

Title	チーグラナータ触媒を用いたポリプロピレンの酸化劣化初期におけるラジカル生成機構の検討
Author(s)	飛田, 泰良
Citation	
Issue Date	2017-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/14259
Rights	
Description	Supervisor: 寺野 稔, マテリアルサイエンス研究科, 博士

氏名	飛田泰良		
学位の種類	博士(マテリアルサイエンス)		
学位記番号	博材第422号		
学位授与年月日	平成29年3月24日		
論文題目	Initial oxidative degradation of polypropylene through radical formation during polymerization		
論文審査委員	主査	寺野 稔	北陸先端科学技術大学院大学 教授
		江 東林	同 教授
		金子達雄	同 教授
		谷池俊明	同 准教授
		新田晃平	金沢大学 教授

論文の内容の要旨

Polypropylene (PP) has been widely used in various industrial fields because of its wide variety of characteristics. However, the oxidative degradation of PP easily proceeds, which leads to poor mechanical properties and limits its long-term applications. While the degradation of PP has been well studied in terms of reaction intermediates and structural factors that influence the rate of degradation, the origin of initial radicals has been long overglanced despite the fact that their presence triggers the auto-oxidation. The objective of this dissertation is to enhance an innovative technology for the low-additive stabilization or for more high stability of PP, investigation of the origin of initial radical during polymerization was performed. In addition, to extend the stability of PP by progress control of the initial oxidative degradation, a radical trapping approach with nitroxide compounds as a radical scavenger was also performed.

In chapter 2, the impacts of polymerization parameters on the lifetime of as-synthesized PP reactor powder were investigated. Propylene polymerization conditions were varied and the OIT of the obtained polymers were analyzed by CL analysis. All results which the impacts of polymerization parameters on the lifetime of polymer were laid in the same correlation line between polymerization yield and OIT. PP powder obtained at high yield conditions exhibited shorter lifetime than polymer obtained at low yield conditions, regardless the lower concentration of catalyst residues. These results suggested that initial radicals were already formed in polymerization. Polypropylene produced under a higher yield condition exhibited a shorter lifetime with a larger amount of oxidative products after air exposure, suggesting the presence of a larger amount of initial radicals. The addition of a nitroxide radical trapping agent drastically enhanced the stability of as-synthesized polymer by passivating the initially formed radicals. Different experimentation approaches revealed that initial radicals are plausibly formed in polymerization.

In chapter 3, in order to prove the presence of initial radicals and stabilize as-synthesized PP, a radical trapping strategy using nitroxide radical trapping agent was applied. It was found that the lifetime of as-synthesized PP significantly increased in the presence of nitroxide trapping agent (TEMPO), indicating the suppression of peroxy radical formation by grafting of TEMPO to initial radicals. It was also shown that these factors which can mislead the results were removed by polymer washing and catalyst extraction. PP produced at higher polymerization yield showed the higher lifetime improvement and the higher amount of TEMPO was required to reach the maximum lifetime. Using a calibration curve synthesized with PP and BPEA, quantitative determination with profluorescence nitroxide (PFN) in polymer by fluorescence spectrophotometer was performed, the result of the concentration of PFN in PP functionalized with PFN was proved the presence of initial radicals in PP. From these results, the presence of initial radicals were successfully proved and stabilized as-synthesized PP by a radical trapping strategy using nitroxide radical trapping agent.

In this dissertation, the investigation of the origin of initial radical during polymerization was performed. These results showed a the possibility of enhancing an innovative technology for the new stabilization strategy and applications by functionalization was provided.

KEYWORD: polypropylene / Ziegler-Natta catalyst / oxidative degradation / radical trapping agent / TEMPO / initial radicals

論文審査の結果の要旨

汎用樹脂であるポリプロピレン (PP) は優れた特性を持つだけでなく、安価かつ軽量であることから幅広い分野に用いられている。しかし PP は空气中で酸化劣化しやすい材料であり、それにより力学的性質が著しく低下する。そのため近年、劣化を促進させやすい材料との複合材への応用や過酷な環境下への使用領域拡大のために、新規長寿命化手法の開発が望まれている。これまで PP の酸化劣化に関する研究は多く行なわれており、PP の酸化はラジカル生成により開始され、その後は自動酸化劣化機構に従って進行することが知られている。しかし、酸化の初期反応であるラジカル生成に着目した報告は無く、現在も劣化開始メカニズムは解明されていない。

そこで、本研究では PP 系材料の新規高寿命化手法を開発するための知見を得ることを目的として、工業的に最も広く用いられているチーグラウ・ナッタ触媒を用いた PP の酸化劣化初期におけるラジカル生成に関する検討を行なった。

まず、重合中のラジカル生成に着目し、様々な重合条件を変更して生成した重合粉末の安定性を評価した結果、重合粉末の安定性が触媒残渣や高分子の一次構造などではなく、触媒当たりの収量の増加という重合条件による影響を強く受けていることが示された。近年、

チーグラ・ナッタ触媒に関して、触媒化学的な見地から報告されている重合中のラジカル生成に関する実験的、計算科学的な検討を踏まえて、本研究では初期ラジカルが重合中に生成されており、高収量な重合条件であるほど生成されるラジカル量が多いことを示すことが出来たと考えている。

次に、2,2,6,6-テトラメチルピペリジ-1-オキシフリーラジカル (TEMPO) をラジカル捕捉剤として重合直後のポリマーに添加することで、重合中に生成されたラジカルの捕捉と、それによる PP の安定化を試みた。様々な洗浄法を検討することで、触媒残渣や残留 TEMPO など PP に結合した TEMPO 以外の安定性への影響をすべて排除したにも関わらず、TEMPO の導入により PP の安定性は著しく上昇し、本手法により酸化劣化を抑制できることが示された。また、ラジカルと反応することで量子効率が著しく向上する前蛍光性ニトロキシドを用いることで、PP 中におけるラジカルの存在をより明確にすることが出来た。

この研究により、PP の酸化劣化の初期反応であるラジカル生成が重合中に起こっていることを初めて実験的に示し、さらにそれを利用した PP の高安定化にも成功した。

これらの知見は、最も広く用いられている汎用樹脂である PP に関してだけでなく、すべての高分子の高安定化に新たな知見を与えるものであり、したがってこの成果は博士 (マテリアルサイエンス) の学位論文として十分価値あるものと認めた。