

# 高温重合によるポリプロピレン-アクリル系グラフトポリマーの合成

新製品開発研究所 津田 隆

末端にイソプロペニルを持つ市販の熱分解法低分子量ポリプロピレン (PP) をマクロモノマーとして用い、アクリルモノマーとの共重合によるグラフトポリマー (GP) の合成を検討した。

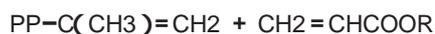
まず、PP末端イソプロペニル基とアクリルモノマーの共重合性及びその温度依存性に関する知見を得るため、イソプロペニル基のモデル化合物である2-メチル-1-ペンテン (MP) とアクリル酸メチルの共重合試験を行った。その結果、MPの共重合性は150~200 の温度域で最も高いことが分かった。

PPマクロモノマーとアクリル酸2-エチルヘキシル (HA) を175~200 で塊状重合し、その沈殿精製物を高温NMRと高温GPCで分析して共重合組成、残存イソプロペニル基濃度および分子量を決定した。末端イソプロペニル基の反応率は57~90%であり、精製物の組成から計算したグラフト率 (=100×PPに結合したPHA重量/仕込んだPP重量) は50~130%と高い値を示した。これらの結果をもとに粗生成物中の真のGPの量を推定すると40~60%と計算された。また、末端イソプロペニル基とHAの反応率の関係から共重合反応性比を概算すると、MPと比べイソプロペニル基の重合性が低い結果だった。高分子であることによるイソプロペニル基の分子運動性の低さ等が原因と考えられる。

## 1 緒言

高温重合で製造されるアクリルオリゴマーの高機能化の一環として、我々はアクリル以外のポリマーとのハイブリッド化を検討している。アクリルと組み合わせるポリマーの候補として、ポリオレフィンが魅力的である。例えばポリプロピレン (PP) は、優れたコストパフォーマンスと環境適応性のために、塩化ビニル等の汎用樹脂の代替材料として使用量が増加している。しかし、非極性構造を持つPPは他の樹脂との親和性が劣るため、接着性改良を目的とした極性化合物による変性・グラフト重合が古くから行われている。

構造の明確なグラフトポリマー (GP) の原料として利用できるPPマクロモノマーは、バナジウム触媒<sup>1,2)</sup>やメタロセン触媒<sup>3)-6)</sup>を用いたリビング重合によって合成されている。我々は、工業的に有利な高温塊状重合で製造できるPP系グラフトポリマーの合成法を探索する中で、熱分解法で製造した低分子量PPに注目した<sup>7)-9)</sup>。このPPは分子末端に二重結合を持つため、マクロモノマーとして他のモノマーと共重合すれば高純度のグラフトポリマーが安価に得られる可能性がある (下式)。



ポリアクリレート-g-ポリプロピレン

PPは融点約150 の固体であるため、低温での重合は不可能である。このことから高温塊状重合プロセスの特長を生かすことができると考えた。

はじめに、末端イソプロペニル基の高温での共重合性に関して基礎的知見を得るため、モデル化合物 (2-メチル-1-ペンテン (MP))

とアクリル酸エステルとの共重合試験を実施した。次に市販の熱分解法低分子量PP (PPマクロモノマー) とアクリルモノマーの高温塊状重合を行い、生成物の組の解析等を行ったのでここに報告する。

## 2 実験

### 2.1 試薬

2-メチル-1-ペンテン (MP) 及び1-ヘプテン (HP) は試薬 (特級) をそのまま用いた。アクリル酸メチル (MA)、アクリル酸ブチル (BA)、アクリル酸2-エチルヘキシル (HA)、アクリル酸 (AA)、キシレン、メタノール、テトラヒドロフラン (THF)、メチルエチルケトン (MEK) は工業用原料をそのまま用いた。重合開始剤には原則としてジ-t-ブチルパーオキシド (DTBP) (日本油脂製パーブチルD) を用いた。

低分子量PPとしては、熱分解法で製造された市販の低分子量PPの8グレードを利用した。

### 2.2 モデル共重合実験

重合は上下を密栓したステンレス管 (内容量約4mL) 中に原料を仕込み、所定温度のシリコンオイルバス中に所定時間浸漬することにより行った。重合液を10倍量のメタノール中に沈殿後、更にTHF-メタノール系で再沈殿・真空乾燥 (80、2時間) して精製樹脂を得た。この精製樹脂の<sup>1</sup>H-NMRを測定し、以下の特性ピークの積分比から共重合組成を計算した。

MP:0.6-1.2ppmのメチル基 (6H<sub>or</sub>3H)

HP:0.6-1.0ppmのメチル基(3H)

MA:3.3-4.0ppmメキシ基(3H)

BA:3.3-4.0ppmメチレン基(2H)

オレフィン(MP, HP)をM1、アクリルモノマー(MA, BA)をM2として共重合反応性比を計算した。仕込み組成、共重合体組成、収率のデータを基に、共重合組成推算プログラム(単純なMayo-Lewis微分式の積算)を用いて、フィッティングにより $r_2$ を求めた。原則として仕込比率を変えた4点の重合実験を行いその平均値を採用した。計算にあたっては $r_1 = 0$ と仮定した。理由は、文献値(Table 1)がほぼ0である、マクロモノマー(M1)モノマー(M2)系重合では、モル比がモノマー側に偏っているため $r_1$ の値は共重合組成にほとんど影響を及ぼさないの2点である。

Table 1 Copolymerization Reactivity Ratio of Olefins (M1) and Acrylic monomers (M2)

structure type	M1	M2	$r_1$	$r_2$
CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	ethylene	AN	0.00	7.00
		MA	0.20	11.00
		BA	0.03	11.90
CH <sub>3</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	1-propene	AA	0.00	9.70
		MA	0.00	19.95
-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	1-butene	AN	0.10	8.00
		MA	0.00	8.50
	1-hexene	AN	0.00	12.20
		MA	0.00	7.27
		MA	0.00	7.27
-C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	2-methyl-1-propene (isobutylene)	AN	0.00	0.80
		AN	0.00	1.02
	2-methyl-1-pentene	AN	0.00	1.29
		AN	0.00	1.22
		MA	0.00	0.90
2,4,4-trimethyl-1-pentene [(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub> ]	AN	0.00	1.90	

AN: Acrylonitrile MA: Methyl Acrylate BA: Butyl Acrylate AA: Acrylic Acid

2.3 低分子量PPとアクリルモノマーの重合および精製  
重合は小スケール(約3g)の封管重合と100gのスケールでのフラスコ重合を行った。封管重合は2.2と同様の方法で行った。

フラスコ重合は、予めPPを仕込んだ300mLガラスフラスコを所定温度のオイルバスに浸し、攪拌溶解下でモノマー/開始剤溶液を連続供給し、更に所定時間熟成することによって行った。

重合後のポリマー試料の約0.2gを試験管に精秤し、1.8gのキシレンを入れて加熱混合し溶解させた。放冷後メタノール2gを入れ、生成した沈殿をスパーテルで混合後遠心分離機で層分離させ、上澄み液を除いた。ここにMEKを4g入れてスパーテルでよく混合し、再び遠心分離・上澄み除去後、試料を真空乾燥(80、2時間)して精製品を得た。この操作により、アクリルオリゴマーがほぼ完全に除去されることを確認した。抽出分中にはPPの一部(おそらくGP化した成分)が少量含まれるが、本研究ではアクリルホモポリマーのみ抽出されると仮定してグラフト率を算出した。グラフト率・グラフト効率は以下の定義を用いた<sup>10)</sup>。

グラフト率 = 100 × グラフトしたアクリル重量 / 仕込PP重量

グラフト効率 = 100 × グラフトしたアクリル重量 / 仕込アクリル重量

この計算法は、PPにアクリルがグラフト重合する事を前提にしているため幹/枝が逆であるが、慣用に従いこの定義を用いた。

## 2.4 分析

NMR:日本電子製FX-270(279MHz)を使用し、試料/オルトジクロ

ロベンゼン/重水素ベンゼン 0.1/0.4/0.15(g), 135 で測定した。  
高温GPC:依頼分析(住化分析センター) ポリスチレン換算分子量  
FT-IR:本体:ニコレ社製Impact-400Dアクセサリ: SensIRテクノロジー社製DuraScope μ-ATR積算32回

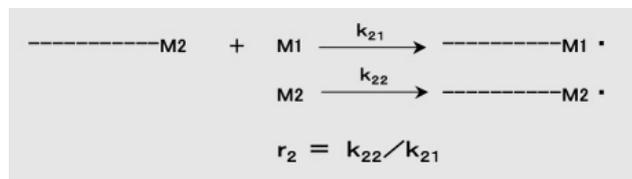


Fig. 1 Copolymerization of olefins (M1) and acrylates (M2)

## 3 結果と考察

### 3.1 モデル共重合

オレフィンとアクリルモノマーの共重合反応性比の文献データをTable 1に示す<sup>11)12)</sup>。ここで $r_2$ の値は共重合性の指標であり、末端ラジカルとモノマーのとの反応において、オレフィンモノマーに対するアクリルモノマーの相対反応性を表す(Fig.1参照)。 $r_2$ の値が小さいほどオレフィンの共重合性が良い。

このデータから、オレフィンの中ではイソプロピル基(-CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>)のみがアクリルモノマーと良好な共重合性を持つと期待される( $r_2 = 1.9^{12)$ )。ただし、これらはすべて100 以下の低温で溶液重合の結果であり、高温重合では異なる挙動を示す可能性もある。

そこで、150 以上の高温でのMPとMAの共重合性を調べた。Table 2の結果から分かるように $r_2$ の値はいずれも2以下となり、文献よりやや良好な共重合性を示した。Fig.2のグラフから明らかなように $r_2$ は150~200 に極小を持ち、この温度域での $r_2$ は1.1~1.2と特に良好な共重合性を持つと分かった。高温サイドで $r_2$ が大きくなる原因は、天井温度の影響、すなわち末端ラジカル/オレフィンモノマーの付加反応において逆反応(解離)が無視できなくなったためと思われる。このような共重合性の温度依存性は、天井温度の寄与が顕著となる高温重合に特有の現象と考えられる。

Table 2 Copolymerization Results of MP (M1) and MA (M2)

Feed (g)				Temp. (°C)	Time (min)	Yield (%)	monomer comp. (mol%)		copolymer comp. (mol%)		$r_2$
MP	MA	Xylene	DTBP				MP	MA	MP	MA	
0.024	1.129	1.169	0.002	80	20	50.1	2.15	97.9	1.58	98.4	1.48
0.036	1.176	1.218	0.002	80	13	44.5	3.05	97.0	2.09	97.9	1.60
0.056	1.067	1.224	0.002	80	5	3.5	5.08	94.9	3.59	96.4	1.40
0.085	0.980	1.072	0.002	80	5	2.3	8.15	91.8	5.04	95.0	1.59
average											1.52
0.024	1.225	1.251	0.002	150	8	29.0	1.99	98.0	1.79	98.2	1.10
0.049	0.952	0.999	0.001	150	10	22.5	5.02	95.0	4.19	95.8	1.18
0.079	0.921	0.999	0.001	150	10	23.0	8.08	91.9	6.38	93.6	1.26
average											1.18
0.025	1.231	1.263	0.001	175	10	31.5	2.01	98.0	1.68	98.3	1.23
0.039	1.265	1.305	0.001	175	10	26.5	3.06	96.9	2.69	97.3	1.13
0.057	1.074	1.131	0.001	175	10	18.5	5.14	94.9	5.39	94.6	0.89
0.088	1.018	1.109	0.001	175	10	12.8	8.09	91.9	8.82	93.2	1.13
average											1.10
0.024	1.216	1.241	0.001	200	5	8.8	1.98	98.0	1.71	98.3	1.15
0.033	1.095	1.136	0.001	200	5	8.5	3.01	98.0	2.61	98.3	1.14
0.055	1.051	1.109	0.001	200	5	6.2	5.05	94.9	4.23	95.8	1.16
0.078	0.895	0.973	0.001	200	5	1.7	8.20	91.8	6.28	93.7	1.25
average											1.18
0.028	1.418	1.444	0.001	215	5	9.4	2.01	98.0	1.44	98.6	1.40
0.036	1.144	1.173	0.001	215	5	5.1	3.09	96.9	2.30	97.7	1.33
0.054	1.020	1.085	0.001	215	5	4.3	5.12	94.9	3.70	96.3	1.36
0.094	1.070	1.167	0.001	215	5	3.4	8.21	91.8	6.04	94.0	1.31
average											1.35
0.025	1.247	1.270	0.001	230	5	4.2	2.00	98.0	1.13	98.9	1.78
0.040	1.285	1.324	0.001	230	5	3.1	3.06	96.9	1.76	98.2	1.75
0.058	1.122	1.174	0.001	230	5	0.8	5.04	95.0	2.87	97.1	1.75
0.083	0.951	1.040	0.001	230	5	0.5	8.22	91.8	5.68	94.3	1.40
average											1.67

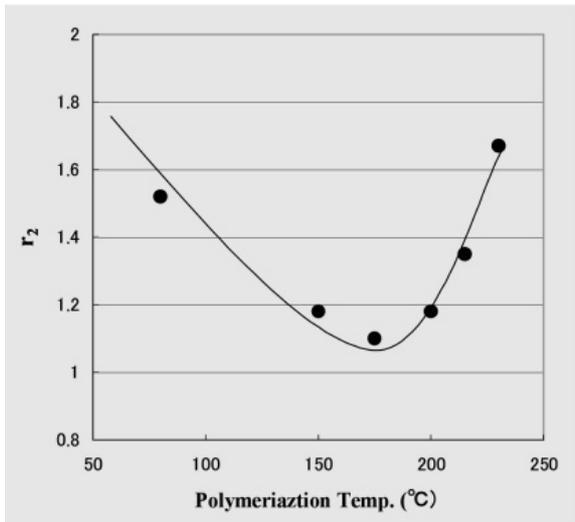


Fig. 2 Copolymerization results of MP and MA at various Temperatures

MAの代わりにBAを用いてMPの共重合実験を行ったところ、 $r_2 = 1.16$ となりMAと近似の値を示した (Table 3)。従ってこれらの共重合の知見はアクリルモノマー一般に適用できると考えられる。

Table 3 Copolymerization Results of MP (M1) and BA (M2)

Feed (g)				Temp. (°C)	Time (min)	Yield (%)	monomer comp. (mol%)		copolymer comp. (mol%)		$r_2$
MP	BA	Xylene	DTBP				MP	BA	MP	BA	
0.035	1.146	1.187	0.001	200	15	13.0	4.49	97.0	3.69	96.7	1.20
0.050	0.096	1.005	0.001	200	15	9.2	7.41	92.6	6.33	93.7	1.12
0.084	0.970	1.060	0.001	200	15	9.4	11.60	88.4	9.27	90.7	1.17
average											1.16

PPの代わりにPEを熱分解すると、末端構造の主成分はアリル基 (-CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)になる。イソプロペニル基と比較するため、モデルモノマーである1-ヘプテン (HP) とMAの共重合実験を行った結果、 $r_2 = 5.6$ が得られ、イソプロペニル基と比較して共重合性がかなり低い事が確認された。(Table 4)。

Table 4 Copolymerization Results of HP (M1) and MA (M2)

Feed (g)				Temp. (°C)	Time (min)	Yield (%)	monomer comp. (mol%)		copolymer comp. (mol%)		$r_2$
HP	MA	Xylene	DTBP				HP	MA	HP	MA	
0.051	0.975	1.033	0.001	150	10	26.2	4.40	95.6	0.81	99.2	6.28
0.089	1.022	1.110	0.001	150	10	21.4	7.07	95.6	1.41	99.2	5.80
0.023	1.114	1.134	0.002	150	10	36.2	1.76	98.2	0.40	99.6	5.37
0.038	1.217	1.258	0.002	150	10	33.9	2.66	97.3	0.64	99.4	4.98
average											5.61

Table 5に本研究で決定された $r_2$ のデータをまとめた。併記した低重合の文献値と比べいずれも $r_2$ がやや小さく、高温では共重合性が多少向上するようである。

Table 5 Summary of  $r_2$  Obtained in This Research

M1/M2	Obtained Data		Literature Data	
	Temp. (°C)	$r_2$	Temp. (°C)	$r_2$
Isopropenyl/MA	150-200	1.1-1.2	60	1.9
Isopropenyl/BA	200	1.16		
Allyl/MA	150	5.61	<100	7-9

### 3.2 低分子量PPの分析

Fig. 3に低分子量PPのH-NMRスペクトルを示す。5ppm付近のダブルレットがイソプロペニル基の二重結合水素に基づき、1-2ppmの

骨格水素(メチル、メチレン及びメチン水素)との強度比から二重結合濃度を計算した。また、二重結合の簡易評価法としてIRを用いる方法も用いた。即ちNMRから二重結合濃度を決定した試料について、IRの二重結合ピーク(887cm<sup>-1</sup>)/メチル基ピーク(1375cm<sup>-1</sup>)の比から検量線を作成し利用した。

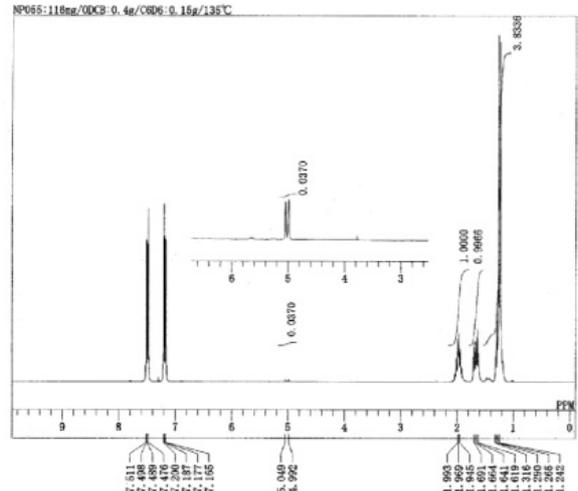


Fig. 3 H-NMR spectrum of low MW PP (M-1)

Table 6 Low MW PP's investigated in This Research

Sample name	Melt viscosity (mPa·s)	Mn	Isopropenyl (meq/g)	f	Composition of terminal type		
					di-	mono-	none
S-1	70 <sup>1)</sup>	3000 <sup>3)</sup>	0.49 <sup>5)</sup>	1.46	53	39	7
S-2	200 <sup>1)</sup>	4000 <sup>3)</sup>	0.31 <sup>5)</sup>	1.22	37	48	15
S-3	2000 <sup>1)</sup>	9000 <sup>4)</sup>	0.13 <sup>5)</sup>	1.18	35	48	17
S-4	4000 <sup>1)</sup>	15000 <sup>4)</sup>	0.069 <sup>5)</sup>	1.04	27	50	23
M-1	50 <sup>2)</sup>	3200 <sup>4)</sup>	0.45 <sup>5)</sup>	1.44	52	40	8
M-2	150 <sup>2)</sup>		0.29 <sup>6)</sup>				
M-3	650 <sup>2)</sup>		0.14 <sup>6)</sup>				
M-4	2300 <sup>2)</sup>		0.089 <sup>6)</sup>				

1) at 160°C 2) at 180°C 3) by VPO 4) by GPC 5) by H-NMR 6) by IR

分子量はVPOまたはGPC(ポリスチレン換算)により決定した。数平均分子量Mnと二重結合濃度から末端官能化度*f*を計算した。これらの分析結果はTable 6にまとめて示した。この表に示されたとおり、分子量の高いPPほど*f*値が小さくなっており、Mn3000~15000の範囲で*f*値は1.0~1.5となった。

澤本らはPPを真空下で熱分解することにより両末端にイソプロペニル基を持つPPオリゴマー(*f*=1.8-1.9)が得られるとしている<sup>9)10)</sup>。単純なラジカル的 解裂では平均1個の二重結合しかできないはずだが、澤本らのメカニズムでは末端ラジカルのバックバイティングで低分子量分解物が生成し、系外に除去されることによって分解度と共に*f*が2に近づいていく。低分子量グレードほど*f*が大きいという今回の結果は、この分解メカニズムで説明できる。

Table 6の右欄に示した値は、末端基がランダムに存在すると仮定した確率計算によって、*f*値から成分比(両末端型/片末端型/無官能型)を求めたものである。マクロモノマーとして見た場合、無官能型PPは不純物であるため、分子量の低いPPほど高純度であると判断される。以降の重合試験の項では、これらの低分子量PPをPPマクロモノマーと称することとする。

### 3.3 PPマクロモノマーとアクリルの重合(封管重合) 小スケールの封管重合により、グラフトポリマー生成の確認と反

応性の評価を行った。まず、各種要因が主にグラフト率に与える影響を、PPマクロモノマー/BA系の重合で調べた。

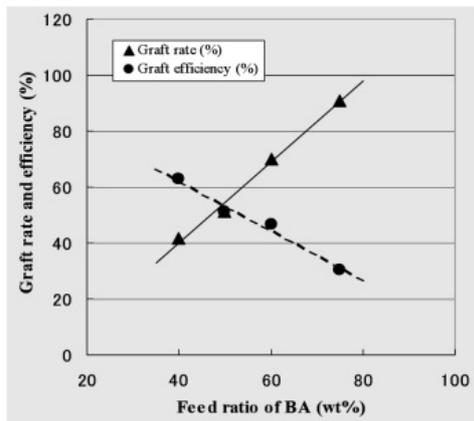


Fig. 4 Influence of feed ratio (PP: "M-1" in Table 6, DTBP=0.5wt%, 200°C×10min.)

Fig.4から分かるように、仕込BAの増加によりグラフト率は上昇し、一方グラフト効率は低下する。PP鎖の分子量の影響を調べるために行った実験の結果がFig.5である。分子量の低いPPマクロモノマーほどグラフト率が高く、PP中のイソプロペニル基濃度とグラフト率はほぼ直線関係にある。Fig.6はBAの一部をAAに置き換えた時のグラフト率の変化である。AA量と共に反応系が不均一化(白濁)し、グラフト率が低下した。

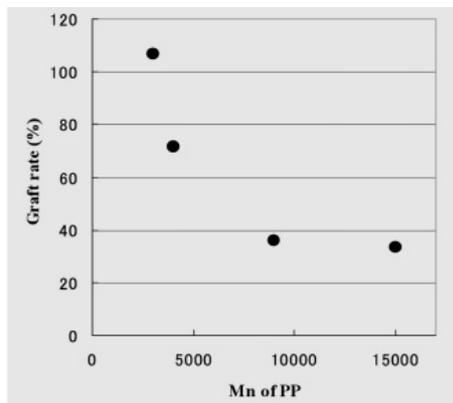


Fig. 5 Influence of molecular weight of PP macromonomer (PP: "S-1"~"S-4" in Table 6, DTBP=0.2wt%, 200°C×10min.)

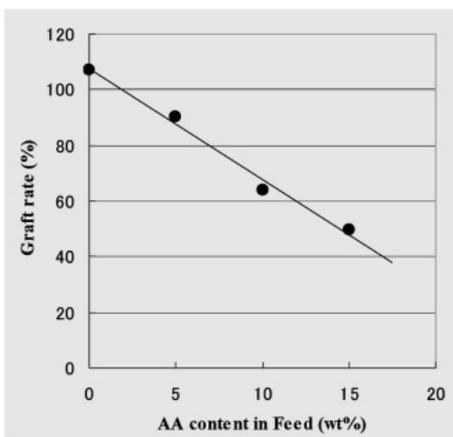


Fig. 6 Influence of AA copolymerization PP macromonomer (PP: "S-1" in Table 6, DTBP=0.2wt%, 200°C×10min.)

以上の結果より、分子量のより低いPPマクロモノマーを用い、重合系の均一性を保持した状態でアクリルリッチの仕込みで重合すれば、グラフト率の高いグラフトポリマーが得られると分かった。

前項の低分子オレフィンを用いたモデル共重合の結果では、 $r_2$ が1~1.5となり、イソプロペニル基の高い共重合性が予想された。ここでは、PPマクロモノマーとHAの重合で両者の転化率の相関を調べることに、 $r_2$ 値を概算した。Table7およびFig.7にその結果を示す。

Table 7 Reaction Conversion of HA and Isopropenyl Group

		No.	1	2	3	4	5	6
Feed (g)	HA		0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
	PP <sup>1)</sup>		0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
	DTBP		0.0003	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
Conditions	Temp. (°C)		175	175	175	200	225	250
	Time (min)		4	1	10	10	10	10
HA Conv. (%)			78.5	87.6	97.0	>95	>95	>95
Isopropenyl Conv. (%)		by IR	48.3	54.1	60.9	49.3	42.9	38.6
		by NMR	40.3	49.4	57.2	-	-	-

1) low molecular weight PP: "M-1" shown in Table 6

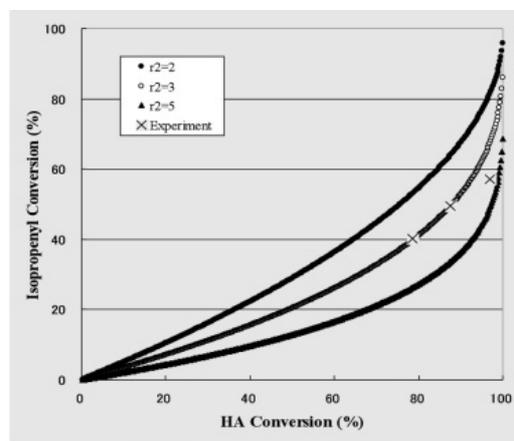


Fig. 7 Relationship between HA and Isopropenyl conversions

Fig.7には $r_2 = 2, 3, 5$ の時の推算曲線と共に実験値3点がプロットしてある。このグラフから $r_2 = 3$ の曲線に実験値が近いと分かる。MPと比較して低分子PPの共重合性が低い理由は、分子量が高いことによる運動性の低さ、局所的な相分離効果、イソプロペニル基近傍の分子構造の違い(4位のメチル基の存在、下式参照)が考えられる。

2-メチル-1-ペンテン (MP):  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$

低分子PP:  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$

Table7において、No.4以降の実験は重合温度の影響を調べたものである。高温ほどイソプロペニル基の転化率が低下しており、定性的ではあるが3.1で見出した温度効果(200以上でオレフィンの共重合性が低下する)が確認できた。

イソプロペニル基の共重合性をアクリル以外のモノマーで試験したところ、メタクリル酸メチルやスチレンでは共重合性が低いと分かった。また、アクリルモノマーの一部を無水マレイン酸やアクリルニトリルで置き換えると、イソプロペニル基の反応率が向上することも分かった。これらの実験事実から、親電子性の強いモノマーほどイソプロペニル基と共重合し易い事が分かる。

### 3.4 PPマクロモノマーとHAの重合(フラスコ重合)

グラフトポリマー生成物の詳しい同定を行うため、100gスケールのフラスコ重合でPP-HA系グラフトポリマーを合成した結果がTable8で

ある。これら重合では、実験操作の都合上、PPマクロモノマーを初期一括仕込み、モノマー溶液(HA+DTBP)を連続供給した。重合物の精製操作は実験項で述べた通りであり、精製品は溶剤不溶分(PP及びGP)を、抽出分は溶剤可溶分(PHA)を意味する。

Table 8 Copolymerization Results of HA and Low MW PP

Sample Name		SB-1	SB-2	SB-3
Feed (g)	HA	75.0	75.0	50.0
	PP <sup>1)</sup>	25.0	25.0	50.0
	DTBP	0.3	0.3	0.3
Polym. Time (min)	feeding + aging <sup>2)</sup>	15 + 10	40 + 30	15 + 10
Bath Temp. (°C)		200	175	175
Conversion (%)	HA <sup>3)</sup>	99.7	98.9	99.4
	PP <sup>4)</sup>	86.0	90.3	56.9
Molecular weight <sup>5)</sup>	Mn	2440	3800	
	Mw	14900	32100	
Purification yield (%)	Purified (residue)	39.40		74.3
	Extract	59.20		21.7
Molecular weight of Purified sample <sup>5)</sup>	Mn	7770	10700	
	Mw	29100	50300	
Molecular weight of Extract <sup>5)</sup>	Mn	1510		
	Mw	3280		
Composition of Purified sample <sup>6)</sup>	HA (wt%)	45.8	55.8	34.1
	PP (wt%)	84.5	44.2	65.9
	Graft rate (%)	54.2	126.2	51.7
	Graft efficiency (%)	28.2	42.1	51.7

1) low molecular weight PP: "M-1" shown in Table 6, Mn/Mw=3200/11000, f=1.44

2) continuous monomer feeding time + aging time

3) by GC 4) by H-NMR 5) by GPC, converted with Polystyrene

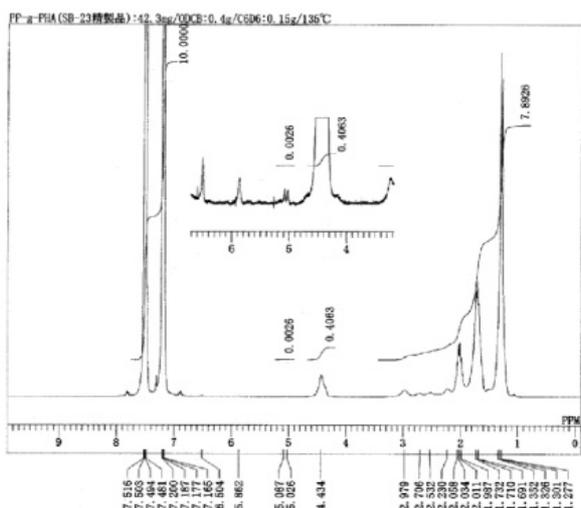


Fig. 8 <sup>1</sup>H-NMR spectrum of purified GP (SB-2)

Fig.8にはグラフトポリマー(SB-2)の<sup>1</sup>H-NMRチャートを示した。4.4ppmのメチレン(-OCH<sub>2</sub>-)からHA量をもとめ、0.2~3.3ppmのピークから差し引くことによってPP/PHA比を求めた。NMRから求めた精製品中のPHA含量からグラフト率とグラフト効率を計算した。イソプロペニル基の反応率は、NMRスペクトルにおけるイソプロペニル基ピークの減少から計算した。

Table8の結果からわかるように、精製品の組成から計算したグラフト率は50~130%と高い値を示した。一方PP末端イソプロペニル基の反応率は57~90%であった。SB-1とSB-2の比較から、重合温度の低下(200→175)及びモノマー供給時間の延長によってグラフト率とグラフト効率が向上することが分かる。前項で述べた温度低下による共重合性の向上に加え、アクリル連鎖の分子量増加がグラフト率向上に寄与していると思われる。HA仕込み比を低下(75%→50%, SB-3)すると、イソプロペニル基の反応率とグラフト率が低下するが、グラフト効率は向上する。

精製品中のPPホモポリマー含量は、水素引き抜きによるグラフト化を無視し、イソプロペニル基の重合だけでグラフトポリマーができると仮定して計算した。即ち、PPマクロモノマーの官能度( $f=1.44$ )とイソプロペニル基の反応率から計算した。

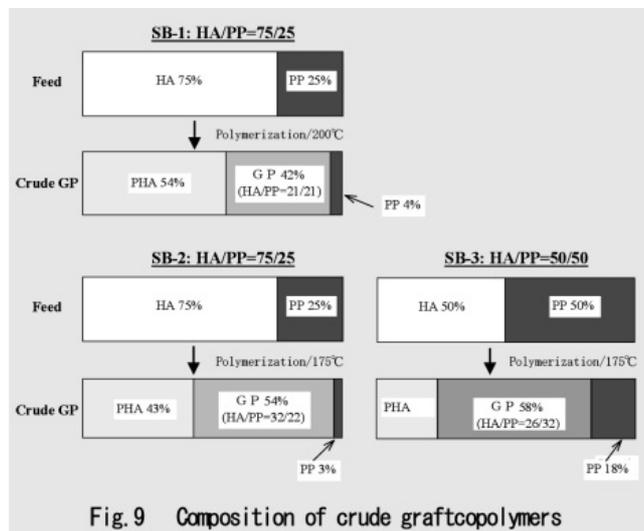


Fig. 9 Composition of crude graftcopolymers

以上の分析結果に基づき、3つの試料について粗生成物の組成比を計算しFig.9に示した。GP純分は40~60%と計算された。HA=75%仕込みのSB-1とSB-2ではHAホモポリマー量が多く、HA=50%仕込みのSB-3ではHAホモポリマーとPPホモポリマーが同程度存在する。このように、精製操作と組成決定により、粗生成物の組成を定量的に見積もることができた。

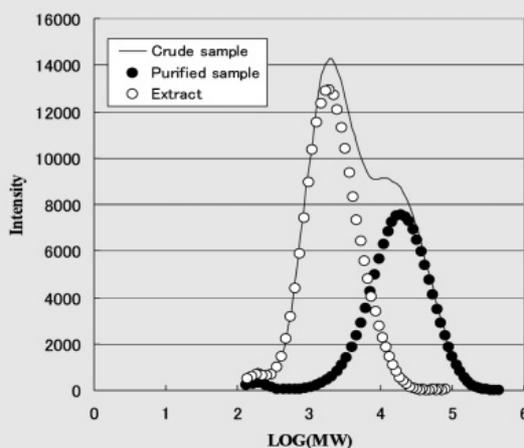


Fig. 10 GPC profiles of SB-1 (Crude, Purified and Extract)

Fig.10とFig.11はSB-1のGPCチャートである。Fig.10は粗生成物、精製品および抽出分を同時に示したものである。低分子量側のピーク抽出分(HAホモポリマー)、高分子量側のピークが精製品(グラフトポリマー+残存PP)である。Fig.11には精製品のGPCチャートを原料PPと対比して示した。PPにPHA鎖が結合することによって分子量が増加している事が分かる。

Fig.9においてHAホモポリマー量が多い主な理由は、PHA鎖の分子量がPPに対して低いためと思われる。この効果はFig.12に模式的に示したように、幹枝比率と枝分子量を一定に保った状態で幹分子量を下げると、平均グラフト数が低下し幹ホモポリマー量が

#### 4 結論

以上をまとめると次のようになる。

低分子オレフィンを用いたモデル共重合試験によりイノプロベニル基とアクリルモノマーの共重合性を調べた結果、150~200 の温度域で良好な共重合性を示すと期待された。

市販の熱分解低分子PPイノプロベニル基濃度と分子量から末端官能度 $f$ を求めた結果、分子量が低いものほど $f$ が大きくマクロモノマーとして有用である事が分かった。

PPマクロモノマーとアクリルモノマーの重合によってPP-アクリル系グラフトポリマーが合成でき、条件を選べばグラフト率100%程度のポリマーを得る事ができる。

PP末端のイノプロベニル基は重合温度200 以上で共重合性が低下し、モデル共重合と同様の温度依存性が確認された。ただし、低分子オレフィンに比べ共重合性は低かった。

グラフトポリマーをNMRとGPCで解析し、粗生成物の組成( 真のGP/PP/アクリルホモポリマー成分比 )を決定できた。

アクリル鎖の分子量を増加することによりアクリルホモポリマー含量が低下し、グラフト率が向上すると期待された。

一方、残存PPホモポリマー量を減らすためには、イノプロベニル基自体の反応率を更に上げる必要がある。仕込み比率や仕込み方法の工夫以外に、親電子性モノマーの共重合が有効と示唆された。

本研究のPP-アクリル系グラフトポリマーは、PP用の添加剤( 接着性、印刷性、塗装性、ファイラ分散性、耐衝撃性などの改良 )や、アクリル系の塗料・粘接着剤( 対ポリオレフィン接着性付与など )として利用できる期待される。

#### 謝 辞

本研究にあたり貴重な情報と助言を賜りました大阪市立大学・山田教授、豊橋技術科学大学・伊藤教授および日本大学・澤口教授に深く感謝いたします。

#### 引用文献

- 1) Y.Doï, G.Hizal, K.Soga, *Makromol. Chem.*, 188, 1273( 1987 )
- 2) M.Murata, S.Ueki, *Kobunshi*, 44, 436( 1995 )
- 3) T.Shiono, K.Soga, *Macromolecules*, 25, 3356( 1992 )
- 4) 塩野毅, 黒澤弘樹, 石田修, 曾我和雄, *高分子論文集* 49,( 10 ), 847( 1992 )
- 5) A.Grassi, A.Zambelli, L.Resconi, E.Albizzati, R.Mazzocchi, *Macromolecules*, 21, 617( 1988 )
- 6) T.Tsutsui, A.Mizuno, N.Kashiwa, *Polymer*, 30, 428( 1989 )
- 7) S.Nemes, J.Borbely, J.Borda, G.Deck, T.Kelen, *Polym. Bull.*, 29, 135( 1992 )
- 8) T.Sawaguchi, T.Ikemura, M.Seno, *Macromolecules*, 28,( 24 ) 7973( 1995 )
- 9) 澤口孝志 *高分子*, 45, 671( 1996 )
- 10) 井出文雄, "グラフト重合とその応用", *高分子刊行会*( 1997 ) p.3.
- 11) J.Brandrup, E.H.Immergut, E.A.Gulke, "Polymer Handbook,

増加する事から理解できる。この点を確認するため、仕込比率、グラフト点濃度およびPHA鎖分子量からホモポリマー生成量を推算してみた。計算には文献<sup>13)</sup>の式( マクロモノマー法グラフトポリマーの枝本数ごとの重量組成を計算する式 )を用いた。SB-1について計算すると、グラフト点が0個のアクリル鎖、即ちHAホモポリマーの生成量は53%と計算され、精製の結果から求めた値( 54%, Fig.9 )とほぼ一致した<sup>14)</sup>。

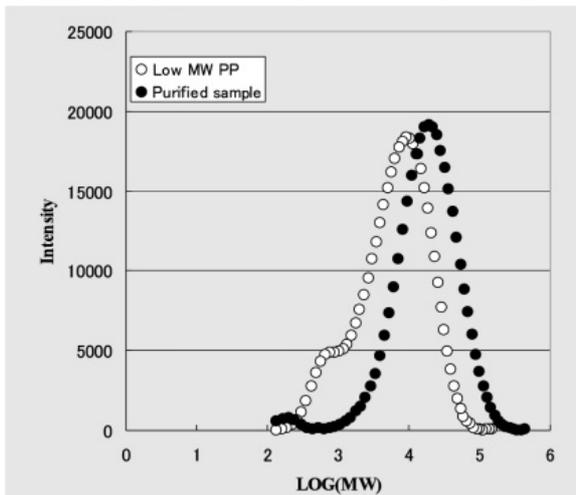


Fig.11 GPC profiles of low MW PP and purified SB-1

Fig.13は同じ計算式を用い、PHA鎖分子量とHAホモポリマー量の相関を推算した結果である。PHA鎖の分子量を上げることで、HAホモポリマー量が図のように低下してゆくと期待できる。

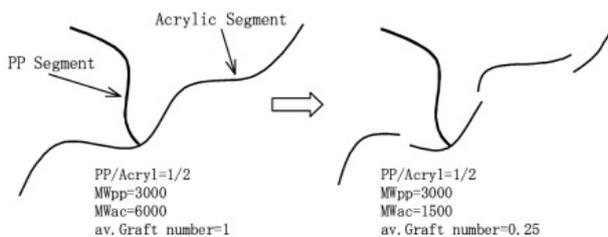


Fig.12 The effect of molecular weight of acrylic segment

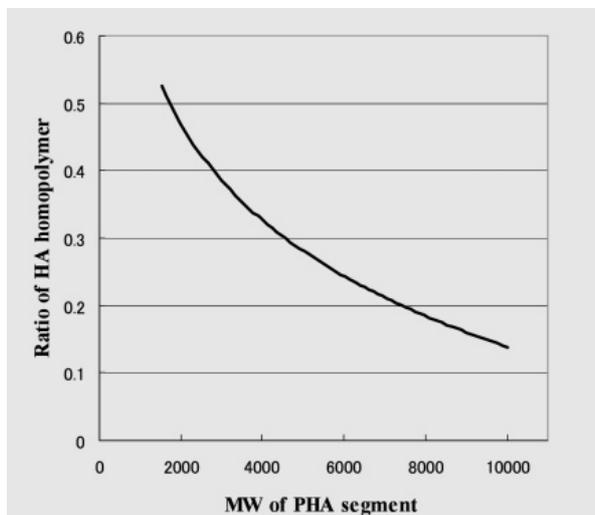


Fig.13 Ratio of HA homopolymer vs. MW of PHA segment