

# 超臨界二酸化炭素を用いた 高分子固体中での反応

## ポリオレフィン系複合体の調製と 両末端二重結合性PPの官能基化

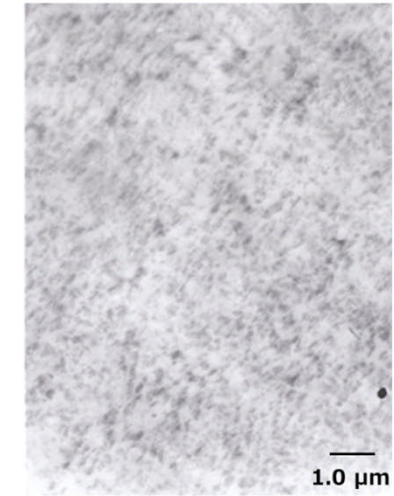
日本大学 理工学部 物質応用化学科  
星 徹

# 超臨界二酸化炭素(scCO<sub>2</sub>)を用いた高分子複合材料の創製

イソタクチックポリプロピレン(iPP)とポリメタクリル酸メチル(PMMA)のTEM写真

溶融ブレンド(PP:PMMA = 50:50)

高分子複合体(PP:PMMA = 51:49)

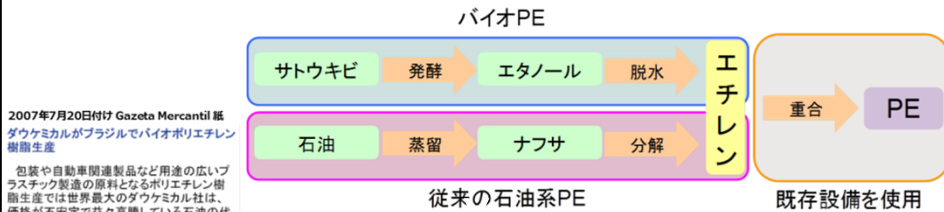


Macromolecules, 44, 6103-6112 (2011)

# ブラジル発技術のバイオPE

バイオPEとは、

原料に石油を使用せず、再生可能な植物資源から作られたPE



2007年7月20日付け Gazeta Mercantil 紙  
ダウケミカルがブラジルでバイオポリエチレン  
樹脂生産

包装や自動車関連部品など用途の広い  
プラスチック製造の原料となるポリエチレン樹  
脂生産では世界最大のダウケミカル社は、  
価格が不安定で益々高騰している石油の代  
わりに、砂糖キビから抽出したエタノールか  
ら製造するバイオポリエチレン樹脂生産工場  
をブラジルに建設する。

ダウケミカルは砂糖・エタノール生産工場を  
13ヵ所擁するブラジル大手のCrystasov社と  
合併で、20億ドルを投資して2008年から建  
設を開始、2011年には年産35万トンのポリ  
エチレン樹脂を生産する。

また工場発電には砂糖キビ粉で賄うた  
めに、生産コストは石油換算nishite 1バレルあ  
たり45ドルで、石油から生産するよりも大幅  
や収益性となっている。

先月、プラスケン社はエタノールから年産2  
0万トンのバイオポリエチレン樹脂の生産工  
場建設を発表していたが、19日に2014年ま  
でに年産35万トン規模の生産能力を持つ第  
2工場を建設すると発表、今後は多くの石油  
化学会社が、バイオポリエチレン樹脂生産に  
乗出すと予想されている。(20日付けガゼッ  
タ・メルカンチル紙)

2007年6月22日付け O Estado de S. Paulo紙

プラスケンが世界に先駆けてエタノールから  
プラスチック製造

石油化学メーカーのプラスケン社は、砂糖  
キビからつくられた再生可能なエタノールを  
原料として、ポリエチレンを世界に先駆けて  
開発、バイオプラスチックとして容器などの  
用途に使用できる。

プラスケンは500万ドルを投資して、2005  
年からバイオプラスチック開発に着手してい  
たが、2009年から製造開始のめどが立っ  
ている。

また6,000万ドルから1億ドルを投資して、  
年間10万トンから20万トン規模のバイオプ  
ラスチックを製造するが、原料のエタノールの  
使用量は年間2億5,000リットル以上が見  
込まれている。(22日付けエスタード紙)

## バイオPEのメリット

CO<sub>2</sub>削減、石油資源の節減

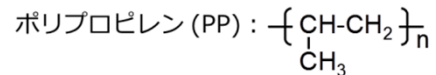
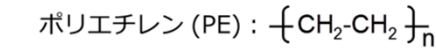
従来の石油系PEと全く同じ扱いが可能

リユース、リサイクルの取り扱いが同じ  
既存プラスチック加工設備が使用可能

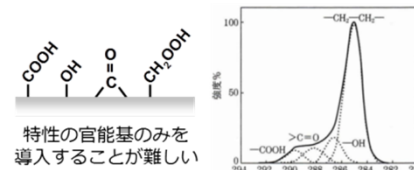
2008年9月に豊田通商とプラスケンが業務提携  
HDPEとLDPEを合わせて年間20万トン生産予定

# ポリオレフィンの表面修飾方法について - 1

ポリオレフィン表面への官能基の導入法



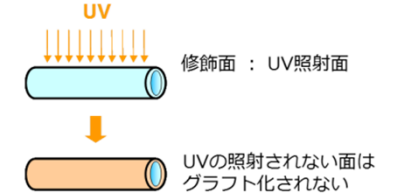
プラズマ or コロナ放電処理



特性の官能基のみを  
導入することが難しい

日本接着学会編：“表面解析・改質の化学”，日刊工業新聞社（2003）， p111

光グラフト重合



その他の問題点：

今後の課題：

- 劣化による力学特性の低下
- 固定した官能基の安定性
- 有機溶媒や試薬を大量に使用
- 安全性 (試薬の残留など)

- 単一官能基の導入可能
- 力学特性の劣化を抑制可能
- どのような形状でも均一に修飾
- 安全

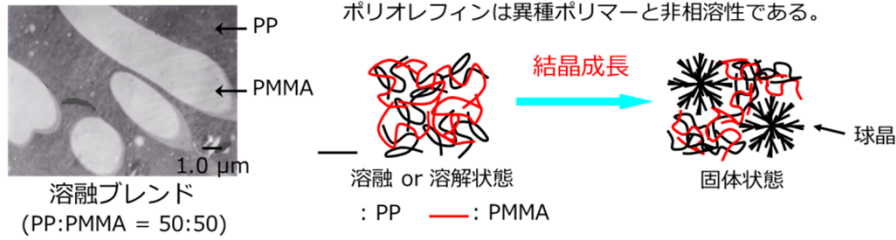
な表面修飾法が  
必要である!!

## ポリオレフィンの表面官能基化のために

ポリオレフィン表面の官能基化は困難

→ 官能基を有するポリマーをブレンドすればよいのでは？

ポリマーブレンドによるポリオレフィンの改質例  
 ~ポリプロピレン(PP)とポリメタクリル酸メチル(PMMA)の溶融ブレンド~



ポリオレフィンの特徴を活かしたバルクマテリアルの創製方法は？  
 結晶化過程の無いブレンド方法は？

5

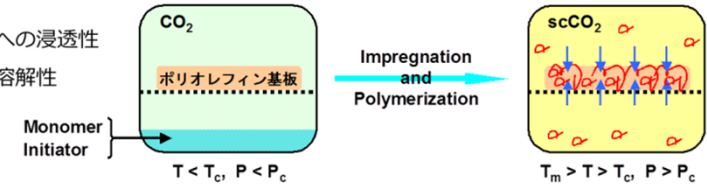
## scCO<sub>2</sub>を用いた*in situ*重合法-1

ポリオレフィンの結晶化過程が無いブレンド法

→ 超臨界二酸化炭素(scCO<sub>2</sub>)を用いた*in situ*重合法

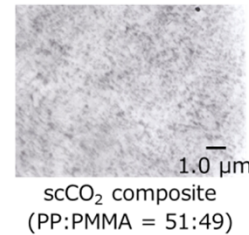
scCO<sub>2</sub>の特徴

ポリマーの非晶領域への浸透性  
 有機低分子に対する溶解性



結晶融解温度( $T_m$ )以下の温度で重合することで結晶化過程が無い状態で異種ポリマーをポリオレフィンの非晶領域にブレンドすることができる。

~ポリプロピレン(PP)とポリメタクリル酸メチル(PMMA)のブレンド~



PPの非晶領域にPMMAが分子分散した  
 モレキュラーコンポジットを形成

ナノサイズの分散相

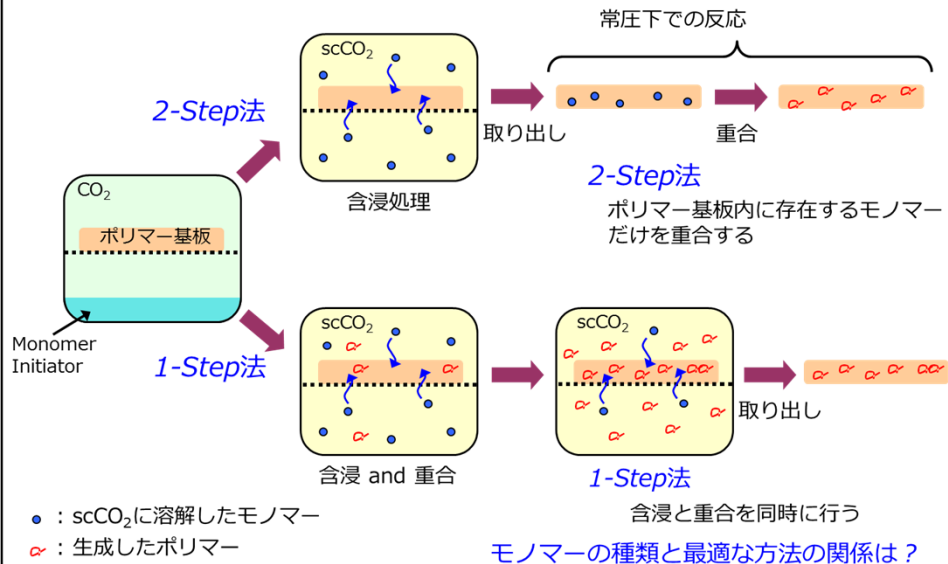
新たなバルク特性の発現

6

## 超臨界二酸化炭素(scCO<sub>2</sub>)を用いた*in situ*重合法

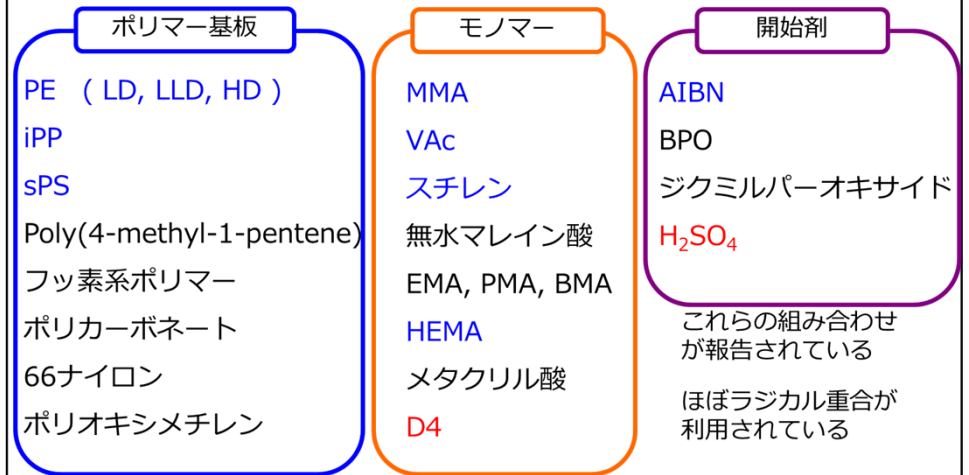
McCarthyらによって報告された方法

J. J. Watkins and T. J. McCarthy, *Macromolecules*, 27, 4845-4847 (1994)



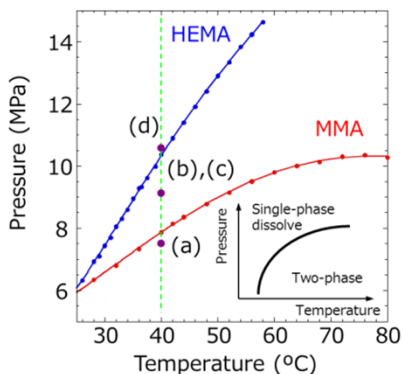
7

## これまでに1-Step法もしくは2-Step法で報告された組み合わせ



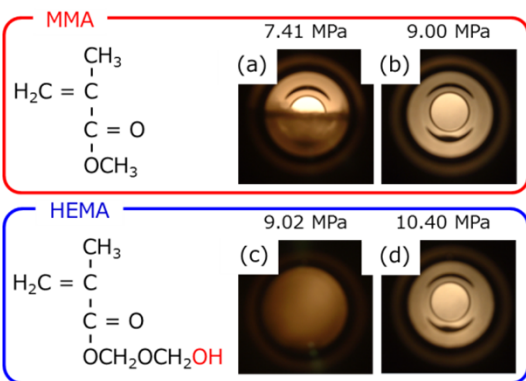
8

## scCO<sub>2</sub>に対するモノマーの溶解性について



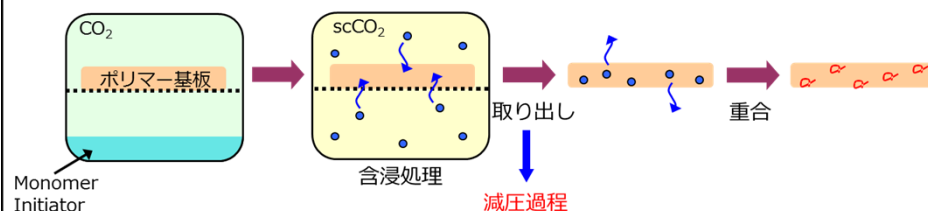
Vessel: 36 mL, monomer: 0.02 mol

- ・ 高温になるにつれて、溶解するのに必要な圧力が高くなる
- ・ 極性基を有するモノマーは高压条件下で溶解する
- ・ 極性基の有無で溶解挙動が異なる



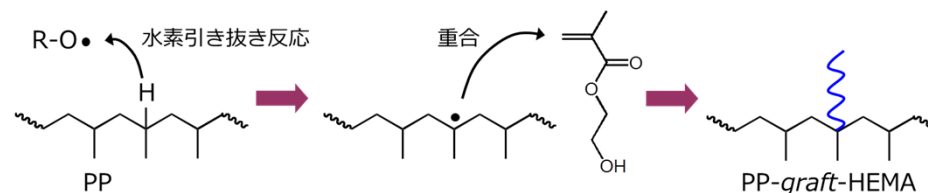
9

## 2-Step法の特徴



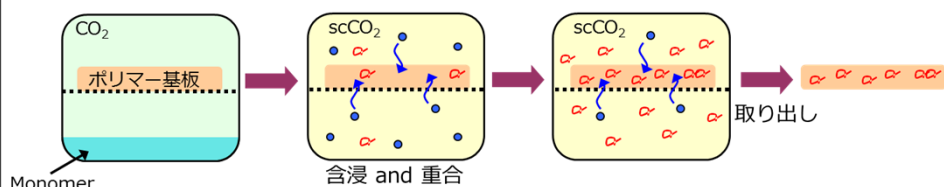
- ・ 減圧過程があるので、モノマーが抜け出る可能性あり
- ・ 高压条件下でscCO<sub>2</sub>に溶解するモノマー(親水性モノマー)に適している
- ・ 揮発しにくいモノマーに適している

例. iPPの表面親水化 (B. Han, et al., *Macromol. Chem. Phys.*, 202, 2187-2194 (2001))

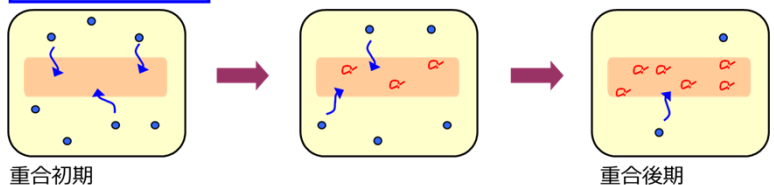


10

## 1-Step法の特徴



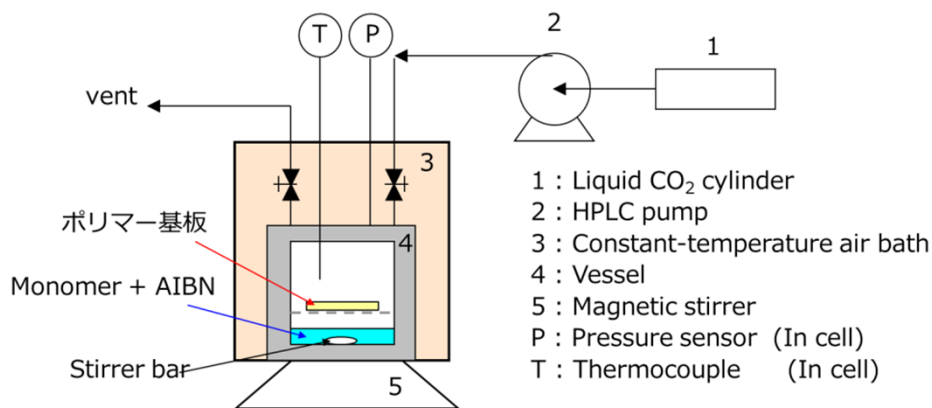
### 複合化の機構



- ① ポリマー基板内と外でモノマーの濃度差が生じる
  - ② 濃度差を0にするためにポリマー基板内に含浸する
  - ③ ポリマー基板内でのポリマーの析出によりモノマーの濃度差が生じる
- ① ⇒ ② ⇒ ③ ⇒ ① ⇒ ...
- ・ 開始剤によっては高い温度が必要 ⇒ 圧力制御が問題
  - ・ 低圧でscCO<sub>2</sub>に溶解するモノマー(疎水性 or 新CO<sub>2</sub>性モノマー)に適している

11

## 装置図 (1-Step法による複合体の調製)



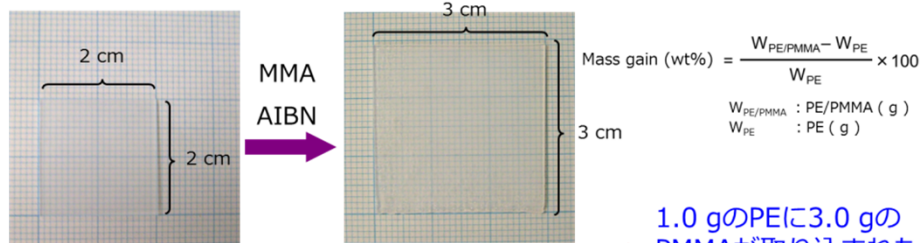
初期条件 : 35°C, 6MPa      Monomer: 5.00 g  
 重合条件 : 80°C              AIBN : 0.05 g (Monomerの1.0wt%)  
 容積 : 50 mL                  重合時間 : 1.5 ~ 24 h

初期条件と重合時間を変化させることで、組成や内部構造を制御できる

12



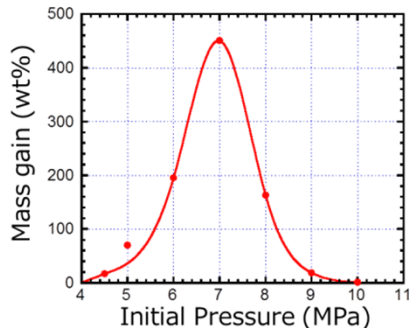
# 1-Step法によるLLDPEとPMMAの複合化



ポリマー基板  
(線状低密度PE : LLDPE)

PE/PMMA  
Mass gain : 302 wt%

1.0 gのPEに3.0 gのPMMAが取り込まれた



初期圧力を変化させることで、PMMA量を制御できる

PE内部で生成したPMMAの分子量

$$M_n = 3.2 \times 10^5$$

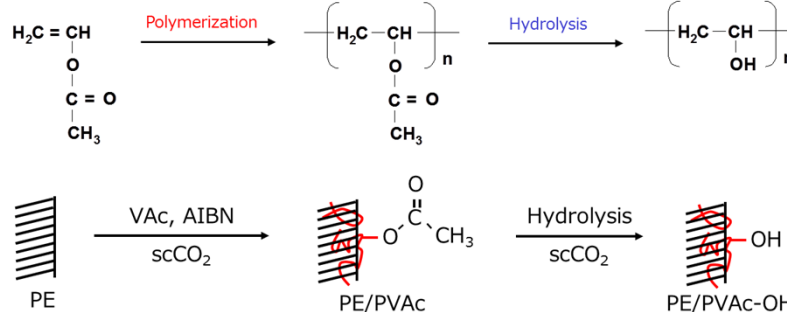
非常に大きくなる理由は不明

# scCO<sub>2</sub>を用いたin situ重合法を用いた応用

表面修飾を目的としたモノマーの条件

- 疎水性(親CO<sub>2</sub>性)であり、scCO<sub>2</sub>に溶解する → 複合体の調製
- 重合後の官能基変換が容易 → 生体親和性表面の構築

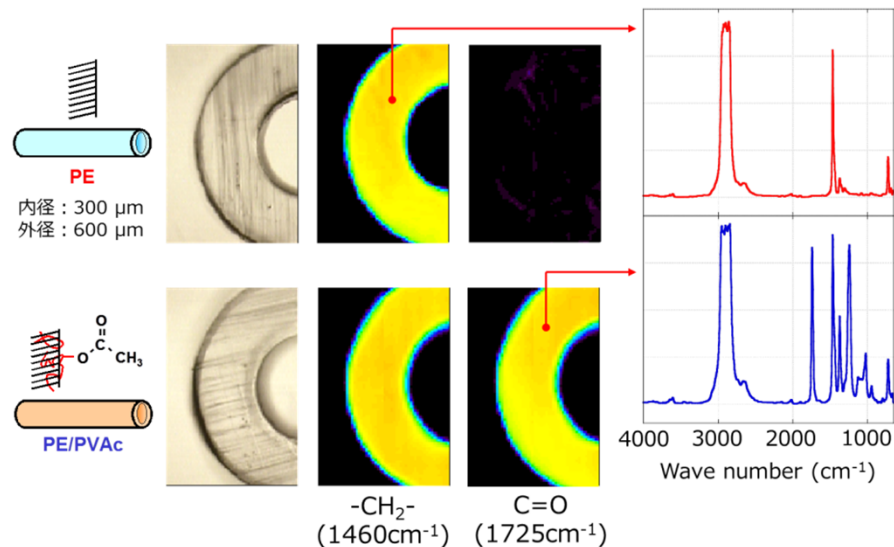
Vinyl acetate(VAc)      Poly(vinyl acetate)(PVAc)      Poly(vinyl alcohol)(PVA)



ポリオレフィン/PVAcナノ複合体の表面官能基変換によって、容易に水酸基を表面に導入することができる。

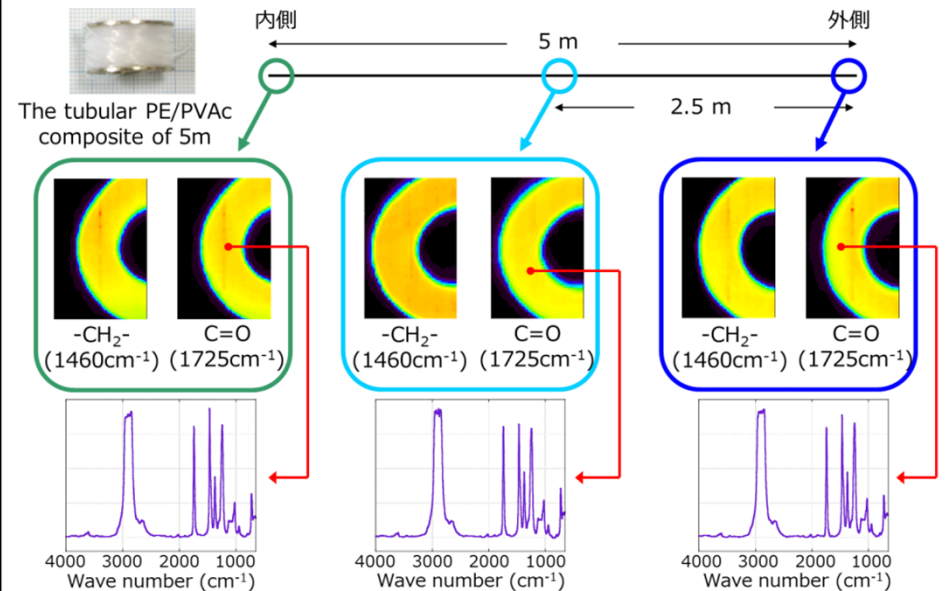
# チューブ状PEの深さ方向解析 (測定範囲 375 × 575 μm<sup>2</sup>)

●顕微IRイメージ：100 μmの薄膜を透過モードにて測定



形に制限されずに複合化が可能

# 高アスペクト比を有するPEチューブへの応用

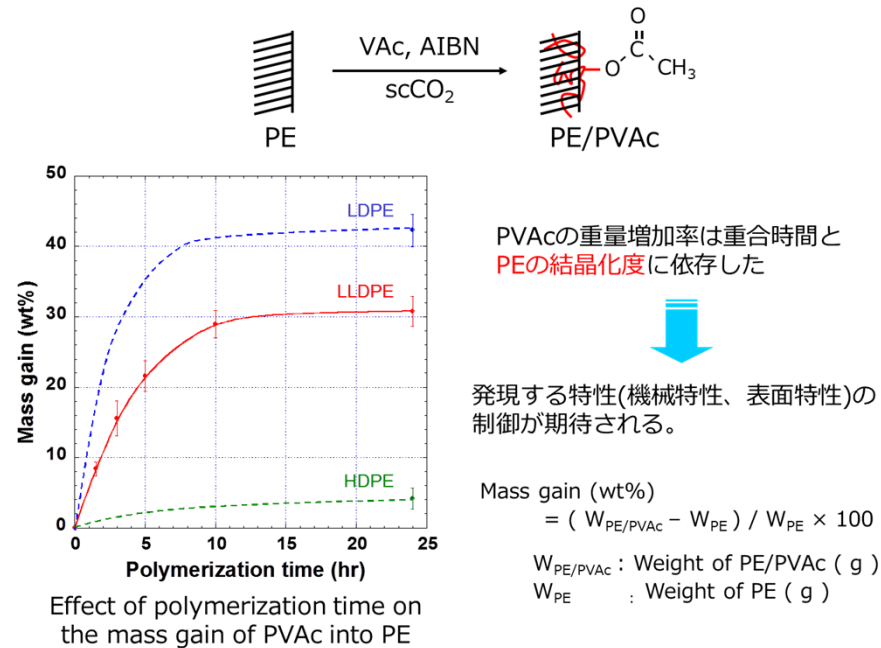


内径300μm、外径600μm、長さ5mのPEチューブにPVAcを均一に複合化に成功

J. Mater. Chem., 20, 4897-4904 (2010)

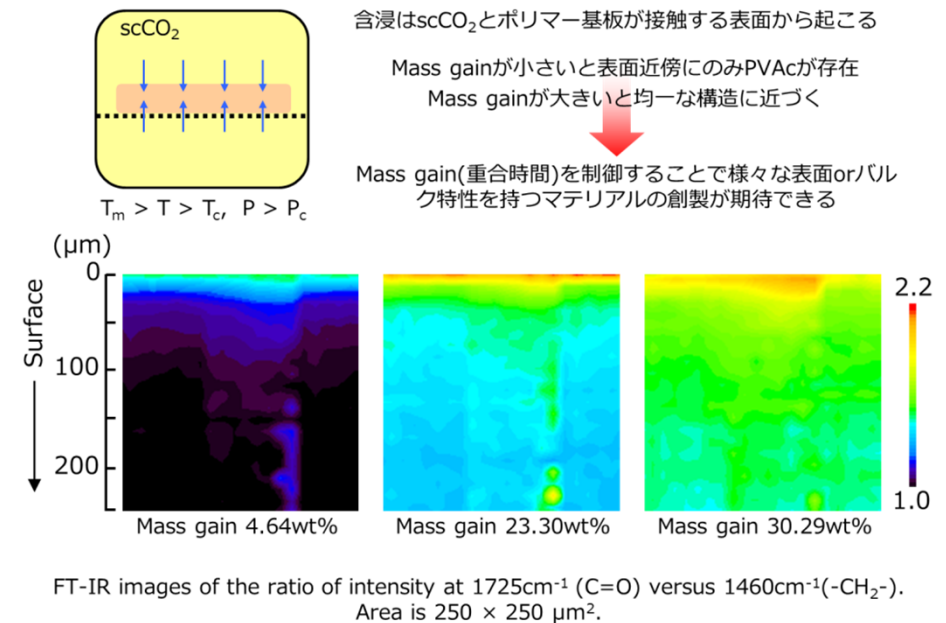


### 結晶化度が異なるPEにおける重量増加率と重合時間の関係



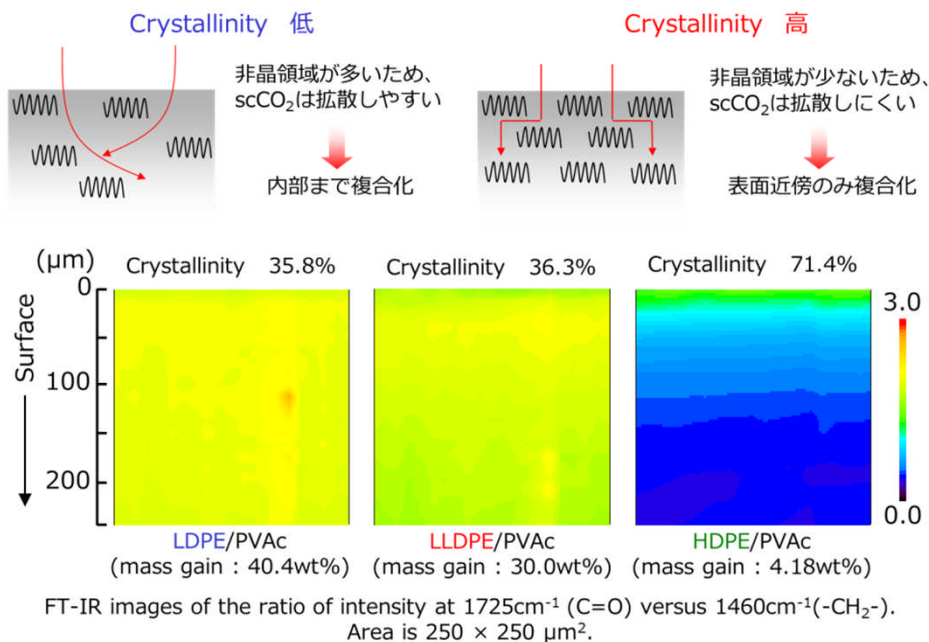
17

### 深さ方向解析：LLDPEを用いた場合



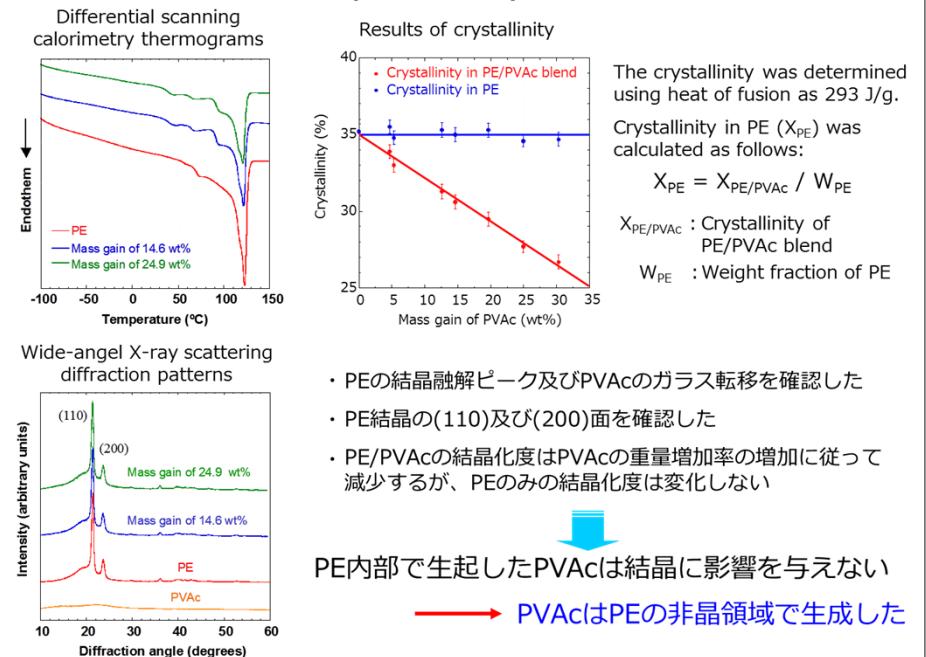
18

### 深さ方向解析：結晶化度が異なる場合



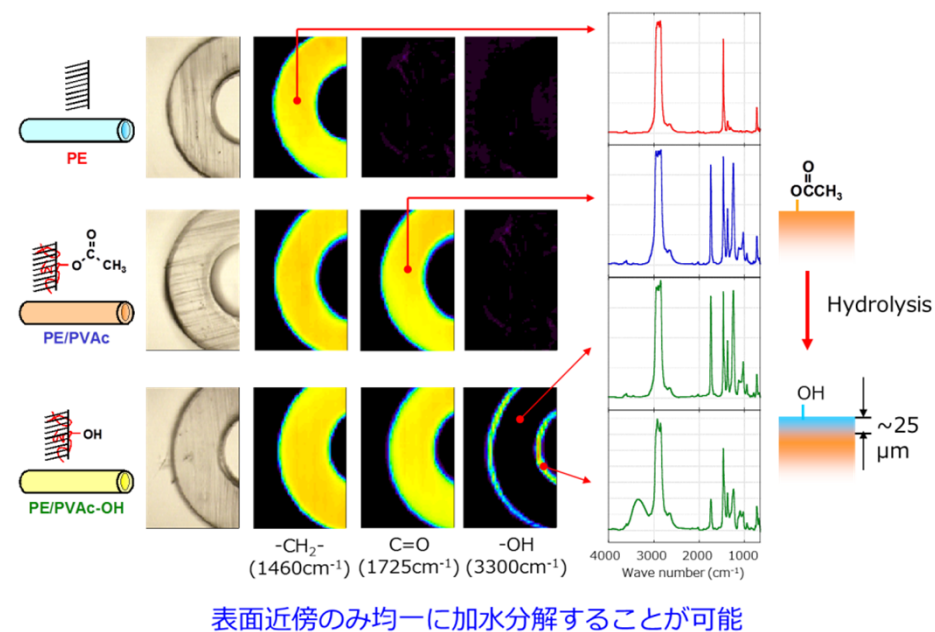
19

### キャラクタリゼーション (結晶化度)



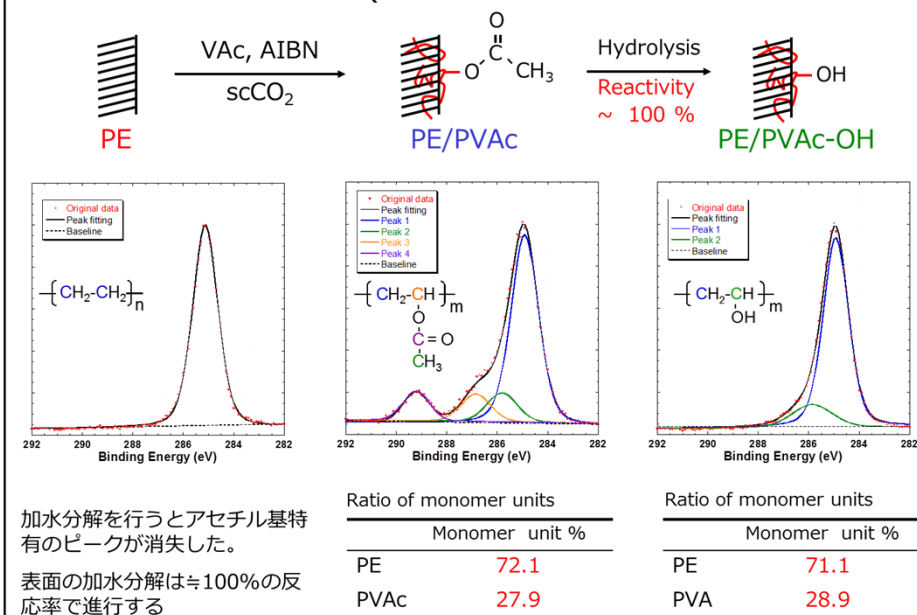
20

表面加水分解後の深さ方向解析 (測定範囲 375 × 575 μm<sup>2</sup>)



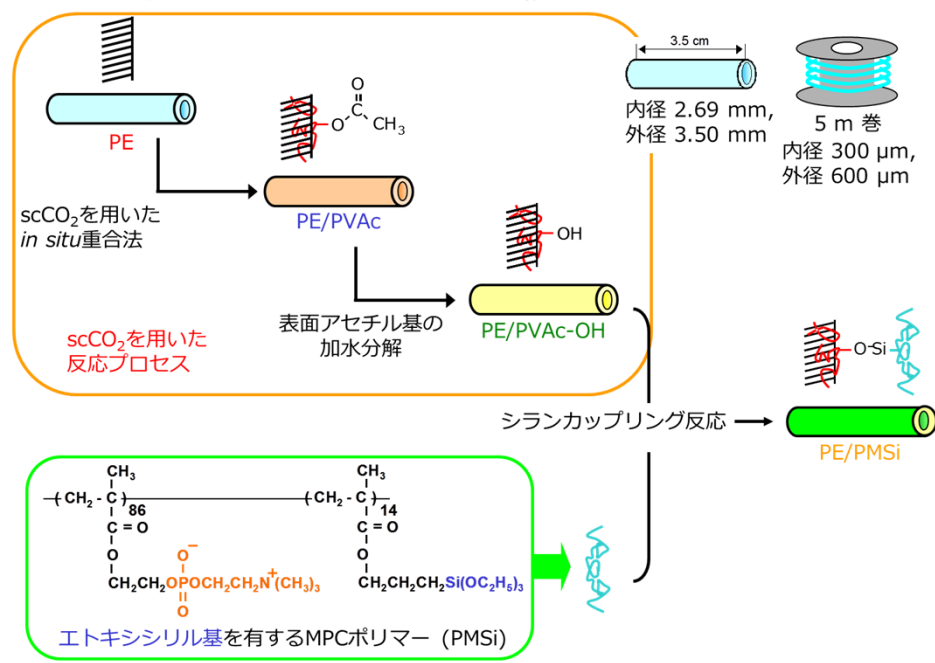
21

キャラクタリゼーション (加水分解後の表面組成比: LLDPEの場合)



22

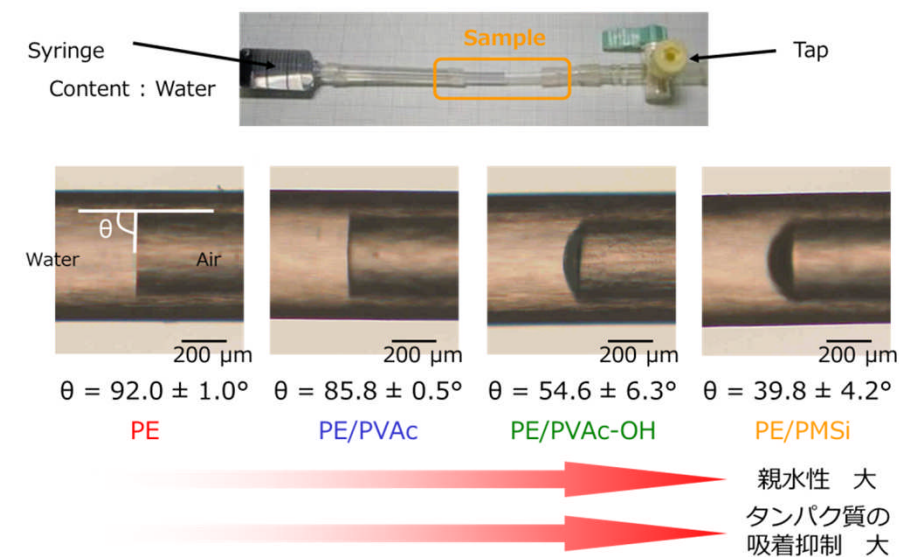
チューブ表面のMPCポリマーによる修飾



23

表面特性 (親水性評価)

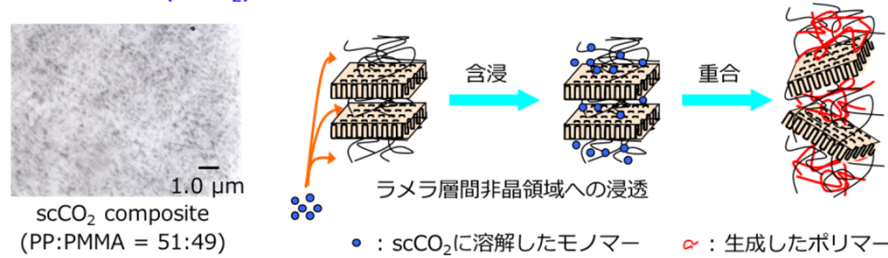
チューブ内の親水性を評価 (気液界面のメニスカスの大きさで評価)



24

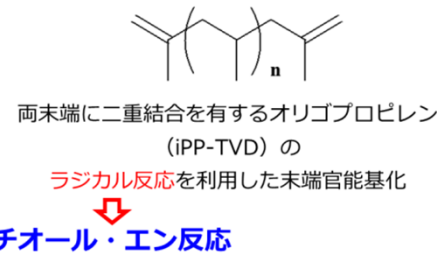
## ここまでのまとめ

### 超臨界二酸化炭素(scCO<sub>2</sub>)を用いたin situ重合法



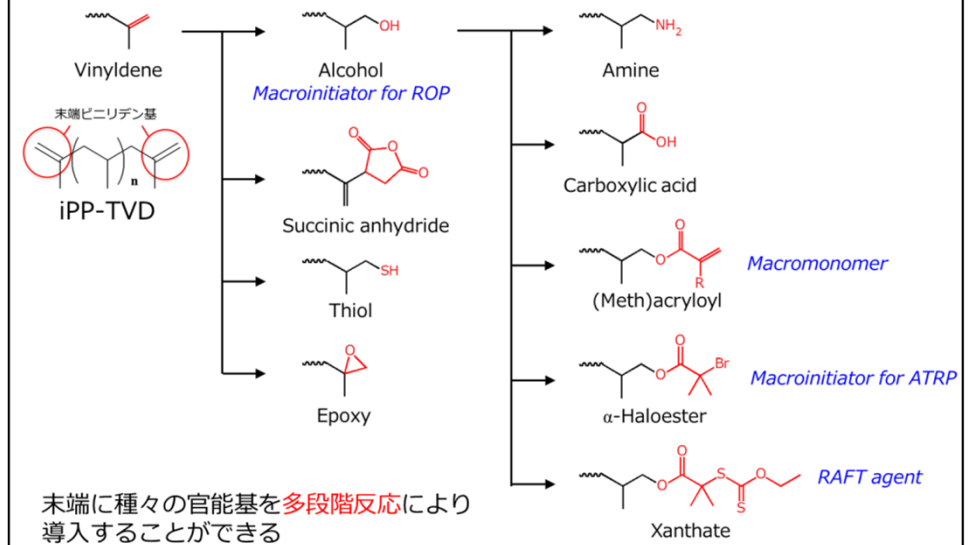
結晶融解温度( $T_m$ )以下の温度で重合することで結晶化過程が無い状態で異種ポリマーをポリオレフィンの非晶領域にブレンドすることができる。

- ・ ポリオレフィンの非晶領域に浸透
- ・ 非晶領域でラジカル重合が進行
- ・ 形状を問わない複合化が可能



25

## iPP-TVDの末端官能基化

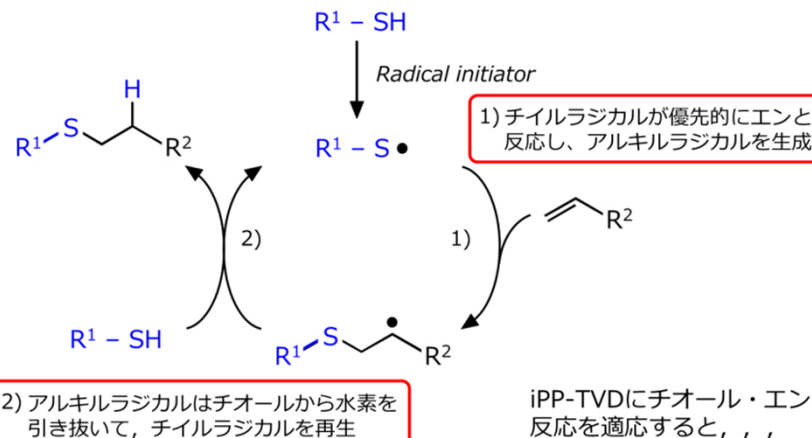


### チオール・エン反応による一段階での末端官能基化

26

## チオール・エン反応とは

- ・ チオールとエンとのラジカル付加反応
- ・ 古くから知られており、近年クリック反応 (高反応率, 穏和な反応条件) として注目
- ・ 酸素による反応の抑制効果は少ない
- ・ 構造を適切に選択すれば反応率は100%



27

## iPP-TVDのチオール・エン反応による末端官能基化 (有機溶媒)

Thiol, Initiator

? °C

Methanol  
Reprecipitate

・ iPP-TVD  
・ Solvent

iPP-TVDの特徴

分子量依存性 {

- ・ 結晶融解温度( $T_m$ )
- ・ 溶解性

Mn	$T_m$	Solubility	
		THF	Xylene(reflux)
$1.0 \times 10^3$	低	○	○
$5.0 \times 10^3$	↓	×	○
$2.3 \times 10^4$	高	×	○

### 有機溶媒中での問題点

高沸点溶媒 (トルエン, キシレン等) の高温下でしか溶解しないため、汎用的な開始剤 (AIBN, BPO) の適正温度外となる溶媒を含むため、連鎖移動などの副反応が起こる  
再沈殿精製が必要 (大量の貧溶媒を用いる)

28



## scCO<sub>2</sub>中でのiPP-TVDのチオール・エン反応のメリット

- scCO<sub>2</sub>は高分子の非晶領域に浸透し、結晶領域には浸透しない

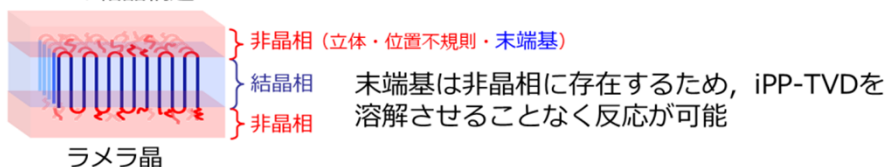
⇒ {  
 ・非晶相に存在する官能基の変換が可能  
 ・iPP-TVDを溶解させることなく反応が可能

- CO<sub>2</sub>は構造が安定

⇒ {  
 ・CO<sub>2</sub>へのラジカルの連鎖移動が起こらない  
 ・高効率なチオール・エン反応

- 後処理工程の簡略化（再沈殿精製が不要）

iPPの結晶構造

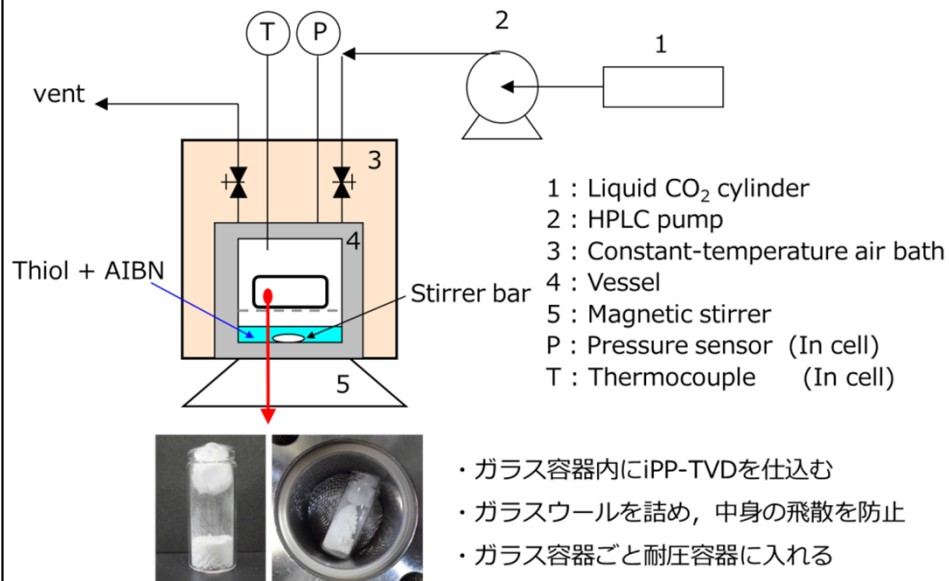


29

## 装置図 (iPP-TVDのチオール・エン反応による末端官能基化)

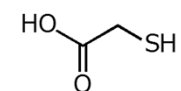
装置構成は、複合体の調製と同じ

反応温度：60 or 80 °C

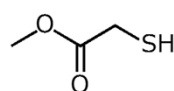


30

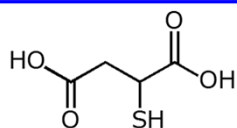
## 検討した or 検討中のチオール化合物



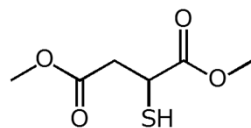
メルカプト酢酸(TGA)



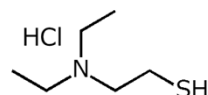
チオグリコール酸メチル(TGA-Me)



メルカプトコハク酸 (MSA)

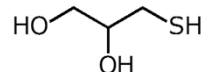


メルカプトコハク酸ジメチル (MSA-Me)



2-ジエチルアミノエタンチオール塩酸塩 (AET-diEt/HCl)

エントレーナーの検討

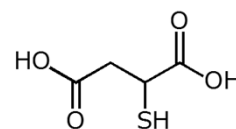


3-メルカプト-1,2-プロパンジオール (MPDO)

-NH<sub>2</sub>, 蛍光色素などの官能基の1段階導入が期待される

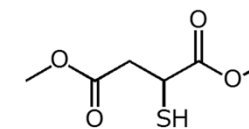
31

## チオール化合物の一例 (メルカプトコハク酸)



メルカプトコハク酸 (MSA)

メチルエステル化



メルカプトコハク酸ジメチル (MSA-Me)

- 固体
- 液体
- 親水性 (水, MeOHに可溶)
- 疎水性
- 20 MPa以下のCO<sub>2</sub>に不溶
- 80 °C, 6.0 MPa以上のCO<sub>2</sub>に溶解

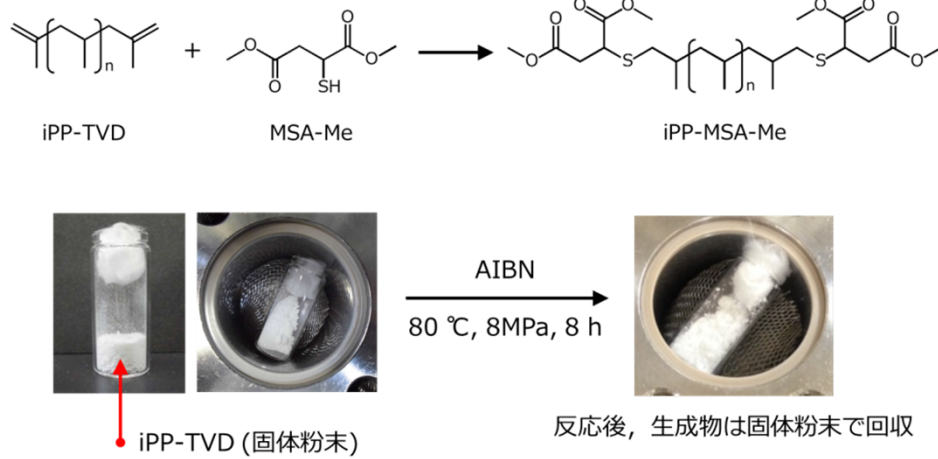
MeOHをエントレーナーとして使用

80 °C, 10.0 MPa以上のCO<sub>2</sub>に溶解

scCO<sub>2</sub>中での  
チオール・エン反応

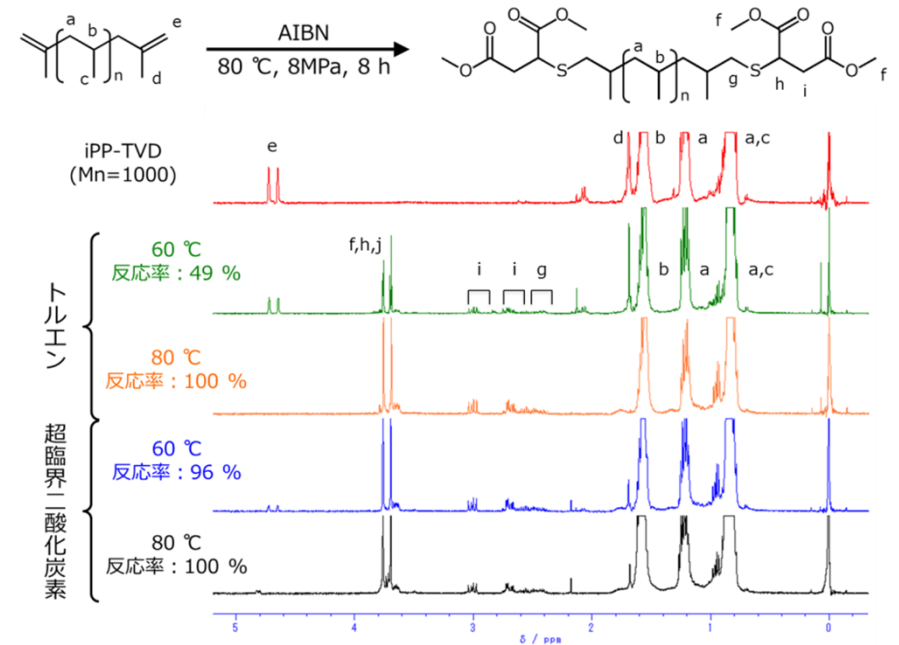
32

### scCO<sub>2</sub>中でのiPP-TVDのチオール・エン反応



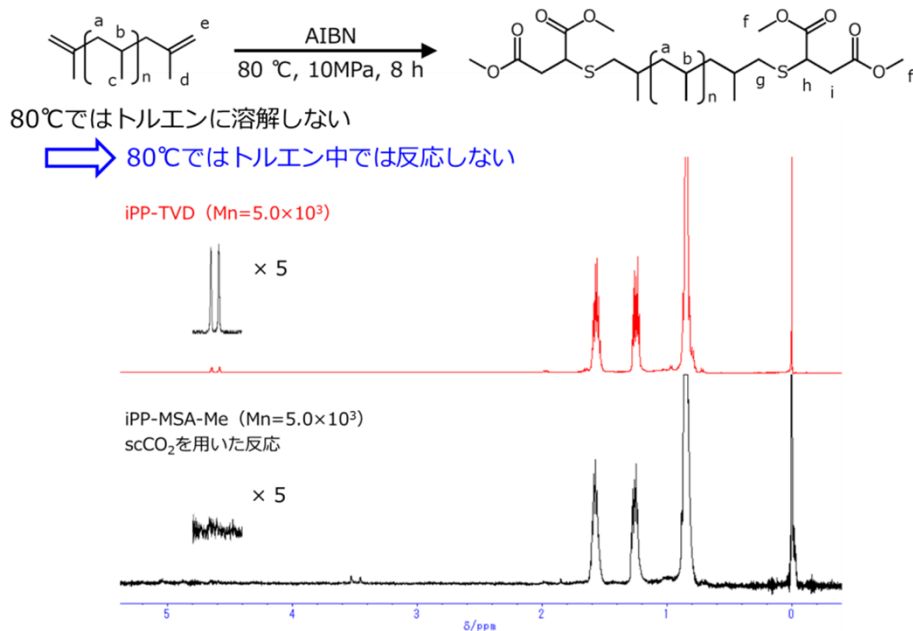
33

### iPP-TVD (1.0×10<sup>3</sup>) のチオール・エン反応の結果 (FT-NMR)



34

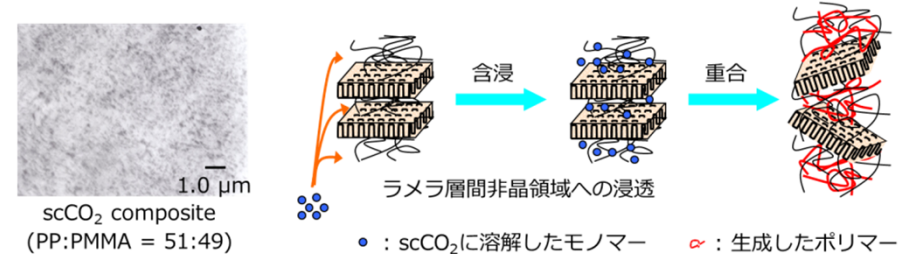
### iPP-TVD (5.0×10<sup>3</sup>) のチオール・エン反応の結果 (FT-NMR)



35

### まとめ

#### 超臨界二酸化炭素(scCO<sub>2</sub>)を用いたin situ重合法とその応用



- ポリオレフィンの非晶領域に試薬を送ることが可能
- 非晶領域でラジカル反応 (重合, チオール・エン反応) が可能
- 形状 (粉末, チューブ, プレート) を問わない反応が可能
- チオール・反応において, 有機溶媒を用いた反応よりも高い反応率

36