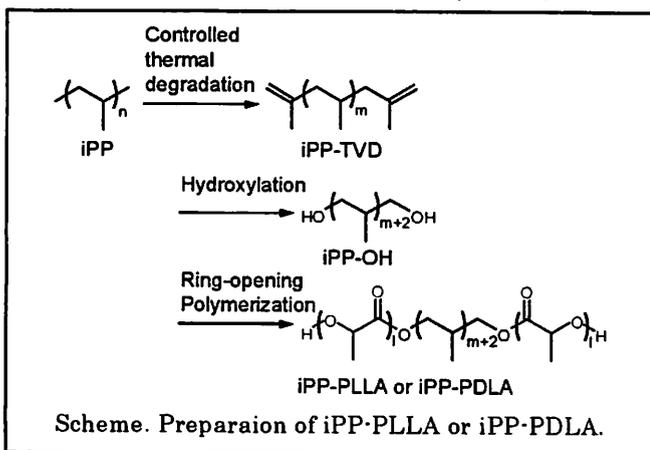
市販 iPP($M_n=1.0 \times 10^5$)を回分式精密熱分解装置にて減圧下で熱分解し、両末端に二重結合を有する iPP-TVDを得た。分子量は分解温度または分解時間によって自由に調整できる。ここでは、 $M_n=1000$ 及び14000の iPP-TVDを用いた。

2.2 iPP-OHの合成

両末端ヒドロキシル化ポリプロピレン(iPP-OH)は iPP-TVDの末端二重結合のヒドロホウ素化と続く酸化反応により合成した。

2.3 ラクチドの開環重合

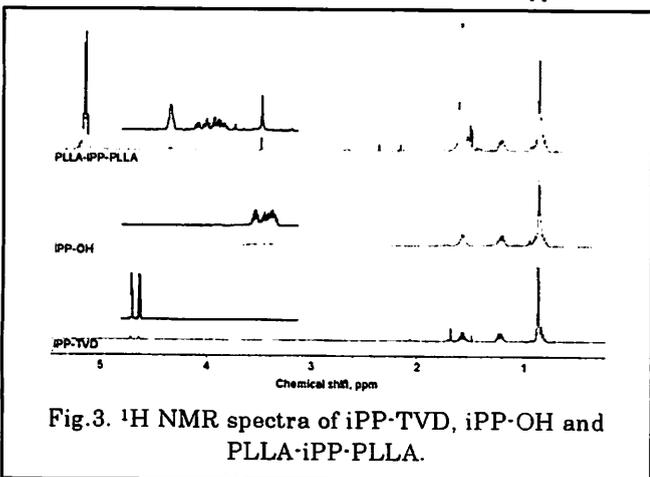
iPP-PLLA及びiPP-PDLAはマクロ開始剤 iPP-OHと触媒 $AlEt_3$ を用いたラクチドのリビングアニオン開環重合によりそれぞれ合成した。DSC及びWAXD測定に用いた共重合体の分子量特性はそれぞれ iPP-PLLAにおいては16000-14000-16000(PLLA-iPP-PLLA)及び iPP-PDLAにおいては15000-14000-15000(PDLA-iPP-PDLA)である。



3. 結果及び考察

3.1 官能基変換及び共重合体合成

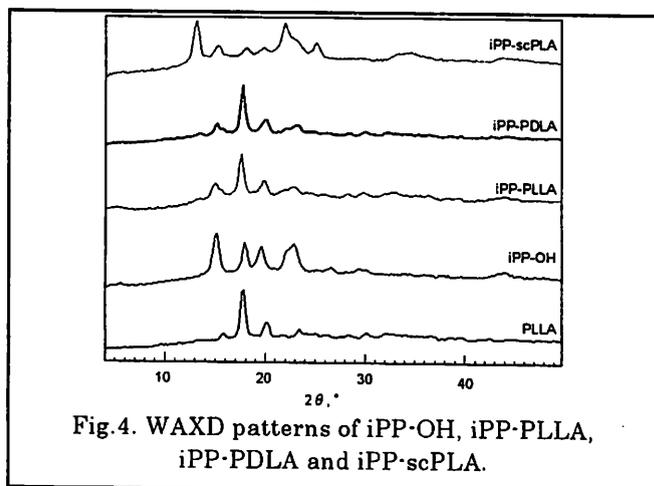
iPPの精密熱分解により得られた iPP-TVDの分子量はGPCにより測定し、一分子当たりの末端二重結合の平均数は ^{13}C NMRより求めた。まず、 $M_n=1000$ の iPP-TVDを用いた官能基変換及び共重合体合成における構造解析について説明する。Fig.3に iPP-TVD、iPP-OH及び iPP-PLLAの 1H NMRスペクトルを示す。iPP-TVDにおいて、0.85、1.20及び1.57ppm付近のシグナルは iPP主鎖に由来する。末端ビニリデン二重結合に由来するシグナルは4.65及び4.72ppmに検出された。iPP-OHでは、末端二重結合に由来するシグナルは消失し、新たに末端ヒドロキシル基隣接メチレンプロトンに由来するシグナルが、3.3から3.6ppmにかけ



て多重ピークとして出現した。iPP-PLLAでは、iPP-OHの末端ヒドロキシル基が重合開始サイトとなるため、末端ヒドロキシル基隣接メチレンプロトンは3.8~4.1ppm付近へとアシフトした。また、PLLA鎖に由来するシグナルが1.6及び5.1ppmに検出された。加えて、ポリ乳酸末端のヒドロキシル基に隣接するメチンプロトンが4.35ppmに出現した。これらのことは、iPP-OHの全てのヒドロキシル基が重合の開始サイトとなり、iPP-PLLAの停止末端はヒドロキシル基であることを示している。

3.2 共重合体の結晶構造

ここでは、 $M_n=14000$ の iPP-OHを用いた結果について説明する。Fig.4に PLLA、iPP-OH、iPP-PLLA、iPP-PDLA及び iPP-scPLAのWAXDパターンを示す。試料はそれぞれの熱キシレン5wt%溶液を90°Cでキャストして得た。iPP-OH及びPLLAにおけるWAXDパターンはそれぞれ典型的なホモ結晶を示している。iPP-PLLA及びiPP-PDLAでは、iPP及びPLLAに由来するピークがそれぞれ検出された。iPP-scPLAでは、PLLA及びPDLA鎖に由来するホモ結晶のピークは観測されず、iPPとscPLAに由来する結晶ピークがそれぞれ観測された。DSC曲線においてそれぞれが結晶化していること、及びホモ結晶を含まないscPLAが形成されたことが示された。



4. 結論

市販 iPPの精密熱分解により得られた iPP-TVDを原料とし、iPP-OHをマクロ開始剤としたラクチドの開環重合により、iPP-PLLA及びiPP-PDLAをそれぞれ合成した。ステレオコンプレックスは iPP-PLLA及びiPP-PDLAの等量を溶媒キャストすることにより調製し、ステレオコンプレックス化はWAXD及びDSCから確認した。本研究で得られた iPP-scPLAは植物原料を含む高分子材料としてだけでなく、iPPやPLA、scPLAの改質のための添加剤としても期待できる。

5. 引用文献

- [1] Takashi Sawaguchi, Tasashi Ikemura, Manabu Seno, *Macromolecules*, 28, 7973-7978(1995)
- [2] Toshiki Hagiwara, Hiroyuki Saitoh, Atsushi Tobe, Daisuke Sasaki, Shoichiro Yano, Takashi Sawaguchi, *Macromolecules*, 38, 10373-10378(2005)
- [3] Daisuke Sasaki, Yoshihiro Suzuki, Toshiki Hagiwara, Shoichiro Yano, Takashi Sawaguchi, *Polymer*, 49, 4094-4100(2008)