

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 1 日現在

機関番号：17301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25340090

研究課題名(和文) 塗布型擬似酵素によるポリオレフィンの機能性オリゴマー化技術の開発

研究課題名(英文) Development of functional oligomer technology of the polyolefin with a paint-type quasi enzyme

研究代表者

中谷 久之 (NAKATANI, Hisayuki)

長崎大学・工学研究科・教授

研究者番号：70242568

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：擬似酵素(TiO₂/ポリエチレンオキシド(PEO)/リノール酸メチル(ML))を用いて作製したポリプロピレン(PP)オリゴマーの構造分析および相容化剤性能の詳細な検討を行った。PPオリゴマーは、作製条件が同一ならば、オリゴマー化率約10%、数平均分子量(M_n)=2,000および分子量分布(M_w/M_n)=2.3のものが得られた。ポリスチレン(PS)のオリゴマー化は、分離タイプの擬似酵素を使用した。TiO₂を重量比で1%を含有させたPSフィルムサンプル(厚み0.05mm)に、MLを塗布して紫外線を8時間照射した場合、分子量が10万以下の割合が70%(未照射2%未満)と迅速に低分子量化した。

研究成果の概要(英文)：Polypropylene (PP) oligomer was prepared by combination of photodegradation using a quasi-enzyme system [TiO₂/polyethylene oxide (PEO) and of methyl linoleate (ML)]. The oligomerization yield is ca. 10%. The number average molecular weight and molecular weight distribution were ca. 2,000 and 2.3, respectively. The oligomerization of polystyrene was performed by the separation type quasi-enzyme system. The ML was painted on the PS film (thickness 0.05mm) containing 1% TiO₂, and the film was photodegraded by UV irradiation for eight hours. The fractions of less than 100,000 molecular weight of the 8h-photodegraded PS film was 70%, showing that the oligomerization quickly occurred.

研究分野：環境高分子材料科学

キーワード：オリゴマー 光酸化劣化 擬似酵素 ポリプロピレン マイクロファイバーセルロース ポリスチレン

1. 研究開始当初の背景

近年の環境問題の高まりから、プラスチックの自然に対する低負荷な廃棄処理法やリサイクル法の開発・研究が世界中で活発に行われている。申請者もポリプロピレン (PP) の易分解・生分解化の研究を行ってきた。その結果、30 ~ 40 での PP の高速光酸化分解に成功した。この分解は、PP に対して従来の TiO₂ 光触媒の約 30 倍の光分解 (自動酸化劣化) 速度を示す TiO₂/ポリエチレンオキシド (PEO) 光触媒 (擬似酵素) システムによって成し遂げられた。従来型の擬似酵素である TiO₂/PEO の単純な塗布では、PP 鎖へのラジカルの転移に対してより効果的な PEO (高分子量) ラジカルが PP 内部へ拡散できないため、光分解速度が非常に遅かった。この欠点を克服するために、植物油 (サラダ油) を加えた塗布型擬似酵素を開発した。TiO₂/PEO より生成させられた植物油由来の低分子量 (リノール酸) ラジカルは、PP 内部へ拡散が可能であり、PP 鎖へラジカルの転移を効率良く行うことができた。さらに、塗布型擬似酵素で光劣化処理 24 時間した PP フィルムを 100 のオープンで熱処理を行うと、自動酸化反応が進行し、PP がオリゴマー化する現象を確認した。

以上の結果を踏まえて、塗布型擬似酵素によるポリオレフィンやポリスチレン (PS) の機能性オリゴマー化を計画した。

2. 研究の目的

図 1 に示す通り、PP 廃材を、塗布型擬似酵素で光劣化処理し、その後、熱ヘプタンで抽出を行うことで内部の自動酸化反応を熱により進行させる。ヘプタンで過剰なアルキ

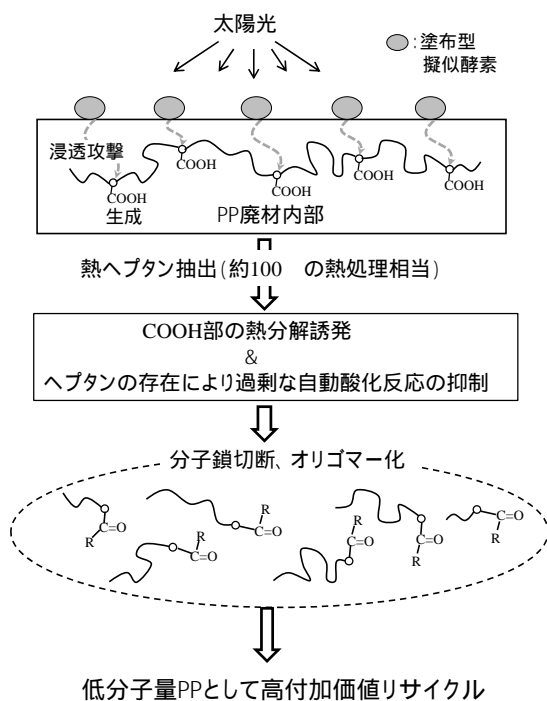


図1 PPオリゴマー回収スキーム

ルラジカルを捕捉させることで、過剰な自動酸化を抑制する。以上により、低分子量ポリオレフィン (オリゴマー) を得る。この得られたオリゴマーが相容化剤や界面活性剤原料となる高付加価値なケミカルリサイクル法の開発を目的とした。また、分離型の擬似酵素を新たに開発し、PS のオリゴマー化も検討を行った。

この目的遂行のために期間内で明らかした点は、以下の 2 点である。

(1) 得られる PP オリゴマーは、末端にのみ極性基を有することから、新規相容化剤となる可能性が高い。そこで、今だ有効な相容化剤が無い PP/ナノセルロース複合材料への適用を行い、新規相容化剤としての利用を検討した。

(2) 分離型擬似酵素による PS のオリゴマー化を検討した。

3. 研究の方法

(1) 分子量 26 万の PP に擬似酵素 (TiO₂ および PEO) を混練して作製した PP(91.5%)/TiO₂(0.5%)/PEO(8%) を厚さ 0.05 mm のフィルムにプレス成形 (50×50×0.05 mm) して使用した。リノール酸メチル (ML) をフィルム表面に塗布 (ML・ml/film・g_{PP}:1:1) し、光分解 (紫外線照射) を 12 時間行った後、ヘプタン抽出により PP オリゴマーを得た (収率約 10%、重量平均分子量 4 千、分子量分布 2.3)。相容化剤の評価は、PP にナノセルロース (MFC: ダイセル製セリッシュ KG-100) を混練して作製した複合材料 (PP/MFC) を使った。

(2) ナノサイズの鑄型となるポリスチレン-*block*-ポリアクリル酸 (PS-*b*-PAA) は、リビングアニオン重合によってポリスチレン-*block*-ポリアクリル酸 *tert*-ブチル (PS-*b*-PtBA) を合成し、これを加水分解することにより得た。この PS-*b*-PAA を 6 mg/ml の濃度でトルエン中に溶解することで逆ミセルを形成し、オルトチタン酸テトライソプロピル (TTIP) の 2-プロパノール溶液を PAA : Ti = 1 : 1、1 : 2 および 1 : 4 のモル比となるように加え、1 時間攪拌を行った。調製した TiO₂ 含有ミセル溶液を PS のトルエン溶液に混合し、キャスト法により TiO₂ の割合が 1 wt% のハイブリッドフィルムを作製した。ミセルの粒径測定に動的光散乱 (DLS) 測定、PS/TiO₂ フィルムの構造評価は、透過型電子顕微鏡 (TEM) 測定を行った。PS のオリゴマー化は、高圧水銀灯でハイブリッドフィルムに UV 照射して行った。

4. 研究成果

(1) PP/ナノセルロース複合材料用 PP オリゴマー相容化剤の検討

PP が疎水性であるのに対して、セルロースは、親水性であるため、PP 中では凝集しやすい。そのため高分散化が非常に難しい。セルロースは 6 員環構造の D 型ブドウ糖 (D-

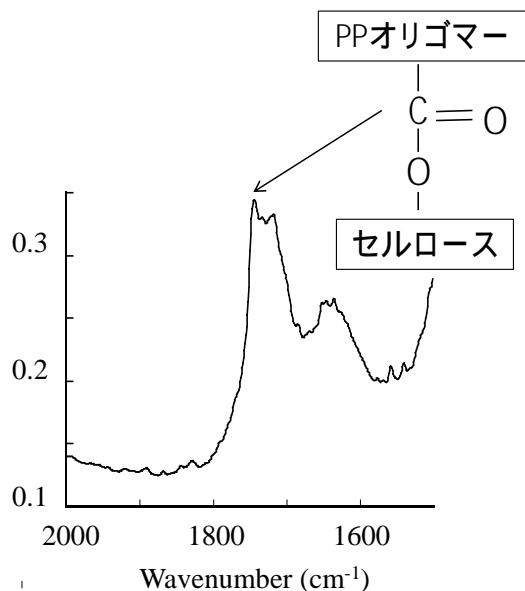


図2 FT-IR spectrum of PP(68%) /MFC(30%) /PP oligomer (2.5%) composite

グルコピラノース) が -1,4 グリコシド結合した多糖類 (高分子) である。他の極性基と反応性がある水酸基 (アルコール) を複数持ち、特に 1 級アルコールである 6 位に結合した水酸基の反応性が高い。相容化剤として働く条件の一つとしてセルロース水酸基との反応性が挙げられる。セルロース同士が水素結合により凝集するのを防ぐためには、この水酸基と反応してセルロース表面を覆い、疎水性に変える必要がある。特に MFC は表面積が大きく凝集しやすいので迅速に反応させる必要がある。図 2 に PP/MFC 複合材料に PP オリゴマーを添加したサンプルの FT-IR スペクトルを示す。1740 cm^{-1} 付近にエステル基に帰属されるピークが観察されることから、MFC と PP オリゴマーが結合していることが推察された。ポリマー体に比べて分子量が低いオリゴマー体であるため、分子運動性に優れることから、混練時に迅速にセルロース表面の水酸基と反応することが分かった。

PP(69%)/MFC(30%)/PP オリゴマー (0.75%) の断面の SEM 写真を図 3 に示す。PP(70%)/MFC(30%) では MFC 同士の多数の絡み合い (凝集) が観測され、また MFC の繊維が明確に確認できた。これらの傾向は典型的な界面接着性に乏しい複合材料に見られる挙動であった。一方、PP オリゴマーをわずか 0.75% 添加しただけで図 3 に示すように、MFC 表面が PP オリゴマーとの反応により疎水化され、PP マトリックスが付着しているように見えた。そのため、はっきりとした繊維は観察し難くなり、絡み合いは見えなかった。PP オリゴマーは優れた相容化剤と

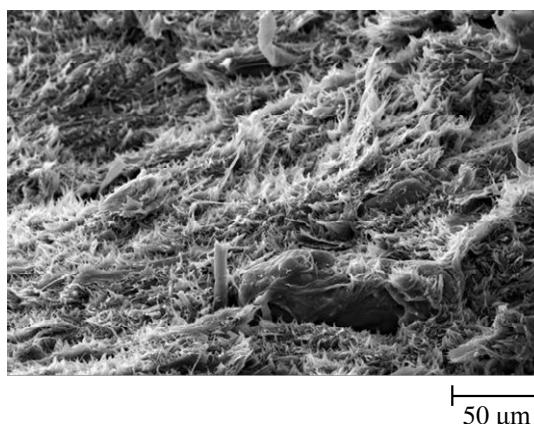


図 3 SEM photograph of PP(69%) /MFC(30%)/PP oligomer (0.75%)

して働いていることが確認できた。

優れた相容化剤の条件として分散性の向上の他に界面強度の補強が挙げられる。MFC と PP オリゴマーはエステル結合で結びついているため、強度がある。一方、PP と PP オリゴマーの間は分子鎖の絡み合いで結びついている。強度を上げるには、絡み合いの数を増やす必要がある。界面強度補強の観点では、オリゴマー体よりもポリマー体の方が適している。図 4 に PP オリゴマーの分子量曲線を示す。PP オリゴマー体は分子量分布 ($M_w/M_n=2.3$) を持っており、図に示すように分子量 1 万以上の高分子量成分も存在している。しかしながら、同時に 1 千以下の低分子量成分も存在している。そのため、界面強度は複雑な挙動を示すと考えられる。

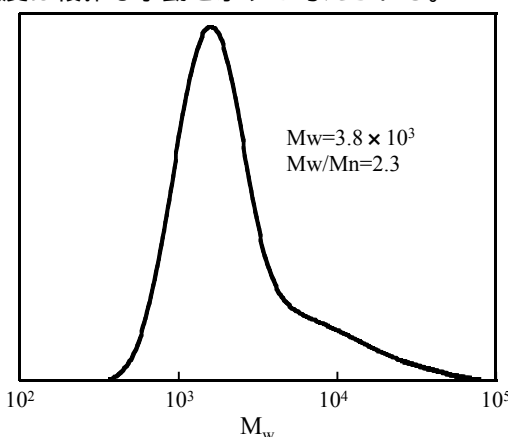


図 4 Molecular weight distribution curve of PP oligomer

PP/MFC 複合材料のヤング率に対する PP オリゴマーの添加効果を示す。PP オリゴマーを 0.75% 添加した場合、複合材料のそのヤング率は未添加のもの約 3 倍高い値を示した。ヤング率の上昇は界面強度が向上したことを意味し、PP オリゴマーの添加は界面強度を大幅に向上させることが分かった。PP オリゴマー添加は界面強度の補強性能も有しており、優れた相容化剤であるといえよう。しかしながら、PP オリゴマーの添加量を 2.5% に上げるとそのヤング率は、0.75% 添加量のものより約 30% 低下した値を示した。こ

の界面強度向上の添加量に対する複雑な挙動は、低分子量成分と高分子量成分が混在するPPオリゴマーの分子量分布によるものと思われる。さらなる相容化剤機能の向上には、PPオリゴマーの分子量の制御が必要であることが分かった。

また、市販のマレイン酸変性PP(MAPP)相容化剤と比較も行った。その結果、PPオリゴマーの添加はMAPPと比べ、PPマトリックスの結晶部への影響が少ないことが分かった。

(2) 分離型擬似酵素によるPSのオリゴマー化の検討

我々はTiO₂/PEOにMLを組み合わせた新規光触媒システム(擬似酵素システム)を開発し、このシステムをポリスチレン(PS)表面に塗布することでPSの生分解化に成功した。しかし、PSの厚みの増加に伴い分解率が減少するという問題が残された。分解率を向上させる一つの手法として、汎用性は低下するが、PS中にTiO₂粒子を均一にナノ分散させる方法が挙げられる。本研究では、TiO₂粒子を均一にナノ分散させた光分解性PSの作製を試み、その表面にMLを塗布し(分離型擬似酵素)光照射を行うことでPSのオリゴマー化を行った。

TiO₂粒子を均一にナノ分散させるために、その鋳型として、PS-*b*-PAAをリビングアニオン重合により合成した。合成を行ったPS-*b*-PAAは、Mn=125,000, Mw/Mn=1.39分子量分布、およびブロック比は、PS:PAA=4:1であった。取り込み前のポリマーミセルの平均粒子径が11.3nmであったのに対し、取り込み後の平均粒径の値は、それぞれPAA:Ti⁴⁺=1:1, 1:2および1:4の場合、299nm, 245nmおよび277nmであり、PAAに対しての前駆体の量の違いにより粒径の大きな変化は観測されなかった。これは、が逆ミセルコア内にTiO₂粒子が取り込まれ粒径が大きくなるが、取り込まれるTiO₂粒子は一定であることが示唆された。

図5にPS/TiO₂ハイブリッドフィルムの

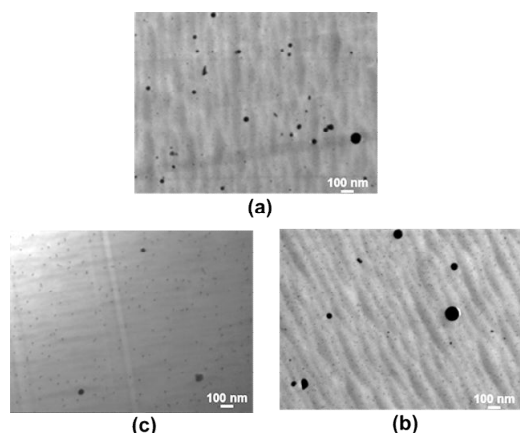


図5. TEM image of hybrid films PS/TiO₂ of (a)COOH : Ti⁴⁺=1:1, (b)COOH : Ti⁴⁺= 1:2 and (c)COOH : Ti⁴⁺= 1:4.

TEM像を示す。すべてのTEM像において、100から20nmの酸化チタン粒子がPSマトリックス中でのナノ分散が確認された。

作製したPS/TiO₂ハイブリッドフィルムに紫外光を照射し、GPC測定を行った結果、PS/TiO₂フィルムのみは、低分子化に時間を要したが、PS/TiO₂フィルムにMLを追加塗布し、紫外光を照射した場合、低分子化が促進された。以上の結果より、PS/TiO₂フィルムのみでは、光劣化によりPSが架橋反応を起こすため、分解反応が抑制されてしまうことが分かった。また、この架橋による抑制反応は、MLの追加塗布で抑制できることも分かった。ナノサイズのTiO₂を重量比で1%を含有させたPSフィルムサンプル(厚み0.05mm)に、MLを塗布して紫外線を8時間照射した場合、分子量が10万以下の割合が70%(未照射2%未満)と迅速に低分子化した。

以上の結果、分離型擬似酵素を使うとPSを迅速にオリゴマー化できることが分かった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

H. Nakatani, S. Motokucho, K. Miyazaki, "Preparation of novel polypropylene oligomer compatibilizer for polypropylene/micro fibrous cellulose composite and its addition effect", Polym. Bull., 72(10), 2633-2647 (2015) (DOI: 10.1007/s00289-015-1427-z) 査読あり

M. Hamadate, R. Sato, K. Miyazaki, H. Nakatani, "Additive effects of tripalmitin and low density polyethylene on morphologies and tensile properties of polybutene-1/micro fibrous cellulose composite", Polym. Bull., 70(12), 3317-3330 (2013) (DOI: 10.1007/s00289-013-1024-y) 査読あり

〔学会発表〕(計10件)

中谷久之、本九町卓、宮崎健輔、擬似酵素システムを用いたマイクロセルロースファイバー/ポリプロピレン複合材料の改良、マテリアルライフ学会第26回研究会、2015年07月04日~2015年07月05日、群馬大学太田キャンパス(群馬県、太田市)

中谷久之、本九町卓、宮崎健輔、マイクロセルロースファイバー/ポリプロピレン複合材料用ポリプロピレンオリゴマー相容化剤の開発、第64回高分子学会年次大会、2015年05月29日~2015年05月30日、札幌コンベンションセンター(北海道、札幌市)

中谷久之、各種ポリマー/ナノファイバー複合材料の作製方法、高分子学会第13回高

分子ナノテクノロジー研究会講座、2015 年 03 月 09 日～2015 年 03 月 09 日、産業技術総合研究所 臨海副都心センター 別館 IT・バイオ融合棟（東京都、江東区）

宮崎健輔、中谷久之、光触媒/ポリエチレンオキシド/不飽和脂肪酸エステルを用いたポリスチレンの可視光分解、第 63 回高分子学会討論会、2014 年 09 月 24 日～2014 年 09 月 26 日、長崎大学文教キャンパス（長崎県、長崎市）

中谷久之、擬似酵素を用いたポリプロピレン/ナノセルロース複合材料用相溶加剤の開発、第 9 回次世代ポリオレフィン総合研究会、2014 年 08 月 06 日～2014 年 08 月 07 日、首都大学東京 秋葉原サテライトキャンパス（東京都、千代田区）

中谷久之、ナノファイバー補強ポリマーの作製とその応用、高分子学会主催講演会 14-2 ポリマーフロンティア 21、2014 年 06 月 06 日～2014 年 06 月 06 日、東工大蔵前会館ロイヤルブルーホール（東京都、目黒区）

佐藤亮作、浜舘雅人、宮崎健輔、中谷久之、天然木質ろう成分の添加がポリブテンの力学的性質に与える影響、日本化学会北海道支部 2013 年夏季研究発表会、2013 年 07 月 20 日～2013 年 07 月 20 日、北見工業大学（北海道、北見市）

浜舘雅人、宮崎健輔、中谷久之、エタノール分散法を用いたシンジオタクチックポリプロピレン/ナノセルロース複合材料の作製、日本化学会北海道支部 2013 年夏季研究発表会、2013 年 07 月 20 日～2013 年 07 月 20 日、北見工業大学（北海道、北見市）

宮崎 健輔、荒井 孝行、寺野 稔、中谷 久之、塗布型擬似酵素システムを用いたポリプロピレンの光分解、マテリアルライフ学会 第 24 回研究発表会、特別講演会、2013 年 07 月 05 日～2013 年 07 月 06 日、京都工芸繊維大学（京都府、京都市）

荒井孝行、宮崎健輔、寺野稔、中谷久之、酸化チタン系触媒によるポリプロピレンの酸化生分解化、第 62 回高分子年次大会、2013 年 05 月 29 日～2013 年 05 月 31 日、京都国際会議場（京都府、京都市）

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

出願状況（計 0 件）

取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

長崎大学 高分子材料学研究室

<http://nagasaki-polymer.jimdo.com/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中谷 久之（NAKATANI, Hisayuki）

長崎大学・工学研究科・教授

研究者番号：70242568