

## ポリプロピレントリブロック共重合体系アイオノマーの接着剤への応用 Application of Polypropylene Triblock Copolymeric Ionomer to Adhesive

○岩間敦史<sup>1</sup>, 佐々木大輔<sup>2</sup>, 星徹<sup>3</sup>, 萩原俊紀<sup>3</sup>, 澤口孝志<sup>3</sup>\*Atsushi Iwama<sup>1</sup>, Daisuke Sasaki<sup>2</sup>, Toru Hoshi<sup>3</sup>, Toshiki Hagiwara<sup>3</sup>, Takashi Sawaguchi<sup>3</sup>

Abstract: Glass fiber is used as reinforcement for plastics because of chemical resistance and non flammable material. But some kind of glass fiber reinforced plastic (GFRP) has problem that is caused by weakness of interface between glass and plastic. To solve this problem, we focused on ionomer. Ionomer is known for heat bonding to different materials such as glass, metal, and polar plastic. In this study, telechelic polypropylene (iPP-Br) with bromine group at both ends was synthesized by esterification of  $\alpha,\omega$ -dihydroxyl polypropylene. We were carried out atom transfer radical polymerization of t-butyl acrylate using iPP-Br as a macroinitiator for the preparation of polypropylene-triblock copolymeric ionomer.

### 1. 緒言

繊維強化プラスチックと呼ばれる材料は合成高分子材料、つまりポリマーに繊維を配合したものである。樹脂と繊維を複合化することでプラスチック単体を上回る高強度性、高強靱性が得られる。射出成型、熱成型も可能であり、軽量化を図れることから金属の後継材料として自動車の構造体や航空機部品に使われている。プラスチック強化剤には炭素繊維、ケブラー繊維、ガラス繊維などがある。炭素繊維やケブラー繊維で強化された複合体は ACM (Advanced Composite Material) として、優れた高強度、高弾性率を持つ。ガラス繊維は化学的耐久性に優れる、吸水性が低い、不燃性である、安価であるなどの特徴から最も一般的なプラスチック強化剤として使用されている。しかし一部のガラス繊維強化プラスチックには、ガラス繊維とプラスチックの界面に脆弱性という問題点がある。このためガラス繊維とプラスチックの接着性を高めるため、表面処理剤で処理する。表面処理剤はカップリング剤と呼ばれ、シラン化合物などが使用される。

一般にガラスの引張強度は 3.5~4.6GPa であるのに対し、ガラス繊維強化プラスチックの引張強度は 120~180MPa にとどまり、ガラス本来のポテンシャルを発揮できていない。したがってガラスと樹脂をより強固に接着することが求められる。この問題の解決のためにアイオノマーに着目した。アイオノマーは各種異種基材に対する熱接着性に優れ、特にガラス、金属紙、ポリアミドなどの極性プラスチック、ガラス等の極性基材に対して良好な接着性を示すことが報告されている。

本研究では両末端臭素化ポリプロピレン (iPP-Br) を原料とし原子移動ラジカル重合 (ATRP) を利用してポリプロピレン-アクリル酸 t-ブチル (iPP-PtBA) を合成後、加水分解及びナトリウムイオンの導入によってポリプロピレントリブロック共重合体系アイオノマー (iPP-PAA/Na) を合成し、ガラスへの接着性を検討する。

### 2. 実験方法

#### <ATRP による iPP-PtBA の合成>

iPP-Br 及び CuBr をシュレンク管に仕込み、窒素置換した後で  $\alpha$ -キシレン(10ml)と N,N,N',N',N''-ペンタメチルジエチレントリアミン(PMDETA)を加えて 120°C で iPP-Br を溶解させた。その後、アクリル酸 t-ブチル(tBA)を加え 5 時間攪拌した。反応終了後、メタノールによる再沈殿精製を行い、沈殿物を減圧乾燥し、iPP-PtBA を得た。

#### <iPP-PAA の合成>

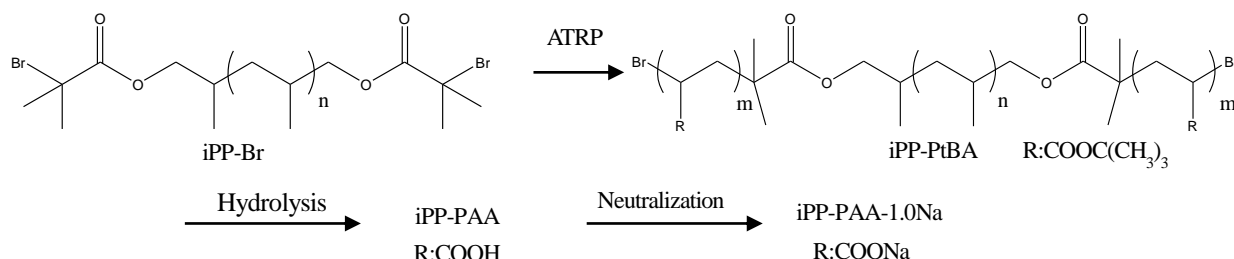
iPP-PtBA をクロロホルム(25ml)に溶解させ、トリフルオロ酢酸(TFA)を加えて 24 時間攪拌した。反応終了後、生成した沈殿物を減圧乾燥し、iPP-PAA を得た。

#### <iPP-PAA-1.0Na の合成>

iPP-PAA を純水中 (12ml) で攪拌して得られた分散溶液に 5N・NaOH 水溶液を PAA ブロック鎖の COOH 基が 100% 中和する量を滴下後、十分に攪拌した。後減圧乾燥し、iPP-PAA/1.0Na を得た。

#### <接着性の評価方法>

引張試験を行い、応力-歪み曲線によりガラスとの接着性を評価した。



Scheme 1 Synthesis of Polypropylene Ionomer.

1 : 日大理工・学部・応化, College of Science and Technology, Nihon Univ. 2 : 日大理工・客員研究員・応化, College of Science and Technology, Nihon Univ. 3 : 日大理工・教員・応化, College of Science and Technology, Nihon Univ.

Table 1 Reaction Condition for ATRP, Hydrolysis and Neutralization.

Run	ATRP				Hydrolysis	Neutralization
	iPP-Br [mmol, g]	tBA [mmol, ml]	CuBr [mmol, mg]	PMDETA [mmol, $\mu$ l]	TFA [mmol, ml]	NaOH [mmol, ml]
1	0.0218, 0.5011	13.8, 2.0	0.404, 58	0.401, 83.6	13.1, 1.0	23.0, 0.432
2	0.0218, 0.5014	3.42, 0.5	0.401, 58	0.401, 83.6	13.1, 1.0	12.4, 0.232

3. 結果・考察

Fig.1 に Run 1 の iPP-Br( $M_n = 23k$ ), iPP-PtBA( $M_n = 23k-7.7$ ), iPP-PAA( $M_n = 23k-4.2k$ ) 及び iPP-PAA-1.0Na の IR スペクトルを示す. iPP-Br において主鎖に由来する各吸収ピークが現れた. iPP-PtBA において  $1731\text{cm}^{-1}$  付近に PtBA 鎖のエステル基に由来する吸収ピークが現れた. また,  $843\text{cm}^{-1}$  に第三級ブトキシ基の骨格振動,  $1151\text{cm}^{-1}$  に第三級ブトキシ基の伸縮振動,  $1256\text{cm}^{-1}$  に第三級ブチル基の骨格振動及び  $1377\text{cm}^{-1}$  に第三級ブチル基の対称変角振動の吸収ピークが現れた. iPP-PAA では  $3300\text{cm}^{-1}$  付近にカルボキシル基に由来する吸収ピークが観測され,  $1731\text{cm}^{-1}$  のエステル結合由来の吸収が  $1717\text{cm}^{-1}$  のカルボン酸由来の吸収にシフトし, 第三級ブチル基, 第三級ブトキシ基由来の吸収ピークが消失した. iPP-PAA/Na ではカルボキシル基由来のピークが  $1572\text{cm}^{-1}$  付近に観測された. iPP-PAA と比較し吸収ピークが低波長側にシフトしたことにより iPP-PAA-1.0Na の合成を確認した. Run 2 における iPP-Br( $M_n = 23k$ ), iPP-PtBA( $M_n = 23k-5.1k$ ), iPP-PAA( $M_n = 23k-2.8k$ )及び iPP-PAA-1.0Na の IR スペクトルは Fig.1(Run 1)と同様の結果が得られた.

Fig.2 に iPP-Br 及び iPP-PtBA の TG 曲線を示す. iPP-Br( $M_n = 23k$ )では  $400^\circ\text{C}$  付近から重量減少が現れたが, これは主鎖の分解によるものである. iPP-PtBA では  $230^\circ\text{C}$  で Run 1 及び Run 2 においてそれぞれ 11%, 8%の重量減少が現れたが, この重量減少は PtBA ブロック鎖由来のものである. この重量減少から共重合体の分子量基準の重量組成を推算し, さらに iPP-PtBA を加水分解して得た iPP-PAA の分子量を算出した. 結果を Table 2 に示す. Table 2 より iPP-PAA/1.0Na の分子量及び PAA/1.0Na ブロック鎖の重量組成を推算すると, Run 1 では  $23k-4.6k$  及び 17%, Run 2 では  $23k-3.1k$  および 12%であった.

接着結果に関しては当日報告する.

4. 結言

IR スペクトルにより iPP-PAA-1.0Na の合成を確認した. TG 曲線からアイオノマー中の各ブロック鎖の重量組成を算出した.

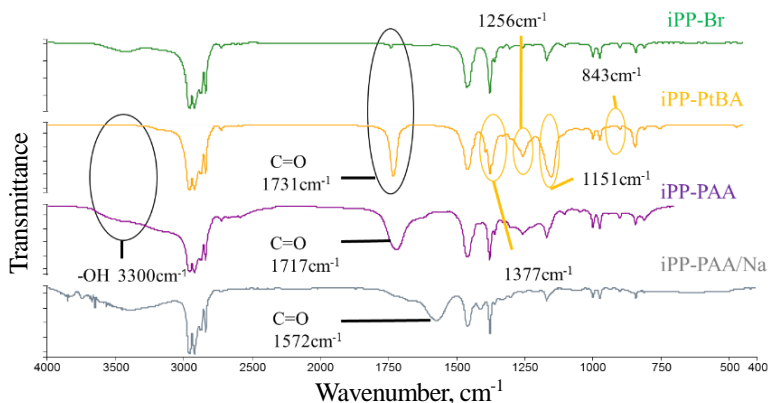


Fig.1 IR spectra of iPP-Br(23k), iPP-PtBA(23k-7.7k), iPP-PAA(23k-4.2k) and iPP-PAA/1.0Na.

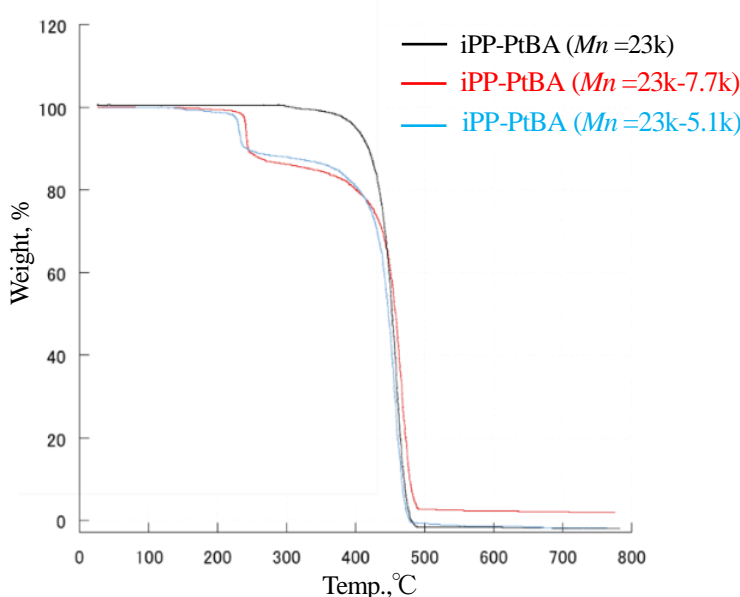


Fig 2 TG curves of iPP-Br and iPP-PtBA.

Table 2 Weight Composition of Each Block Chain in the Resulting Copolymer.

Run	Molecular weight		PAA
	iPP-PtBA	iPP-PAA	[wt%]
1	2.3k-7.7k	2.3k-4.2k	16
2	2.3k-5.1k	2.3k-2.8k	10