



ボロン酸を用いた高付加価値化とリサイクル性

広島大学大学院 先進理工系科学研究科

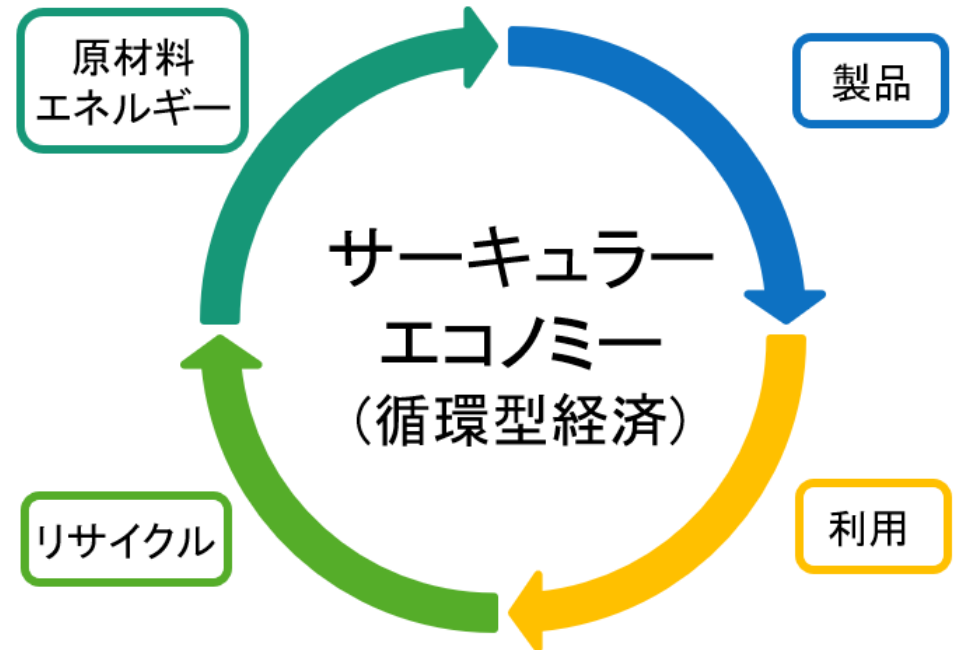
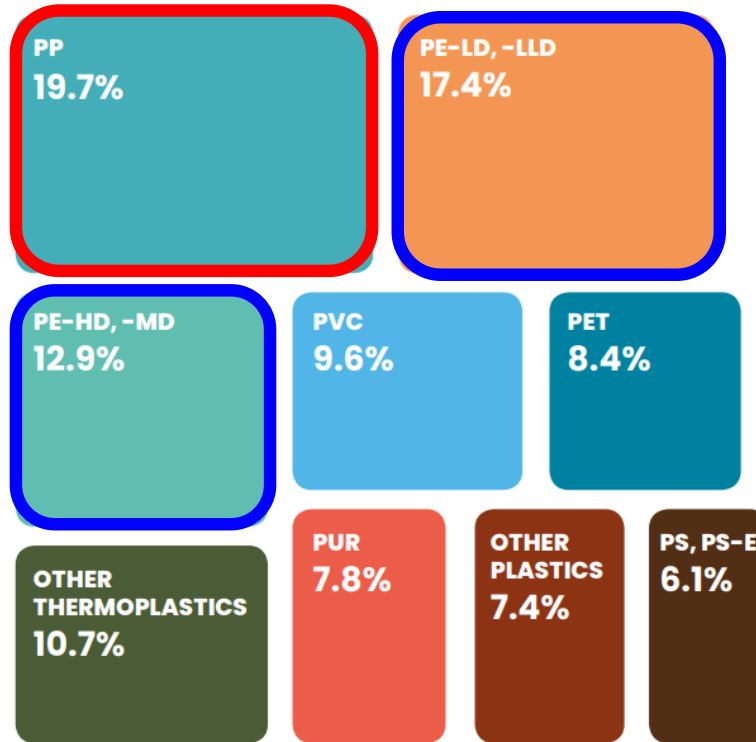
田中 亮



ポリオレフィン消費の現状と課題

熱可塑性樹脂の
約半分がPE・PP

加工性・高耐熱性
軽量, 耐薬品性,
機械的強度



廃材のリサイクルやリサイクル材の積極利用 ・ 高機能化 → サークュラーエコノミーの拡大

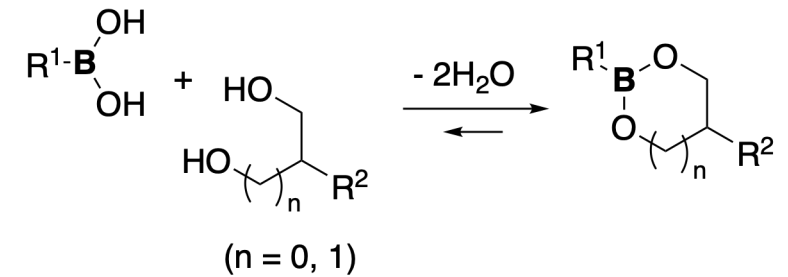
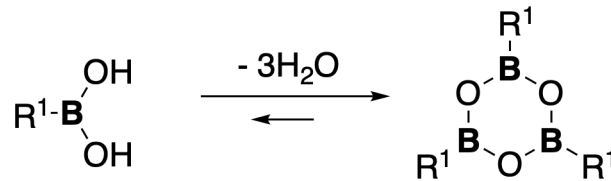
Plastics Europe AISBL, European Association of Plastics Recycling and Recovery Organisations (EPRO). *Circular Economy for Plastics – A European Analysis*. Plastics Europe, 2024.

架橋構造の導入によるポリオレフィンの高機能化

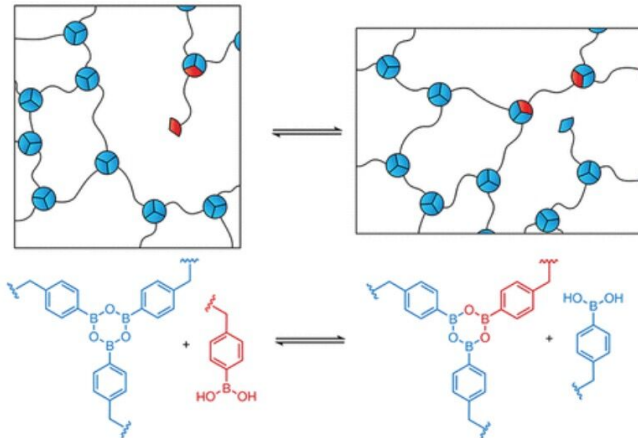
γ線照射や過酸によるポリオレフィンの架橋 → 機械的強度や耐熱性・長期耐久性の向上に有効

+ 動的架橋の利用 → + 加工性やリサイクル性が向上

例：ボロン酸に関連する
平衡反応の利用

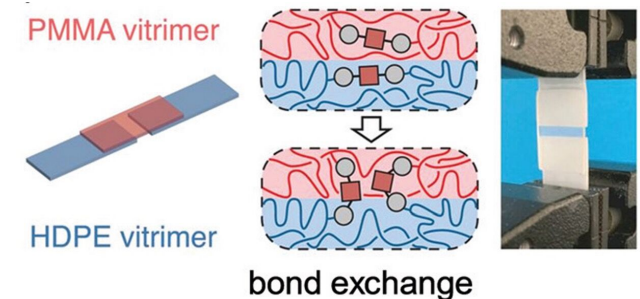


エラストマーへの応用



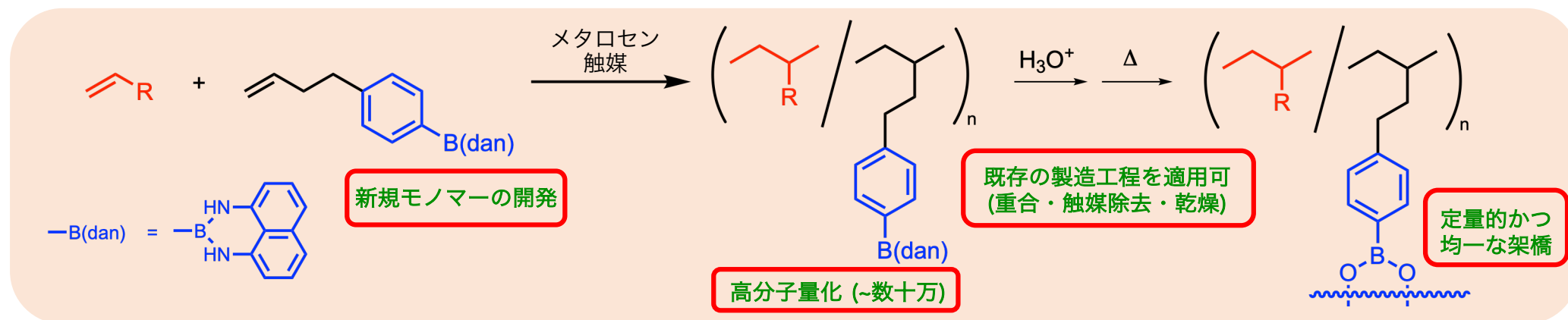
Guan, Z. *et al.*
JACS **2018**, 140, 6217.

異種材料の接着

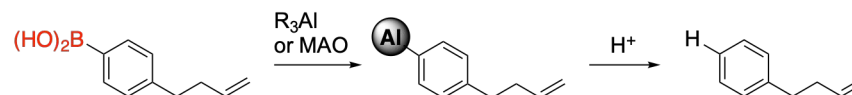


Leibler, L. *et al.*
Science **2017**, 356, 62.

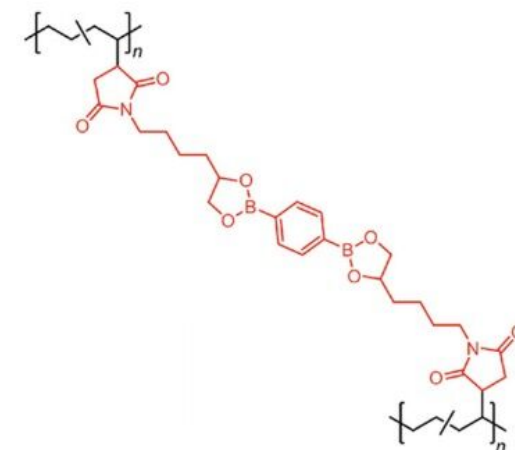
現有技術：モノマーの設計による重合段階でのホウ素導入



Cf. 重合条件(有機アルミニウム存在下)でのボロン酸の反応性



Cf. マレイン酸変性による導入



従来のホウ素架橋材料合成法 (高分子反応による官能基化 + 架橋剤の添加) との比較

特徴	マレイン酸変性 (従来法)	共重合 (現有技術)
架橋点の均一性	必ず不均一な箇所が生じる	基本的に均一
分子量	ラジカル反応により著しく低下	高分子量化 (>10 ⁵)が容易
合成工程	合成に加えて高分子反応が必要	既存のポリオレフィン合成設備でそのまま大量生産可能

ボロン酸官能基化ポリオレフィンを用いた樹脂の高性能化の事例



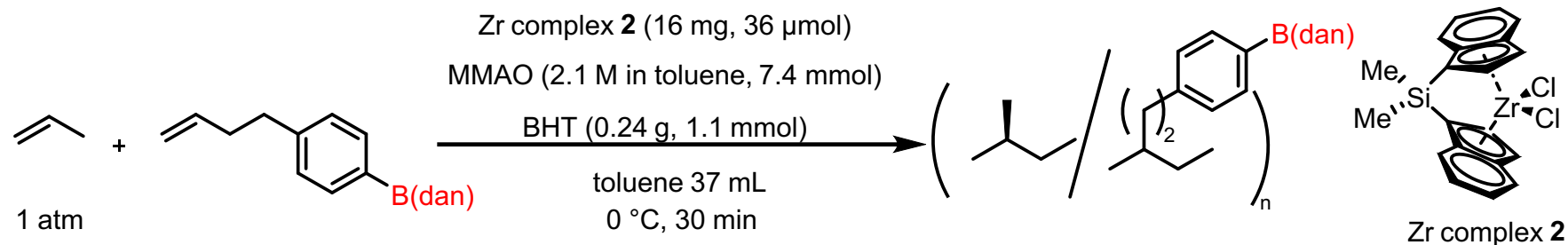
1. 樹脂添加剤としての応用 (PPの機械的強度改善・結晶化挙動改善)

→ PEへの適用による高機能化・高耐熱化が期待できる

2. 動的架橋構造の制御による成形性の改善

→ 高機能化と多回リサイクルの両立が期待できる

ボロン酸含有ビニルモノマーとプロピレンとの共重合



run	comonomer [mmol]	Yield [g]	M_n^a [10^4 g/mol]	M_w/M_n^a	T_m^b [°C]	ΔH^b [J/g]	B incorp. ^c [mol %]	B incorp. ^d [pol ⁻¹]
1	0	8.65	14.3	1.3	150	79	0	0
2	0.67	5.56	17.3	1.2	150	80	0.12	4.9
3	1.34	4.75	14.4	1.6	148	87	0.23	7.9

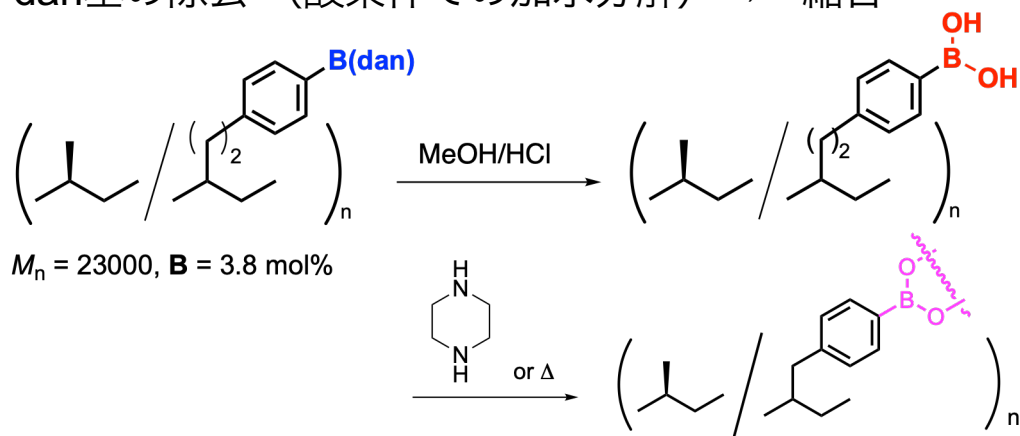
^a Measured by GPC. ^b Determined by DSC. ^c Determined by ¹H NMR.

^d Number of incorporated comonomer per polymer chain calculated from M_n and molar ratio.

※ エチレン-プロピレン共重合体やポリエチレンに対しても導入可能

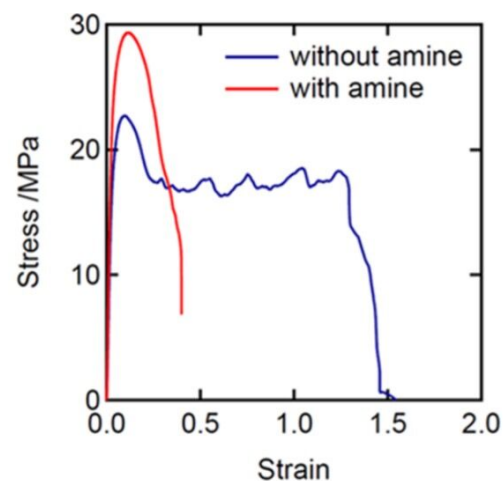
ホウ素導入PPの架橋反応

dan基の除去（酸条件での加水分解）→ 縮合



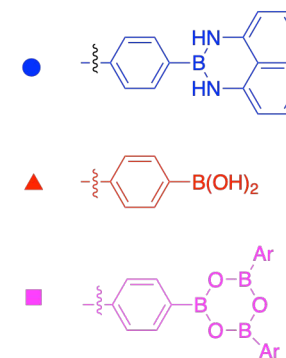
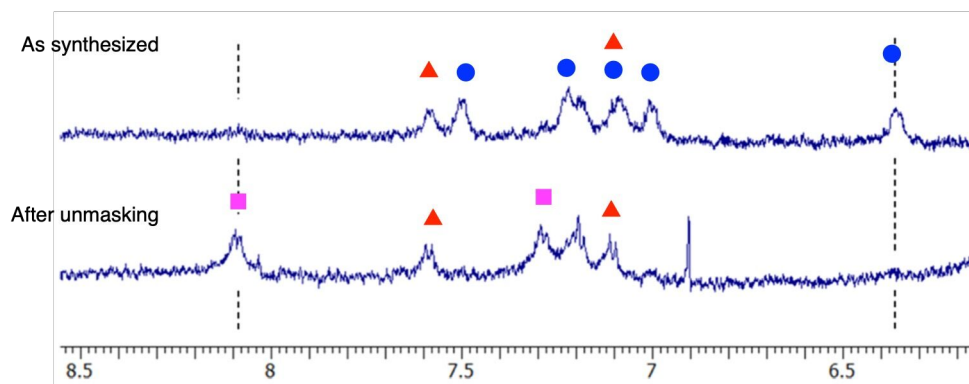
※ 酸条件での浸漬は元々触媒除去に必要な工程

架橋PPの機械的物性（架橋前駆体の $M_w = 53000$ ）



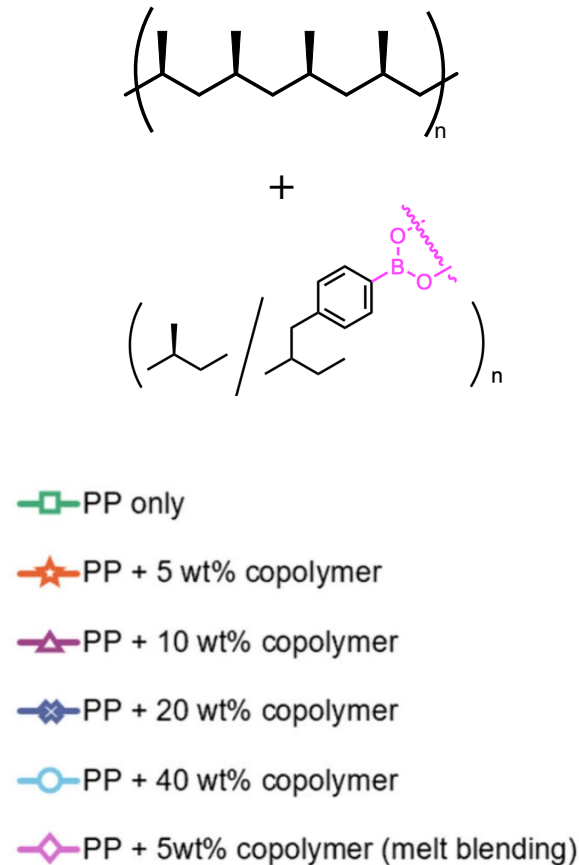
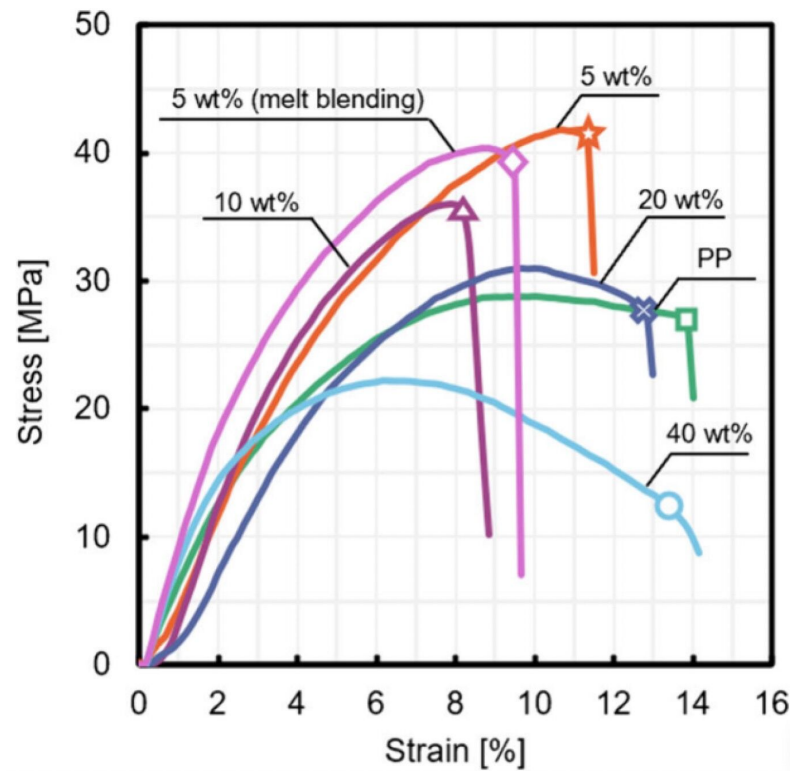
- ・ 低分子量体でも架橋により靱性を示す
- ・ 第2級アミンによる縮合促進で破断強度が上昇

^1H NMR (in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) :
ボロキシン架橋生成の観測

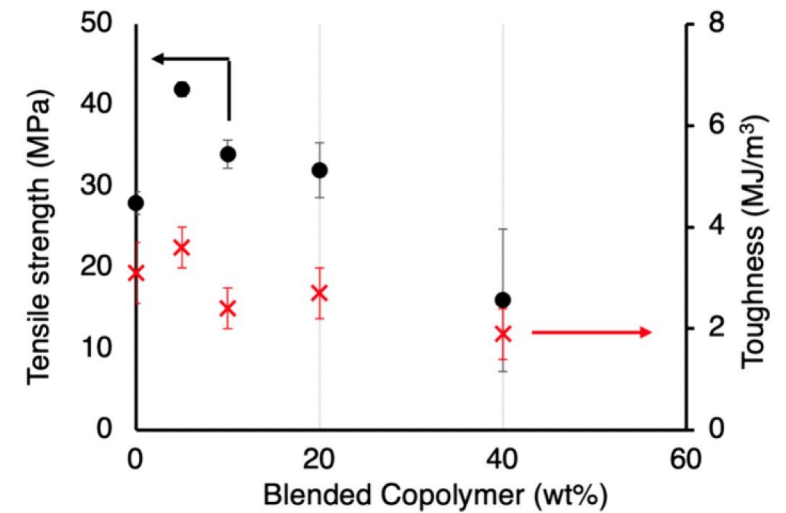


Tanaka, R. *et al. Macromolecules* **2021**, 54, 1267.

ボロキシン架橋PPのホモPPへの添加効果：機械的特性

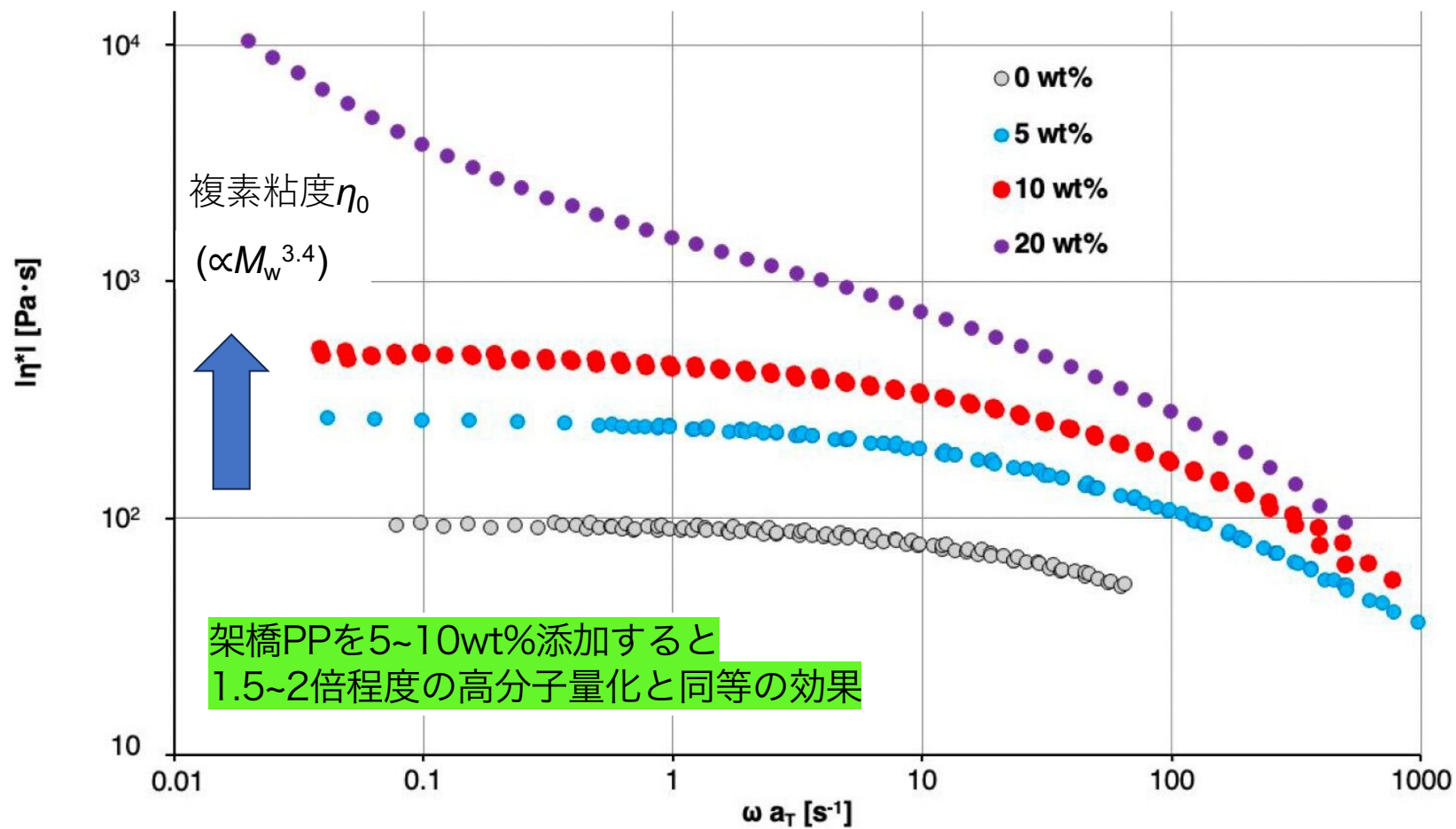


架橋PPの添加量と
破断強度・破断エネルギーの関係



5 wt%添加で破断強度約1.5倍

架橋PPの添加効果：粘弾性



ボロキシン架橋PPの添加効果：熱的特性

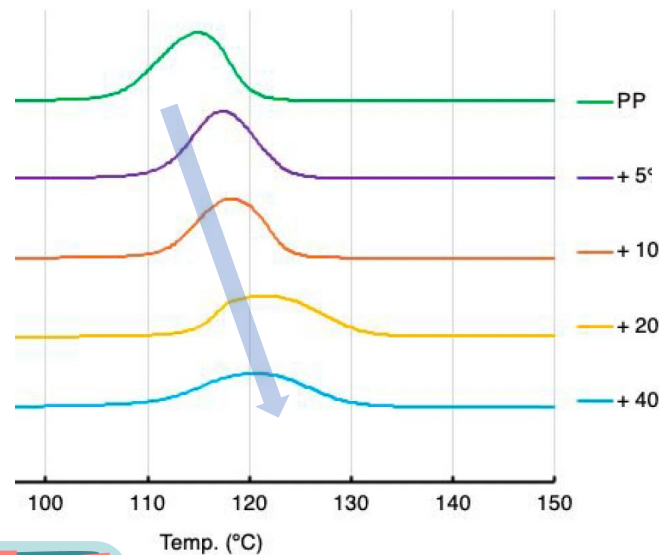
結晶化度、融点：

より低融点の架橋体を加えても
変化しない

Copolymer (wt%)	T_m (°C)	ΔH (J/g)
0	168	102
5	169	108
10	167	91
20	165	97
40	166	92
100	148	87

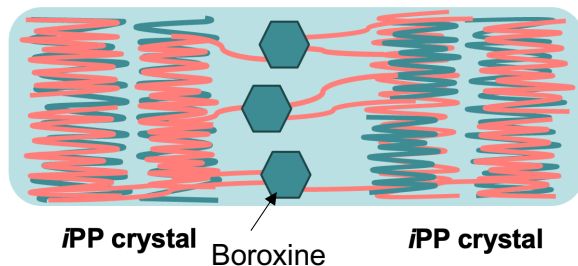
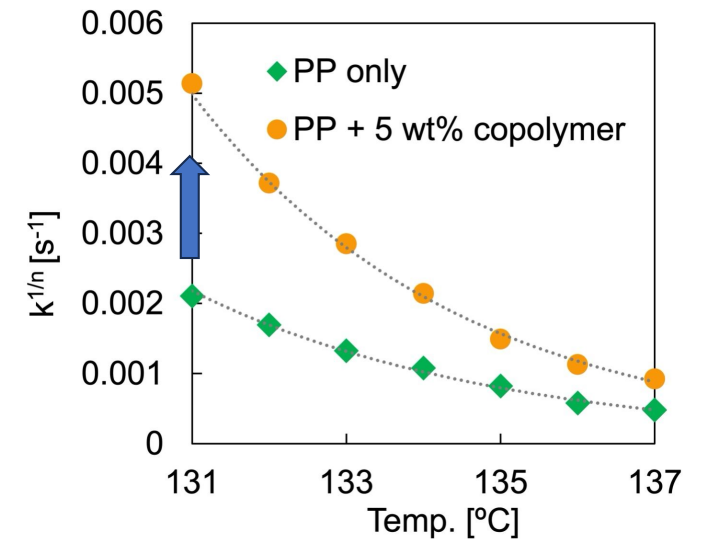
冷却結晶化 (-10K/min):

添加量が増えるにつれて
より高温で結晶化開始



等温結晶化速度：

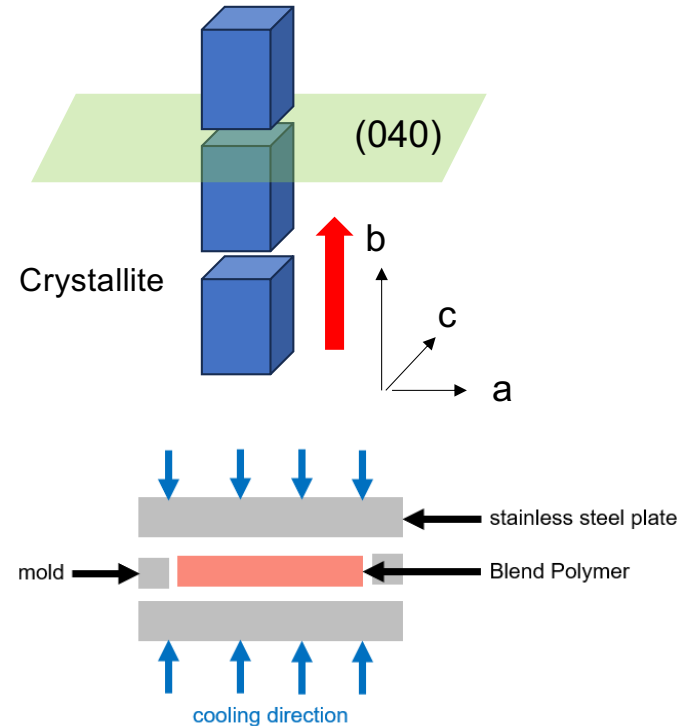
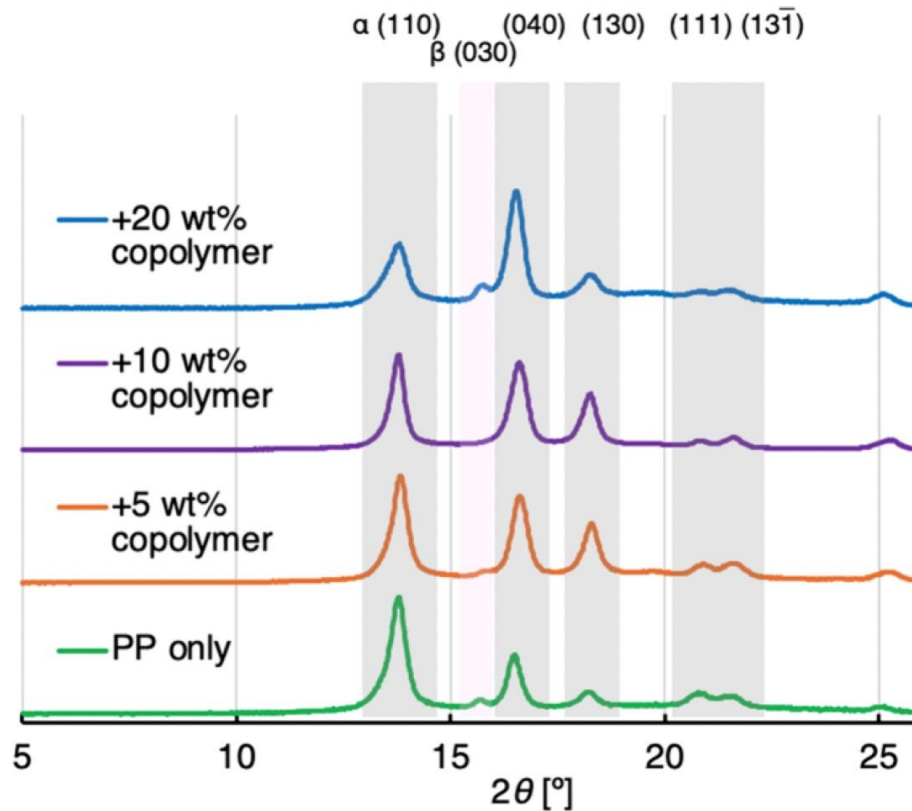
5%添加で約2.5倍



架橋PP (—)の高立体規則的な部分が
ホモPP (—)と共結晶化して耐熱性を向上させているモデルを提唱

架橋PPの添加効果：結晶化挙動

X線回折パターン：(040)/(110)比の上昇

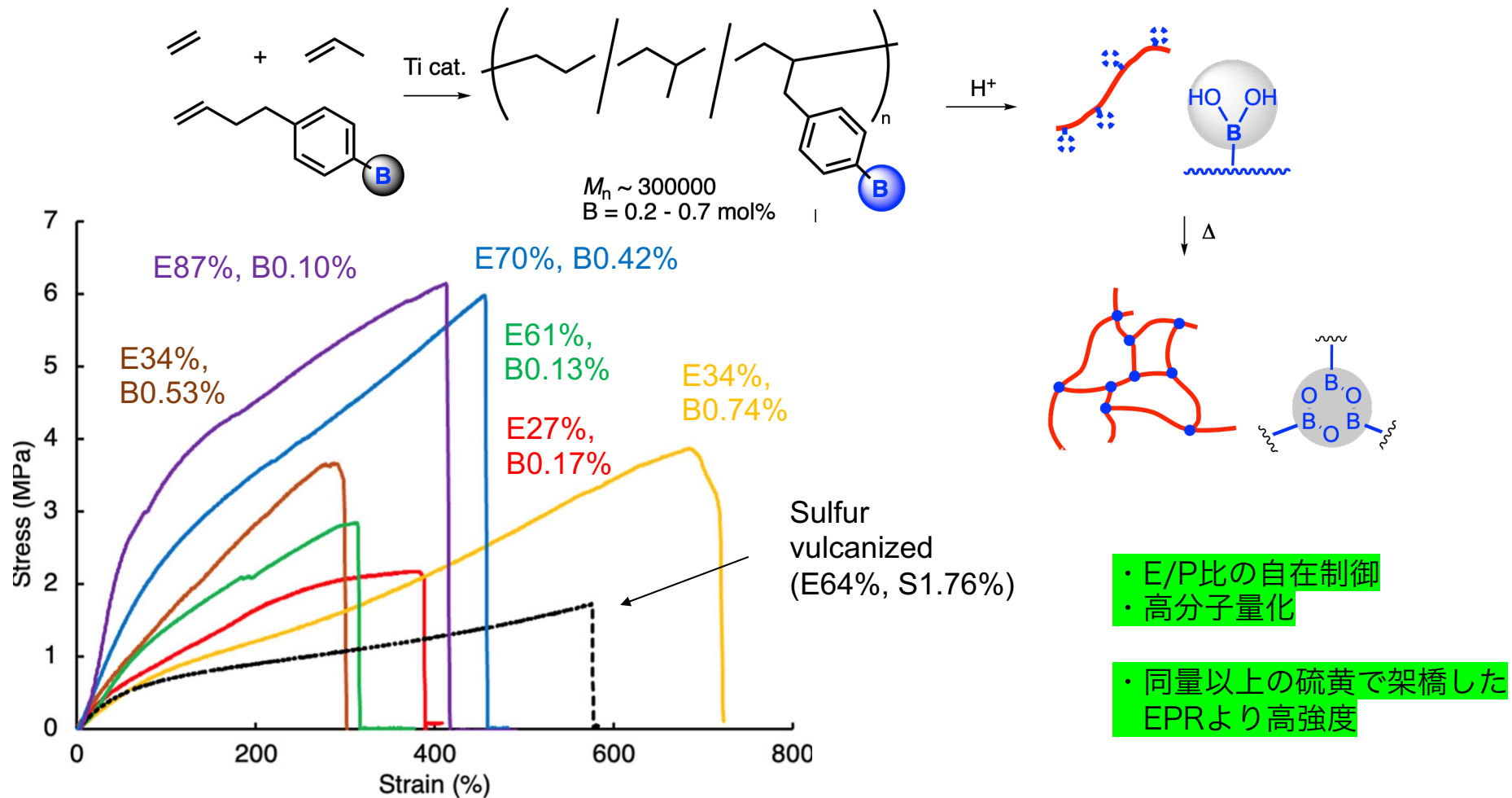


冷却が速い
フィルム表面からの
結晶化が加速し、
(040)面での
回折強度が増大

→ 破断強度の増大

→ 要求物性に応じて結晶の配向を制御できる可能性

ホウ素架橋エチレン-プロピレン共重合体の合成と機械的物性



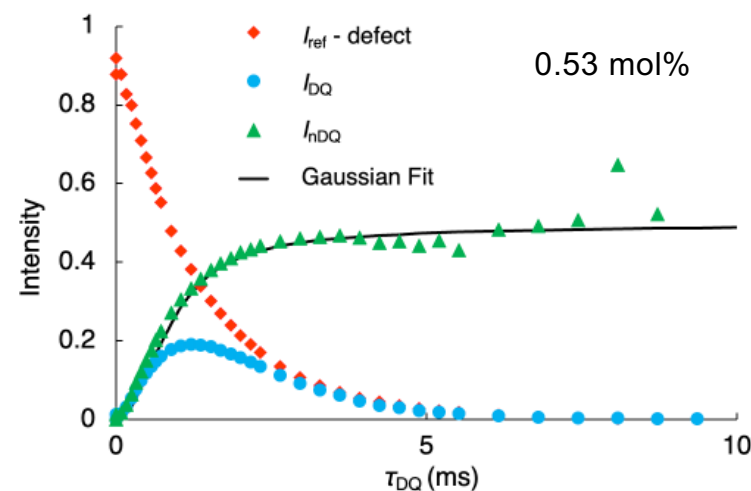


パルスNMRを用いた架橋密度分布の評価 ($T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$)

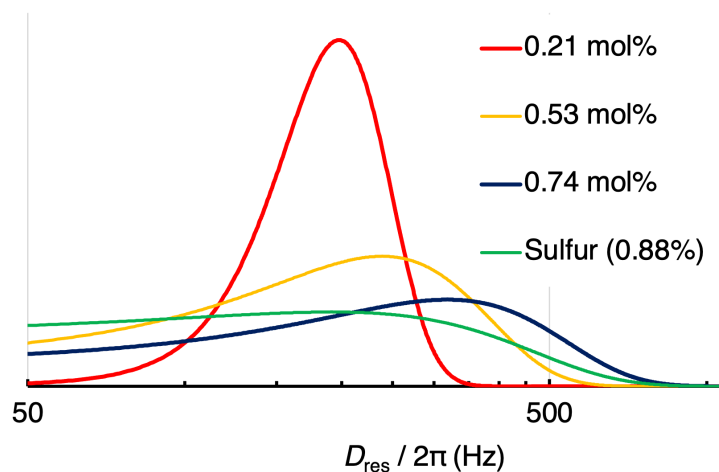
Proton-proton residual dipolar couplings (RDC)
架橋密度に依存した値と分布が求まる ($D_{\text{res}} \propto M_c^{-1}$)

$$I_{\text{nDQ}}(D_{\text{res}}, \sigma) = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\exp \left\{ -\frac{\frac{2}{5} D_{\text{res}}^2 \tau_{\text{DQ}}^2}{1 + \frac{4}{5} \sigma^2 \tau_{\text{DQ}}^2} \right\}}{\sqrt{1 + \frac{4}{5} \sigma^2 \tau_{\text{DQ}}^2}} \right)$$

Saalwächter, K., Ikeda, Y. *et al.*
Macromolecules 2020, 53, 8438.



B incorp. (mol%)	D_{res} (Hz)
0.21	197 ± 48
0.53	239 ± 127
0.74	319 ± 191
Sulfur(0.88)	191 ± 223

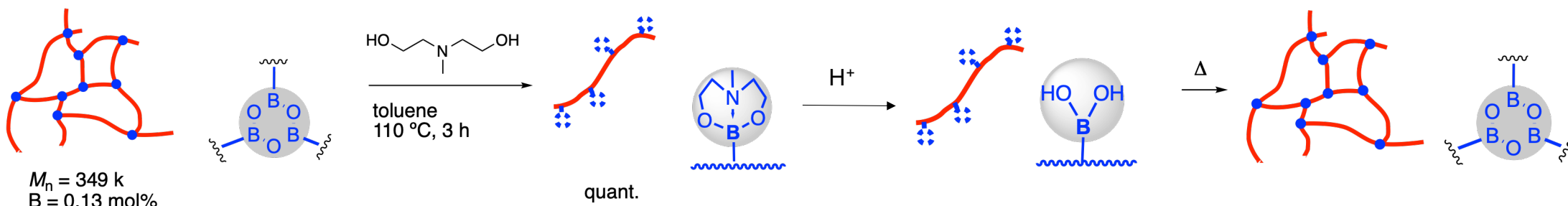


硫黄より効率的に、均一な分布を持つ架橋点が導入できる

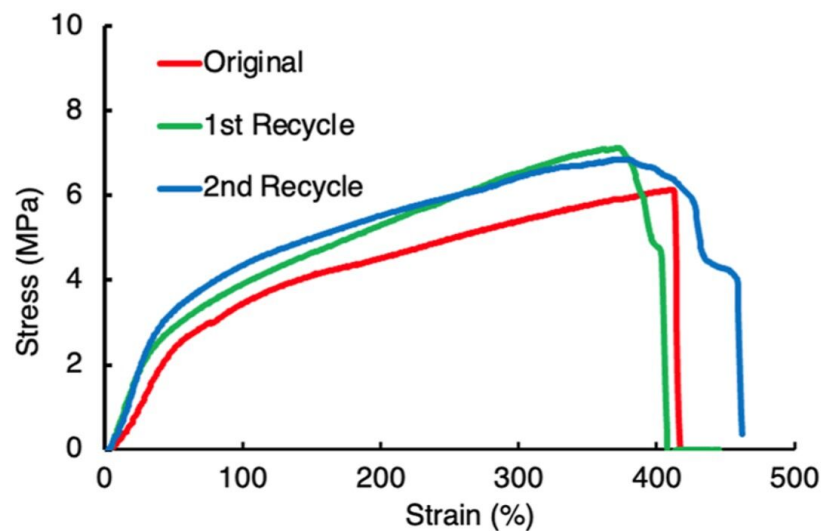
ボロキシン架橋EPRの再成型



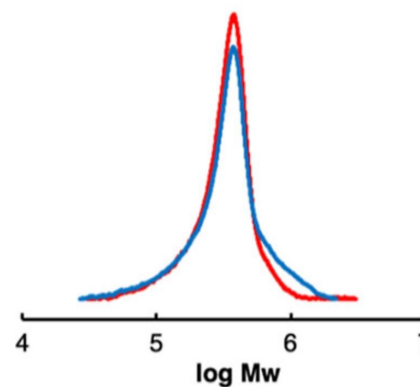
脂溶性ジオールによる分解と再架橋



機械的強度



GPC



主鎖の切断を起こすことなく
複数回の再生が可能

Bando, Y. *et al. Macromolecules* **2024**, 57, 7565.