

接着性を有するポリプロピレントリブロック共重合体の熱物性と解体性

Thermal and Dismantlable Properties of Polypropylene Triblock Copolymer with Adhesive Property

○田中翔子¹, 古宮有紗², 佐々木大輔³, 星徹⁴, 萩原俊紀⁴, 澤口孝志⁴
 *Shoko Tanaka¹, Arisa Komiya², Daisuke Sasaki³, Toru Hoshi⁴, Toshiki Hagiwara⁴, Takashi Sawaguchi⁴

Abstract: Polypropylene (PP) is plenty using as plastic of parts of car because of excellences such as forming workability and impact resistance and cheap price. In this study, random polypropylene (rPP)-polyacrylates triblock copolymer with adhesive property was synthesized by ATRP of acrylic monomers using telechelic rPP macroinitiator. Physical properties of the resulting triblock copolymer were investigated by DSC, TG and cross cut test.

1. 緒言

ポリプロピレン(PP)は、成形加工性、耐衝撃性の樹脂特性が優れている上に安価であることから、自動車の部品用プラスチックとして大量に使用されている。その付加価値を高めるために成形品表面に塗装を施したり、他の樹脂との積層体を形成することが試みられている。しかし PP は非極性、低エネルギー表面であるため、塗料や他の樹脂との接着性が悪い。そのため、前処理としてプライマーが用いられている。また、近年環境問題や資源問題及び廃車処理問題から自動車のリサイクルに注目が高まっている。しかし、塗装された PP のリサイクルを行う際に塗膜の除去をしなければならぬため、塗料と PP を接着し、除去できるプライマーが必要とされている。ポリアクリル酸 tert-ブチル(PtBA)は、加熱による分解によりポリアクリル酸(PAA)と揮発性のイソブテンに変換されることによって接着層が発泡することで解体性を発現する。このことから、解体性接着材料への応用が期待される。

我々の研究室では PP の精密熱分解により、分子鎖の両末端に二重結合を有する末端反応性オリゴプロピレンが効率よく得られることを報告した。また、二重結合の官能基変換や共重合体合成へ応用を示してきた。さらに、PP をセクターブロックとしたアクリルモノマーの原子移動ラジカル重合(ATRP)によって、アクリルブロックを有する PP-トリブロック共重合体が合成できることは既に報告した。^[1]

本研究では、ベースポリマーとして低融点の rPP をマクロ開始剤とし、アクリル酸 t-ブチル(tBA)の原子移動ラジカル重合(ATRP)により PtBA-rPP-PtBA トリブロック共重合体(rPP-PtBA)を合成し、その解体性の有無を明らかにすることを目的とした。

2. 実験操作

2. 1 両末端二重結合 rPP(rPP-TVD)のヒドロホウ素化

rPP-TVD の THF 分散液に $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ 錯体 THF 溶液を加えた後、70°C で 5 時間加熱した。その後氷浴で冷却し 5N・NaOH と 30% H_2O_2 を加え、70°C で 12 時間加熱した後、メタノールで再沈殿精製し、沈殿物として両末端ヒドロキシル化 rPP(rPP-OH)を得た。

2. 2 rPP-OH の臭素化によるマクロ開始剤: 臭素化 rPP(rPP-Br)の合成

rPP-OH 及びトリエチルアミンのトルエン溶液に 2-ブロモイソ酪酸ブロミドのトルエン溶液を加え 110°C で 12 時間加熱後、1N・HCl とメタノール混合溶液で再沈殿精製を行った。沈殿物を回収し乾燥させ、両末端ブロム化 rPP(rPP-Br)を得た。

2. 3 ATRP によるトリブロック共重合体(rPP-PtBA)の合成

液体試薬である N,N,N',N',N'' -ペンタメチルジエチレントリアミン(PMDETA)、*o*-キシレン及び tBA は窒素でバブリングした。固体試薬である rPP-Br 及び臭化銅(I)(CuBr)をシュレンク管に仕込み脱気後窒素充填し、PMDETA、*o*-キシレン及び tBA を添加した。仕込み量は Table 1 に示す。反応溶液は 110°C で 20 時間加熱後、メタノールに滴下し、得られた沈殿物は減圧乾燥後、物性解析を行った。

1 : 日大理工・学部・応化, Department of Materials and Applied Chemistry, CST., Nihon-U.

2 : 日大理工・院(前)・応化, Department of Materials and Applied Chemistry, Graduate school of Nihon-U.

3 : (株)三栄興業, San-ei Kogyo Corp. 4 : 日大理工・教員・応化, Department of Materials and Applied Chemistry, CST., Nihon-U.

Table 1 Reaction Condition and Result.

Sample	Condition		Result		
	rPP-Br(g)	tBA(mL/g)	yield(g)	Conversion(%)	Mn ×10 ⁻³ ※
1	0.5	0.1/0.08	0.50	-	0.5-20-0.5
2	0.5	0.4/0.35	0.52	5.7	2.4-20-2.4
3	0.5	1.0/0.88	0.54	4.5	5.0-20-5.0

※ M_n somposition of triblock copolymer was estimated by TG

2. 4 解体性試験

Sample 2 を THF に溶解し、ブロック PP シートに塗布後、メタノール中でトリフルオロ酢酸(TFA)による加水分解を行った。50℃で 20 時間加熱後、乾燥しクロスカット試験(JIS K 5600-5-6:1999 塗料一般試験方法)を行った。

3. 結果及び考察

Figure 1 に rPP-Br 及び rPP-PtBA の DTG 及び TG 曲線を示す。TG 曲線における 235℃付近の重量減少は PtBA ブロック鎖の分解による側鎖脱離反応が起き、PtBA 鎖が分解し PAA 鎖とイソブテンが生成した。500℃以上において rPP-Br では残渣が 0wt%であるのに対し、rPP-PtBA(Sample 2 及び 3)では数 wt%残った。これは、PAA ブロックの炭化によるものである。また、各 Sample は、tBA の仕込み量の相違により tBA ブロック鎖長に依存して著しく変化した。

Figure 2 に rPP-Br 及び rPP-PtBA の DSC 曲線を示す。tBA ブロック鎖の重量組成が増加すると、PP の結晶化が遅くなり、高温側の T_mが約 110℃で一定であるが、ブロードなピークとなり低温側の T_mは、急激に低下した。

Table 2 にクロスカット試験の結果を示す。加水分解前は分類 0 であり、これは試験後もカットの縁が完全に滑らかでどの格子にもはがれがけない状態を指す。しかし、加水分解後は分類 2 であり、クロスカットによる影響を受けた試験片が全体の 5~15%程度である状態を指す。このように加水分解によって解体性が発現し、接着性は低下したことが確認された。

4. 結論

- ・ rPP-PtBA 中の rPP ブロック鎖の重量組成が減少すると結晶化が遅くなるが、T_mは約 110℃で一定であった。
- ・メタノール中の TFA による加水分解によって、解体性が発現した。

5. 引用文献

[1] 古宮有紗ら, 高分子学会予稿集, 62(2), 2209(2013).

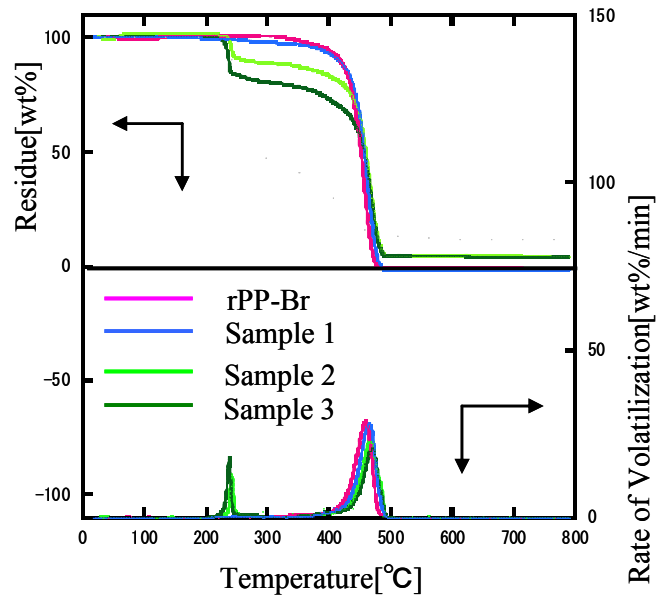


Figure 1 TG and DTG curves of rPP-Br and rPP-PtBA(N₂flow).

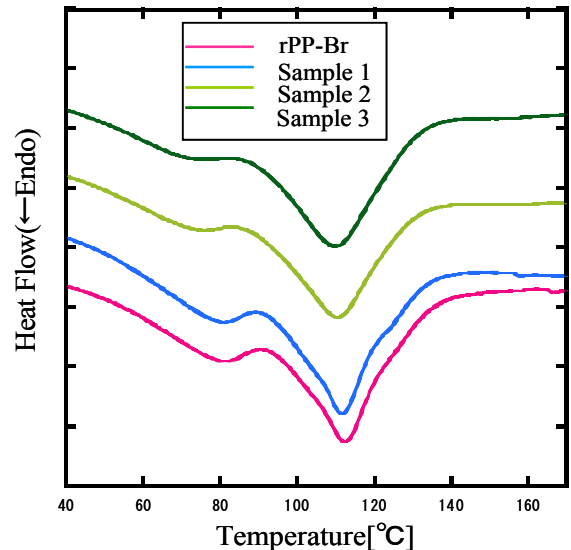


Figure 2 DSC curves of rPP-Br and rPP-PtBA.

Table 2 Result of cross cut test.

Film	Film thickness (μm)	Cross cut test	
		After Hydrolysis	Before hydrolysis
Block PP	14	2	0