オレフィン系ハイブリッドポリマーの創出と展開

汎用樹脂であるポリオレフィンの高付加価値化を目指して、ポリオレフィンと極性ポリマーを化学結合でつなげたオレフィン系ハイブリッドポリマーを創出した。本材料は従来の混合材料にはない種々の新しい性質を有している。ハイブリッドポリマーの合成法から物性、および新しい用途展開について紹介した。

齋藤純治*・柏 典夫**

Creation and Development of Novel Olefinic Hybrid Polymer

Junji SAITO* and Norio KASHIWA**

Research Center, Mitsui Chemicals Inc.

E-mail: Junji.Saito@mitsui-chem.co.jp*

Abstract: Polyolefins are today considered to be indispensable materials. To broaden their applications even further, a lot of effort has been made to create new olefinic hybrid polymers, polyolefin/inorganic materials, and polyolefin/organic materials, etc. Recently, our research group successively produced polyolefin/polar polymer hybrid polymers by using controlled radical polymerization with PO macroinitiator method. In this paper, we will introduce and discuss the properties and applications of hybrid polymers by polyolefin macroinitiator method.

Keywords: Polyolefin/Polar Polymer/Hybrid Polymer/PO Macroinitiator/Controlled Radical Polymerization

1. はじめに

エチレン、プロピレンに代表されるオレフィンから製造されるポリオレフィンは、優れた機械強度・成型加工性・化学的安定性を有する材料として、自動車部品、産業資材、生活資材などの幅広い分野で用いられている。ポリオレフィンの中で高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ポリプロピレンは5大汎用樹脂のうちの三つを占め、世界の熱可塑性樹脂の2/3にあたる年間1億トン以上が生産されている。また、今なおポリオレフィンに関する製造（触媒、プロセス）技術、成型加工技術などの分野の研究開発が数多く行われている。その中で、ポリオレフィンと異種の成分からなる複合材料は多くの関心が寄せられ、ポリオレフィンとタルク、シリカ、クレイなどの無機材料、炭素繊維、カーボンナノチューブなどの有機材料からなる材料の研究開発が知られている^{1)~4)}。これらの複合材料は、いかに異種成分をポリオレフィン中に微分散化させ、それによって新しい性質を発現させるかが開発の焦点となっている。本稿では、ポリオレフィンと極性ポリマーを化学結

合でつないだ複合材料であるオレフィン系ハイブリッドポリマーの合成法、構造・物性の特徴および新材料としての展開の可能性について述べる。

2. オレフィン系ハイブリッドポリマーの合成法

炭化水素化合物であるポリオレフィンは、他の基質と相互作用する部分をもたないため、物理的にポリオレフィンと極性ポリマーを混合しただけでは、均一に微分散化させることが困難である。そこでポリオレフィンと極性ポリマーが化学結合でつながったオレフィン系ハイブリッドポリマーを設計した。オレフィン系ハイブリッドポリマーを合成するためには、ポリオレフィン中に官能基を導入し、つづいて極性ポリマー部分を合成する方法が有効である。

官能基含有ポリオレフィンは、遷移金属錯体触媒によるオレフィンと極性モノマーの共重合、重合系への連鎖移動剤添加、ポリオレフィン骨格に直接化学反応で官能基を導入する方法などで合成することができる^{5)~8)}。

オレフィン系ハイブリッドポリマー合成法として、(1)

* (左)

三井化学(株)研究本部特別研究室 (299-0265 袖ヶ浦市長浦 580-32)。1990年 大阪大学大学院理学研究科博士前期課程修了。専門は高分子化学、触媒科学。

** (右)

同上・室長、シニアリサーチフェロー、工学博士。1966年 大阪大学工学部工学研究科修了。専門は触媒科学、高分子化学。

図1 オレフィン系ハイブリッドポリマーの合成法

官能基含有ポリオレフィンの官能基を開始点として極性モノマーの制御ラジカル重合, またはアニオン重合を行うPOマクロイニシエーター法, (2) 重合性の官能基を導入したポリオレフィンと極性モノマーとの共重合を行うPOマクロモノマー法, (3) 官能基含有ポリオレフィンと極性ポリマーをカップリング反応で結合させるリアクティブPO法などが考えられる。原料の官能基含有ポリオレフィンの構造・組成, および合成法の選択により, ブロック型, グラフト型, 星型の一次構造を有するオレフィン系ハイブリッドポリマーを合成することができる^{9)~17)} (図1)。

3. POマクロイニシエーター法による合成

官能基含有ポリオレフィンとして, 水酸基含有ポリエチレン, ポリプロピレンを用いる方法が有用である。エチレンまたはプロピレンと有機アルミニウムにより水酸基を保護した水酸基含有オレフィンを遷移金属触媒 (メタロセン触媒) によって共重合した後, 加水分解することで片末端のみに水酸基を導入したポリエチレン (PE-*t*-OH), ポリマー鎖中に水酸基含有アルキル基がグラフトされたポリプロピレン (PP-*g*-OH) が合成できる^{8), 9), 13), 18)}。本手法では, 共重合条件 (触媒, モノマー種, モノマー濃度など) の選択によりポリオレフィン部分の組成, 分子量, および水酸基導入位置などの精密設計が可能である。つづいて生成したPE-*t*-OH, PP-*g*-OHの水酸基を2-ブロモイソ酪酸ブロミドと反応させることで, リビングラジカル重合^{19)~21)}の開始点となる官能基含有ポリエチレン (PE-*t*-Br), ポリプロピレン (PP-*g*-Br) が合成できる。このようにして合成したPE-*t*-Br, PP-*g*-BrをPOマクロイニシエーターとして用いる。極性モノマーのメチルメタクリレート (MMA) をCuBr/PMDETA (*N,N,N',N'',N'''*-ペンタメチルジエチレントリアミン) 触媒存在下で重合することにより, PE-*b*-PMMA, PP-*g*-PMMAが生成する (図2)。重合可能な極性モノマーとして, アクリレート, メタクリレート, アクリロニトリル, アクリルアミド, スチレンなどが選択可能であり, これらのモノマーを組成として含むハイブリッドポ

図2 POマクロイニシエーター法によるハイブリッドポリマー合成

図3 PE-*b*-PMMAの相分離構造 (TEM画像)

リマーが合成できる。本方法は, ポリオレフィン部分, 極性ポリマー部分の双方の構造の精密制御が可能であること, 極性ポリマーのホモポリマーの副生量が非常に少ないことから, 分子設計どおりの合成が容易である。したがって, ハイブリッドポリマーの構造と物性の相関関係を調べるのに最適な方法である。一方, より簡便に合成できるPOマクロイニシエーターとして, 製品のポリプロピレンをNBSなどの臭素化試薬で処理した臭素化ポリプロピレンを用いることもできる。本方法では, ポリオレフィン部分の構造選択の幅は狭いものの, 製品ポリオレフィンを原料として用いることができるためコスト面で有利な方法である (図2)。

4. オレフィン系ハイブリッドポリマーの特徴

溶解性のないポリオレフィンと極性ポリマーを化学結合でつないだオレフィン系ハイブリッドポリマーは, 両成分がナノメートルスケールで微分散化した構造を示す。ポリエチレンとPMMAの混合物とPE-*b*-PMMAの相構造のTEM画像を図3に示す⁹⁾。

ポリエチレンとPMMAの混合物は, 明らかに両成分が分離して混じり合わないが, PE-*b*-PMMAではポリエチレン成分とPMMA成分が100ナノメートル以下で微分散化している。また, PMMA成分比が低い場合はポリエチレンマトリックス中にPMMA成分が分散し, PMMA成分比が高くなるとPMMAマトリックス中にポリエチレン成分が分散する。この例から, オレフィン系ハイブリッドポリマーの相構造は, ポリオレフィン成分と極性ポリマー成分の量比によって変わることがわかる。

図4 PP-g-PMMA, PP-g-PnBuA の機械物性

図5 PP-g-P(PEGMA) シートの水接触角

オレフィン系ハイブリッドポリマーの機械物性変化を調べた結果を図4に示す¹⁸⁾。ポリプロピレンに極性ポリマー成分としてPMMA, PnBuA (ポリ-*n*-ブチルアクリレート) をグラフトさせたPP-g-PMMA, PP-g-PnBuAの極性ポリマー含量と物性の関係をプロットした結果、硬質成分であるPMMA成分量を増加させていくと曲げ強度(FS)がそれに伴って向上(54.3→68.8 MPa)する。ポリプロピレンとPMMAの単なる混合物では逆にFSは下がることから、ハイブリッド化がFS向上につながっている。

一方、軟質成分であるPnBuA成分量を35 wt%まで増加させていくと、FSは低下するものの、Izod衝撃強度が大幅に向上する(20.5→353.7 J/m)。これらの結果は、極性ポリマー成分がポリプロピレンのマトリックス中に微分散した相構造に由来したものと考えられる。オレフィン系ハイブリッドポリマーは、極性ポリマー成分を選択してポリオレフィン部分とハイブリッド化することで、ポリオレフィンの機械物性を向上させることが可能である。

また、ポリオレフィンに親水性を付与することも可能である。高親水性モノマーであるPEGMA (ポリエチレングリコールメタクリレート) をポリプロピレンにグラフトさせたPP-g-P(PEGMA)を合成し、そのシート成型物表面の水接触角を測定するとP(PEGMA)含量が増加するに従って値が小さくなり、親水性が付与されていることがわかる(図5)。

P(PEGMA)成分が48 wt%のときの相構造を観察すると、ポリプロピレン成分とP(PEGMA)成分が連続相を形成しており、このような相構造が親水性向上につながることを示唆される。

図6 PP/PMMA アロイ, PLA/EBR アロイの相構造 (TEM 画像)

図7 PP シート vs. 表面 PMCC 修飾 PP シート

5. 新材料としての展開

5.1 相溶化剤

オレフィン系ハイブリッドポリマーの有望な用途の一つとして、ポリオレフィンと極性ポリマーのアロイ用相溶化剤が考えられる。ハイブリッドポリマーが、アロイ化時に生成するポリオレフィン成分相と極性ポリマー成分相の界面に存在することで、両成分を微分散化させる効果が期待できるからである。ポリプロピレンとPMMAの混合ポリマー(重量比=60/40 wt%)に相溶化剤としてPMMA含量40 wt%のPP-g-PMMAを5 wt%添加すると、ポリプロピレンマトリックス中でPMMA成分が微分散化し、その結果、曲げ弾性率(FM: 1801→2200 MPa)、曲げ強度(FS: 35.3→61.4 MPa)がともに向上する。また、ポリ乳酸(PLA)とEBR (エチレン/ブテン共重合体)の混合物に対し5%のPE-*b*-PMMA (PMMA含量75 wt%)を相溶化剤として添加すると、ポリ乳酸マトリックス中のEBR成分が微分散化し、その結果Izod衝撃強度が大幅に向上(72→378 J/m)する(図6)。

このように、ポリオレフィン成分と極性ポリマー成分に相溶化剤としてオレフィン系ハイブリッドポリマーを添加することで、物性の向上が可能である。今後、用途に合わせてポリオレフィン、極性ポリマー、相溶化剤としてのハイブリッドポリマーを精密設計することにより、新しいアロイ材料の開発が期待できる。

5.2 ポリオレフィン表面修飾

ハイブリッドポリマー合成技術をポリオレフィンの表面修飾に適用することで、表面に極性ポリマー層を有するポ

リオレフィン合成することができる。PP マクロイニシエーターである PP-g-Br をシート成型し、その表面で 4 級アンモニウム塩を分子内に有するメタクリルコリンクロリド (MCC) のリビングラジカル重合を行うと、50~60 nm のポリメタコリンクロリド (PMCC) 層を表面層に有するシートが合成できる。生成したシートは、重合前のシートと比較して表面での水接触角が大幅に低下 ($94^{\circ} \rightarrow 11^{\circ}$) し、高い親水性を有している (図 7)。また、ハイブリッド化したシートを空气中で 2 週間以上放置しても水接触角の値は変化せず、従来の物理変性 (コロナ、プラズマ、UV 変性など) したシートと異なり、親水性が長期持続する特徴を有している。また、本シートは抗菌性試験において大腸菌、黄色ブドウ球菌が接種 24 時間後でほとんど死滅 (非修飾シート: 大腸菌 4,800 倍、黄色ブドウ球菌 5.5 倍に繁殖) する性質を有し、極性ポリマー成分である PMCC の抗菌性がポリプロピレンシート上でそのまま発現する。このようなポリオレフィン表面層でのハイブリッド化は、ポリオレフィン製のシートだけでなく、フィルム、繊維、粒子などの表面でも同様に可能である。本技術により、極性ポリマーを選択することでポリオレフィンにさまざまな物性 (親水性、抗菌性、生体適合性、接着性、刺激応答性など) を有する表面層を制御して付与することが可能になり、ポリオレフィンに新たな物性を付与する新材料開発も期待できる。

6. おわりに

ポリオレフィンと極性ポリマーからなるオレフィン系ハイブリッドポリマーの合成、構造と物性の特徴、および新材料としての展開の可能性について紹介した。今後オレフィン系ハイブリッドポリマーは、従来のポリオレフィンに新しい性質を付与した高付加価値材料として発展していくことが期待できる。

文 献

- 1) M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, A. Okada: *Macromolecules*, **30**, 6333 (1997)
- 2) M. Kato, H. Okamoto, N. Hasegawa, A. Tsukigase, A. Usuki: *Polym. Eng. Sci.*, **43**, 1312 (2003)
- 3) S. Kumar, H. Doshi, M. Srinivasaro, J. O. Park, D. A. Schiraldi: *Polymer*, **43**, 1701 (2002)
- 4) K. Wieinann, W. Kaminsky, F. H. Gojny, K. Shulte: *Macromol. Chem. Phys.*, **206**, 1472 (2005)
- 5) R. Mülhaupt, T. Duschek, and B. Rieger: *Makromol. Chem. Makromol. Symp.*, **48/49**, 317 (1991)
- 6) T. C. Chung: *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 39 (2002)
- 7) M. J. Yanjarappa, S. Sivaram: *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 1347 (2002)
- 8) J. Imuta, N. Kashiwa, Y. Toda: *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 1176 (2002)
- 9) T. Matsugi, S. Kojoh, N. Kawahara, S. Matsuo, H. Kaneko, N. Kashiwa: *J. Polym. Sci. A*, **41**, 3965 (2003)
- 10) 斎藤純治, 川原信夫, 松尾真吾, 金子英之, 松木智昭, 柏典夫: 高分子論文集, **64**, 897 (2007)
- 11) N. Kawahara, J. Saito, S. Matsuo, H. Kaneko, T. Matsugi, N. Kashiwa: *Adv. Polym. Sci.*, in press
- 12) J.-Y. Dong, Y. Hu: *Coord. Chem. Rev.*, **250**, 47 (2006)
- 13) N. Kashiwa, T. Matsugi, S. Kojoh, H. Kaneko, N. Kawahara, S. Matsuo, T. Nobori, J. Imuta: *J. Polym. Sci. A*, **41**, 3657 (2003)
- 14) H. Kaneko, S. Kojoh, N. Kawahara, S. Matsuo, T. Matsugi, N. Kashiwa: *J. Polym. Sci. A*, **43**, 5103 (2005)
- 15) N. Kawahara, S. Kojoh, S. Matsuo, H. Kaneko, T. Matsugi, N. Kashiwa: *Polym. Bull.*, **57**, 805 (2006)
- 16) S. Matsuo, T. Matsugi, J. Saito, N. Kawahara, H. Kaneko, N. Kashiwa: *Stud. Surf. Sci. and Cat.*, **161**, 1 (2006)
- 17) N. Kawahara, J. Saito, S. Matsuo, H. Kaneko, T. Matsugi, N. Kashiwa: *Polym. Bull.*, **59**, 177 (2007)
- 18) H. Kaneko, S. Matsuo, N. Kawahara, J. Saito, T. Matsugi, N. Kashiwa: *Macromol. Symp.*, **260**, 9 (2007)
- 19) K. Matyjaszewski, J. Xia: *Chem. Rev.*, **101**, 2921 (2001)
- 20) M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto: *Chem. Rev.*, **101**, 3689 (2001)
- 21) C. J. Hawker, A. W. Bosman, E. Harth: *Chem. Rev.*, **101**, 3661 (2001)