

Title	不活性雰囲気におけるポリプロピレンの熱及び光劣化 開始要因に関する研究
Author(s)	上田, 紘
Citation	
Issue Date	2004-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/3107">http://hdl.handle.net/10119/3107</a>
Rights	
Description	Supervisor:寺野 稔, 材料科学研究科, 修士

## C18a5 不活性雰囲気におけるポリプロピレンの熱及び光劣化開始要因に関する研究

上田 紘 (寺野研究室)

【緒言】ポリプロピレン (PP) の劣化に関する研究は以前から行なわれているにもかかわらず、その開始反応の詳細については今までほとんど明らかにされていない。本研究では、空気中に含まれる微量化合物が影響する可能性を排除するため、PP の合成を始めすべての実験を不活性雰囲気下で行なうことで、PP の熱及び光劣化開始要因についての直接的な知見を得ることを目的とした。

【実験】PP の合成は  $MgCl_2$  担持型 Ziegler 触媒を用い、助触媒としてトリエチルアルミニウム (TEA) : 1mol/L、電子供与体としてシクロヘキシルメチルジメトキシシラン : 0.1mol/L、溶媒としてトルエン : 100ml を用い、常圧スラリー重合法によって重合温度 70 °C、重合時間 20 分の条件で行なった。重合後、PP に含まれる触媒残渣を取り除くためにトルエン及び/またはエタノール・水・塩酸の混合溶液を用いて洗浄し、減圧乾燥したものを試料とした。そして、劣化開始要因と推測される物質を添加することにより劣化開始要因の特定を行なった。

熱劣化条件は成形加工時を想定して温度 200 °C とし、劣化時間 20 分、窒素雰囲気下とした。光劣化条件は光源にキセノンランプを用いて光の波長 300 ~ 800nm、光の強度  $500Wm^{-2}$ 、温度 63 °C、窒素または種々の雰囲気下で所定時間行なった。触媒残渣量は誘導結合プラズマ(ICP)分光測定を用いて算出し、劣化の進行は GPC 測定による分子量の変化により評価した。

【結果と考察】トルエン洗浄後にエタノール・水・塩酸の混合溶液を用いて洗浄を行なった。その結果、Ti 残渣量は 0.50mg/g-pp から 0.011mg/g-pp まで減少した。この試料を用いて助触媒を添加し、熱劣化試験を行なった(Fig. 1)。その結果、助触媒が比較的多い場合でも分子量の低下が見られず、助触媒単独では劣化に及ぼす影響は少ないものと思われた。

一方、光劣化の開始に関しては空気存在が必要であることが既に当研究室の結果から明らかとなっている<sup>1)</sup>。そこで、空気中の水分に注目し、トルエンで洗浄した Ti 残渣を多く含む PP を用い水蒸気雰囲気中で光劣化試験を行なったところ、劣化の進行が見られた。次に、エタノール・水・塩酸の混合溶液を用いて洗浄した Ti 残渣の少ない PP に  $TiCl_4$  と水を反応させて得られた化合物を添加して光劣化試験を行なった(Fig. 2)。その結果、劣化の進行が見られたので光劣化の開始には Ti 種と水両方の接触が必要であることがわかった。以上より、高安定性 PP を開発するための知見を得ることができた。

### 【参考文献】

- 1) H.Nakatani, K. Nakamura, H. Ueda, B. Liu and M. Terano, 26th Australasian Polymer Symposium proceeding C5/2 (2003).

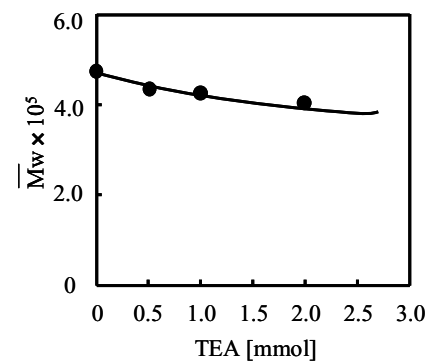


Fig.1 Dependence of  $M_w$  with addition of TEA

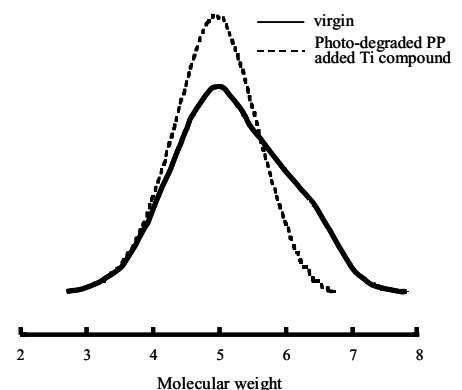


Fig.2 Comparison with virgin and photo-degraded PP added Ti compound

### Keywords

ポリプロピレン、ziegler 触媒、劣化開始反応、Ti 化合物