

Title	ポリプロピレンの熱分解に及ぼすポリマー一次構造と触媒残渣の影響
Author(s)	畑中, 知幸
Citation	
Issue Date	1996-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2250
Rights	
Description	材料科学研究科, 修士

ポリプロピレンの熱分解に及ぼすポリマー一次構造と触媒残渣の影響

畑中 知幸 (寺野研究室)

1) 緒言 現在工業的なポリプロピレン (PP) の製造においては脱灰工程が省略化されている。これは PP 中に残存する触媒残渣の量が PP の物性に悪影響を与えないレベルであるという認識に基づくものであるが、しかし一方で酸化防止剤等の添加が必要不可欠とされており、これが無い場合に成形加工時または使用時において PP は劣化することが知られている。また立体規則性等の一次構造も PP の劣化に大きく関与していることが知られている。しかしこれらの劣化要因についての検討は、そのほとんどが同時に存在する他の劣化要因を包含した状態で行われており、また高活性型触媒に移行した現在においては、劣化への触媒残渣の影響などはあまり考慮されていない。そこで本研究は PP の熱分解に及ぼす触媒残渣および立体規則性の影響についてそれぞれ独立に検討することにより、劣化における PP 独自の持つ要因について明確化することを目的とした。

2) 実験 触媒残渣の影響を検討するために、試料 A, B として Ti 残渣量を多くしたものを、また試料 C として Ti 残渣量を少なくしたものを調製した。また一次構造の影響について検討するため、試料 D, E には高立体規則性、試料 F, G には低立体規則性でそれぞれ分子量の異なるものを調製した。そして各試料について空气中 200 °C で所定時間熱処理を行った。なお各試料の分子量は GPC の結果から、ペンタッド分率は¹³C-NMR の結果からそれぞれ算出した。また PP 中に含有する Ti 残渣の定量は、蛍光 X 線分析によって行った。

3) 結果と考察 熱処理前の PP の分子量を M_0 、熱処理後の PP の分子量を M^* とした時の熱処理による分子量変化の割合 (M^*/M_0) を熱酸化劣化の指標として、その Ti 残渣量による影響について検討した。その結果 Ti 残渣量の増加に伴い劣化が進行し、特に M_w でその傾向が顕著であることがわかった。

Table 1 Thermal Degradation of Low Molecular Weight PP

Sample	mmmm ^{a)} (%)	Treated Time (min)	$\bar{M}_n$ ^{b)}
D (Isotactic PP)	99	0 20	5000 1000
E (Atactic PP)	21	0 20	5000 4000

a) Isotactic pentad fraction was evaluated from the result of ¹³C-NMR

b) $\bar{M}_n$ was evaluated from the result of GPC

Table 2 Thermal Degradation of High Molecular Weight PP

Sample	mmmm ^{a)} (%)	Treated Time (min)	$\bar{M}_n$ ^{b)}
F (Isotactic PP)	98	0 20	21000 1000
G (Atactic PP)	23	0 20	35000 34000

a) Isotactic pentad fraction was evaluated from the result of ¹³C-NMR

b) $\bar{M}_n$ was evaluated from the result of GPC

図 1:

た。このことは高分子量成分の方が熱酸化劣化を受けやすいことを示唆している。また一方で、Ti 残渣のほとんど存在しない PP においても劣化が進行していることから熱酸化劣化に対し、Ti 残渣のみならず PP の分子構造 (一次構造) の影響も少なくないことが考えられた。

次に PP の熱酸化劣化に及ぼす一次構造の影響を明らかにするために以下の検討を行った。低分子量 PP について Isotactic PP および Atactic PP を熱処理した際の分子量低下は、Isotactic PP において M_n が 5000 から 1000 へと大きいのに対し、Atactic PP においては 5000 から 4000 と小さかった。さらに高分子量 PP について同様の検討をしたところ、Isotactic PP で M_n が 21000 から 1000 へと、上述の低分子量 PP と比較しても大きく劣化したのに対し、Atactic PP においては 35000 が 34000 とほとんど劣化が認められなかった。以上の結果から PP の熱劣化は Isotactic 部位で主として起こっていることが予想されたため、次に Syndiotactic PP において同様の検討を行ったところ、本条件においてほとんど劣化しないことが分った。

keywords

ポリプロピレン, 熱酸化劣化, 立体規則性, 分子量, 触媒残渣