# 新規多分岐状ポリスチレンの開発について

企業リポート

野々川大吾*，武井俊夫**，森田毅***

Development of Novel Hyperbranched Polystyrene

**Key Words**：polystyrene, hyperbranch, macromonomer,

## 1．はじめに

世の中には，食品容器，食器，文房具，家電製品，自動車など，プラスチックを使用した多種多様な製品が存在しています．プラスチック材料は用途により汎用プラスチック，エンジニアリングプラスチック（エンプラ），スーパーエンジニアリングプラスチック（スーパーエンプラ）などに大きく分類され，近来，IT関連の成長と共にエンプラ，スーパーエンプラの需要が伸びてきておりますが，絶対的な需要量としては，汎用プラスチックには遠く及びません．しかしながら，量的に優勢を示す汎用プラスチックでありますが，様々な課題が残されております．課題の幾つかを解決する手段の１つとして，汎用ポリマーの骨格に分岐状構造を導入した分岐ポリマーは，物性や加工特性を飛躍的に向上させる可能性を秘めております．ポリスチレン（以降PSと略す）の場合，工業的規模での生産は，多官能触媒を用いた手法に留まっておりました。このたび弊社では，PSの合成に使用可能な新規な分岐剤の開発とその分岐剤を用いた多分岐状PSの工業化に成功しましたので報告します．

＊Daigo NONOKAWA
1975年12月生
東京大学大学院・工学系研究科・化学生命工学専攻修了（2001年）
現在，大日本インキ化学工業（株），石化技術本部，スチレン技術グループ，修士，高分子化学・有機合成化学
TEL：043-498-2112（研究室）
FAX：043-498-4119（研究室）
E-mail：daigo-nonokawa@ma.dic.co.jp

＊＊Toshio TAKEI
1953年５月生
大阪府立大学・応用化学専攻・博士後期修了（1981年）
現在，大日本インキ化学工業（株），石化技術本部，スチレン技術グループ，グループマネージャー，博士，有機色素合成と物性
TEL：043-498-2112
FAX：043-498-4119
E-mail：toshio-takei@ma.dic.co.jp

＊＊＊Tsuyoshi MORITA
1953年11月生
大阪大学大学院・工学研究科・プロセス工学専攻修了（1981年）
現在，大日本インキ化学工業（株），石化事業部，事業部長，博士，有機合成化学，高分子化学
TEL：03-5256-3291
E-mail：tsuyoshi-morita@ma.dic.co.jp

## 2．開発のポイント

### 2.1 分岐剤の開発

開発当初，分岐剤としては，様々な構造が考えられましたが，ゲル化防止を考慮した場合，重合後段では分岐剤自身の動きが抑制されるものが好ましいと推定し，分岐剤自身がある程度の分子量であることが必須であると判断しました．そこで，ポリオールを核としたデンドリマー構造の末端に，ラジカル反応可能なメタクリロイル基を導入した重量平均分子量（Mw）：3000程度の分岐剤を調整しました．（Fig.１）

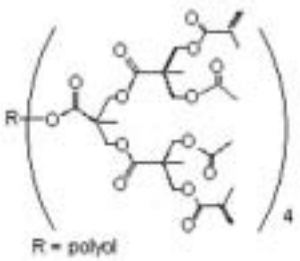



Fig.１ 分岐剤構造

### ２.２多分岐状PSの合成

所定量のスチレンモノマー，分岐剤，トルエン，単官能の有機過酸化物をアンプル状容器に仕込み，窒素封管後，115～160℃の範囲の温度プロフィールで重合を行ない，得られたPSをRI-GPCなどで分析したところ，分岐剤無添加の場合と比較して，高分子量・高分岐化が確認されました．（Table.1）

Table１　重量平均分子量（Mw）と分岐の割合

| | Mw×$10^4$ | 分岐の割合 1) |
|---|---|---|
| 1. 分岐剤有 | 48. 1 | 0. 39 |
| 2. 分岐剤無 | 26. 9 | 0. 60 |

１）多角度散乱GPC（MALS-GPC）による，Mw-粒子径（R.M.S Radius）の両対数の傾き．数値が小さくなると高分岐化していることを表す.

### ２.３連続塊状重合法による検討

前述したような多分岐状PSの工業化を目的として，連続塊状重合法による多分岐状PSの検討を行いました．なお，連続塊状重合法としては，大日本インキ化学工業（株）がPS製造用に開発した攪拌式槽型反応機とスタティックミキサー型の管状反応器を組み合わせた装置を使用しました．重合装置の簡単なプロセスシートをFig２.に示します．比較対象の樹脂としては，当社で商業生産している直鎖状の汎用PS（Mw26万）を使用しました．その製造方法としては，スチレンモノマーに分岐剤を均一に溶解させた後，130～160℃の範囲の温度プロフィールで重合を行い，その後ポリマー溶液を200℃以上に加熱しながら真空下の脱揮槽で未反応モノマーと溶剤を除去し，最終的に出てきたストランド状の溶融ポリマーをペレット化しました.[1)]

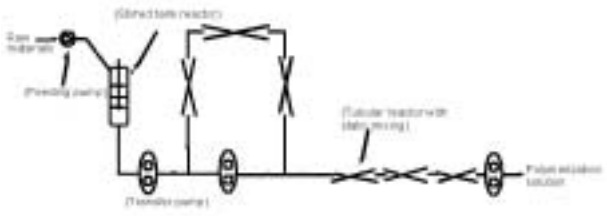


Fig.２　連続塊状重合プラント概略図

### ２.４多分岐状PSの樹脂物性と特性評価

連続塊状重合により得られた多分岐状PSの樹脂物性と特性評価を直鎖状PS（Mw26万）とともにTable２，Graph.１，２に示します.

今回取り上げた多分岐状ポリスチレンは下記のような特徴を有していることが確認されました.

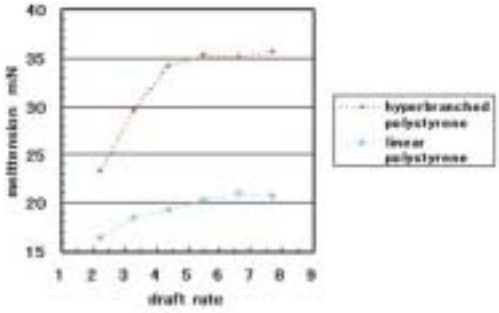
① 直鎖状PSよりも高分子量であるにも関わらず，溶融状態の流動性が良好である．（つまり，同分子量の直鎖よりも粘度が低下する.）（Table２）

② JIS試験法に基づくプラスチック成形品においては基礎的物性値に大きな差は見られない.（Table２）

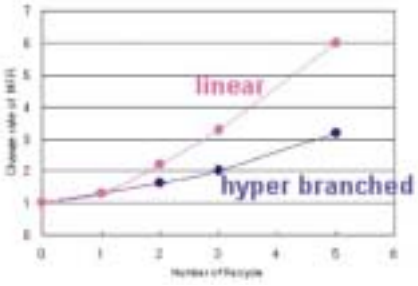
③ 溶融状態での張力は，直鎖よりも1.5～1.8倍高い.（ポリマー鎖同士のより密な絡み合いが形成されていると考えられる.）（Graph.１）

④ 熱履歴による分子量低下が抑制される．（①で記載したように流動性が良いため剪断発熱が抑制されたためと考えられる.）（Graph.２）

特に，③と④については，Fig.３に示すような分岐剤の成長分子同士が反応した，pom-pom構造が大きく寄与していると推定しています。




Graph.１　多分岐状PSと直鎖PSの溶融張力




Graph.２ 多分岐状PSと直鎖PSの熱履歴（220℃）の関係

Table２　多分岐状PSと直鎖PSとの基礎物性比較

| | 分子量 Mw×$10^4$ | 分岐の割合 1) | MFR g/10min. | ビカット軟化点温度/℃ | シャルピー衝撃強度 /KJ/$m^2$ | 曲げ弾性率 /MPa | 最大曲げ強度 /MPa | ロックウェル硬度 /Mスケール |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ①多分岐 | 30. 4 | 0. 40 | 2. 7 | 102 | 2. 4 | 3400 | 105 | 63 |
| ②直鎖 | 26. 4 | 0. 60 | 2. 2 | 103 | 2. 4 | 3400 | 108 | 66 |

１）多角度散乱GPCによる，Mw-粒子径（R.M.S Radius）の両対数の傾きで表示．数値が小さくなると高分岐化していることを表す.

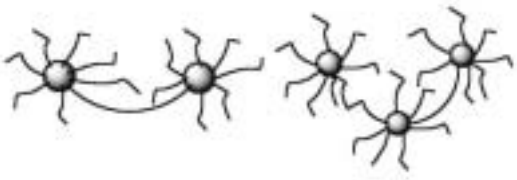


Fig.3 pom-pom構造の1例

Table.2　多分岐状PSと直鎖PSとの基礎物性比較

## 3．結論

以上述べてきた通り，PSのラジカル重合に適用可能な分岐剤の開発に成功し，この分岐剤を使用した多分岐状PSの特性の一部を明らかにしました。今回開発したような多分岐状PSは，加工特性を向上させる能力に長けており，例えば，シート，フィルム成形での厚み精度の向上や，発泡シート・ボード生産時の押出圧力低下や生産性の向上，発泡シートの二次成形（例えば，容器成形）の成形範囲の拡大などに期待を寄せております。既に一部のユーザーではその効果が認められており，使用して頂いておりますが，引き続き，顧客満足度のより高いグレードの開発を行っており，製品ラインナップの拡充を図っていくつもりです。

## 4．引用文献

1）森田毅，中川洪，日化協月報，43（3），14（1990）