

N-9

## RAFT 重合によるポリプロピレン-カチオン性トリブロック共重合体の合成と ポリマー-レイコンポジットへの応用

### Synthesis of Polypropylene-Cationic Triblock Copolymer by RAFT Polymerization and Its Application to polymer-clay composite

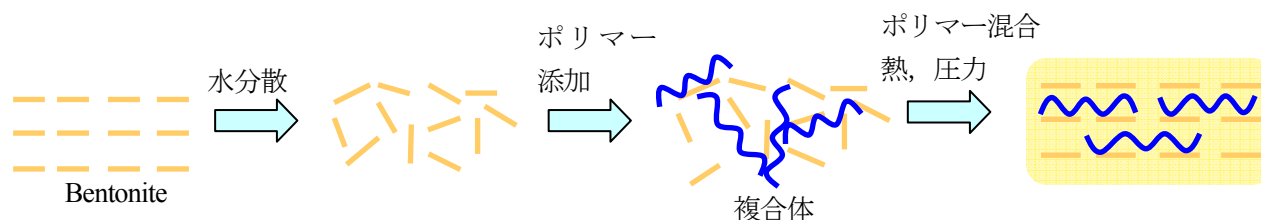
○仲野尚弘<sup>1</sup>・高木和典<sup>2</sup>・佐々木大輔<sup>3</sup>・星徹<sup>4</sup>・萩原俊紀<sup>4</sup>・澤口孝志<sup>4</sup>\*Takahiro Nakano<sup>1</sup>, Kazunori Takaki<sup>2</sup>, Daisuke Sasaki<sup>3</sup>, Toru Hoshi<sup>4</sup>, Toshiki Hagiwara<sup>4</sup>, Takashi Sawaguchi<sup>4</sup>

Abstract: If a block chain with the polar group is copolymerized with polypropylene which is a nonpolar polymer, it is expected that the copolymer manifests the new physical properties. In this study, we synthesized the polypropylene cationic triblock copolymer by RAFT polymerization of a cationic monomer using macro-chain transfer agent and tried to exfoliate a layer of bentonite one by one by blending the resulting cationic copolymer with water dispersing-bentonite.

#### 1. 緒言

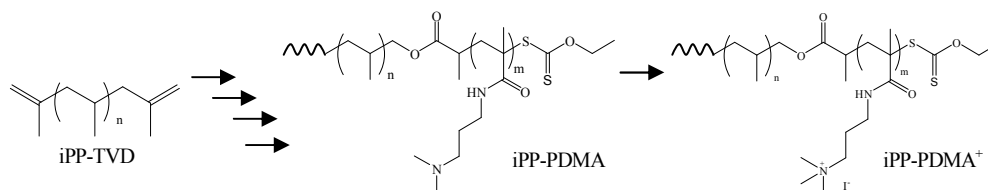
非極性ポリマーであるポリプロピレン(iPP)は汎用プラスチックの中でも軽量, 安価で成形性, 耐熱性, 耐衝撃性などに優れ多くの分野で使用されている. これらの特性を持つ iPP をさらに高付加価値化するために共重合化による機能化が研究されている. とくに, イオンなどとの相互作用が期待できる極性基の導入や極性ポリマーやイオン性ポリマーとの共重合体などが検討されている. 我々はイオン性ブロック共重合体の簡便かつ高効率でイオン性ブロック鎖導入後のイオン結合時に脱触媒の必要がない重合法として, 可逆的付加開裂連鎖移動(RAFT)重合に注目した.

本研究では iPP マクロ連鎖移動剤を調製し, RAFT 重合によるカチオン性トリブロック共重合体を合成し, 水分散ベントナイト(Bentonite)との複合化によってベントナイトの単層剥離をさせた複合体をブチルゴムと混合させることを試みた.



#### 2. 実験

両末端に二重結合を有するテレケリックポリプロピレン(iPP-TVD,  $M_n=1000$ )は市販ポリプロピレン(iPP)の制御熱分解により調製した. マクロ連鎖移動剤 iPP-Xa は iPP-TVD の官能基変換により得た. 共重合体 iPP-PDMA ( $M_n=3.5 \times 10^3$ )は iPP-Xa と AIBN を  $\alpha$ -キシレンに溶解し, N-3-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド(DMA)を加え, 80°Cで5時間攪拌し RAFT 重合により合成した. カチオン化 iPP-PDMA(iPP-PDMA<sup>+</sup>)は iPP-PDMA を CH<sub>3</sub>I によってイオン化することで調製した. そして水ベントナイト分散液に水分散 iPP-PDMA<sup>+</sup>を加え, 24 時間攪拌後濾過により沈殿物として Bentonite/iPP-PDMA<sup>+</sup>複合体を得た. 複合体の特性は TG 及び WAXD 測定などにより評価した.



Scheme. Preparation of iPP-PDMA<sup>+</sup>

1 : 日大理工・院・応化, Graduate School of Science and Technology, Nihon Univ. 2 : 日本ケミコン, Nippon Chemi-Con, Corp. 3 : 三栄興業, San-ei Kogyo, Corp. 4 : 日大理工・教員・応化, College of Science and Technology, Nihon Univ.

### 3. 結果・考察

Fig. 1 に iPP-PDMA, PDMA 及び iPP-Xa の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルを示す. iPP-PDMA では iPP 及び PDMA 由来のシグナルが見られることからその合成を確認した.

Fig. 2 に iPP-Xa, iPP-PDMA 及び iPP-PDMA $^+$  の IR スペクトルを示す. iPP-PDMA $^+$  では iPP-PDMA の  $2800\text{cm}^{-1}$  付近でみられるジメチルアミンの対称伸縮振動の吸収が消失し,  $2100\text{cm}^{-1}$  付近にアンモニウム塩の吸収が新たに出現したことから合成を確認した.

次に iPP-PDMA $^+$  と Bentonite の複合体では IR スペクトルより両者に由来する吸収が見られ, アンモニウム塩由来の吸収が消失したことから複合化が示唆された.

また, 複合体の重量組成比は TG 測定を行い重量減少と残渣の比から算出し求めた.

Fig. 3 に Bentonite 及び重量組成比の異なる Bentonite/iPP-PDMA $^+$  の WAXD パターンを示す. Bentonite の  $7.2^\circ$  付近のピークは iPP-PDMA $^+$  添加量の増加とともに小角側へシフトし, ピークが減少した. これは Bentonite 内の金属イオンと iPP-PDMA $^+$  がイオン交換され, 層間隔が広がったことによると考えられる.

Fig. 4 に Bentonite 及び重量組成比の異なる Bentonite/iPP-PDMA $^+$  のヒートプレス後の WAXD パターンを示す. 全てのサンプルにおいてピークの強度が増大したことから, ヒートプレスにより Bentonite の層状構造が再形成されたと考えられる.

しかしながら, この複合体を用いブチルゴムと混合したところ完全に混ざり合わなかった.

### 4. 結言

- (1) ポリプロピレン系カチオン性トリブロック共重合体 iPP-PDMA $^+$  の合成を確認した.
- (2) ポリプロピレン系カチオン性トリブロック共重合体とベントナイトの複合体の WAXD パターンより, 完全剥離はしなかったものの層間距離は広がったことを確認した.
- (3) 熱を加え加圧するとベントナイトの層状構造が再配列することを確認した.
- (4) 複合体とブチルゴムは良好に混ざり合わなかった.

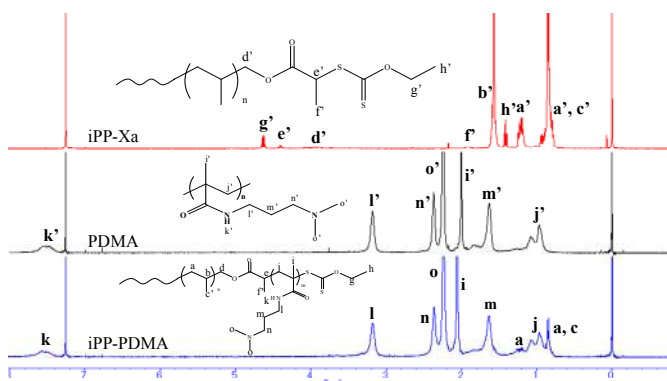


Fig. 1  $^1\text{H-NMR}$  spectra of iPP-Xa, PDMA and iPP-PDMA ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz)

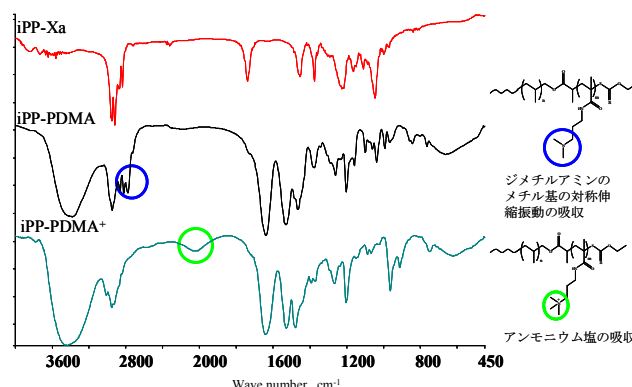


Fig. 2 IR spectra of iPP-Xa, iPP-PDMA and iPP-PDMA $^+$

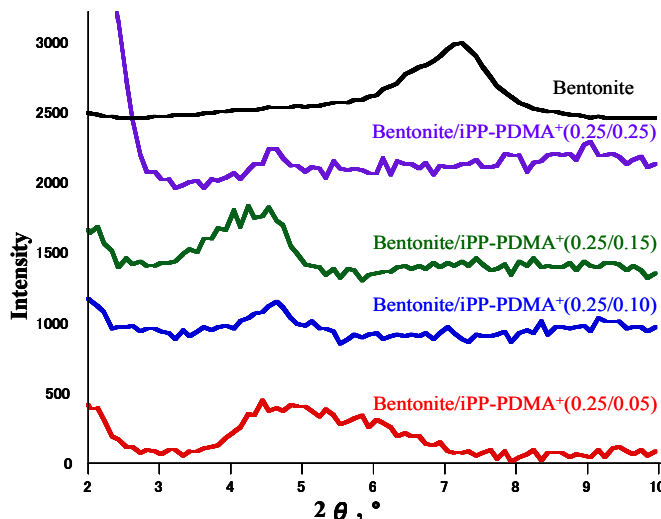


Fig. 3 WAXD patterns of Bentonite, Bentonite/iPP-PDMA $^+$

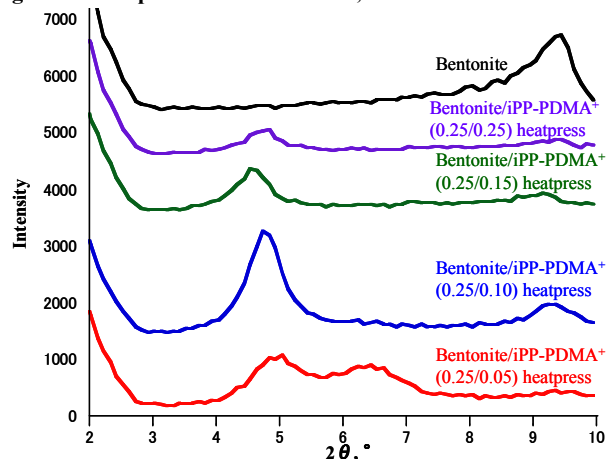


Fig. 4 WAXD patterns of Bentonite, Bentonite/iPP-PDMA $^+$  heatpress