

鎖末端カルボキシ化スターポリスチレンの合成と接着性評価

江頭, 桜太 / EGASHIRA, Outa

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学・工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編

(巻 / Volume)

56

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2015-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00011359>

鎖末端カルボキシ化スターポリスチレンの合成と 接着性評価

SYNTHESIS AND ADHESIVE PROPERTY OF STAR-SHAPED POLYSTYRENE FUNCTIONALIZED WITH CARBOXYLIC ACID END-GROUPS

江頭桜太

Outa EGASHIRA

指導教員 杉山賢次

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

Star-shaped polystyrenes functionalized with carboxylic acid end-groups were synthesized by means of living anionic polymerization of styrene in THF initiated with a multifunctional initiator prepared by the reaction of 1,3-diisopropenylbenzene and potassium naphthalenide (KNaph) in THF at $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ followed by termination with CO_2 . Adhesive properties of resulting polymers were investigated by tensile test under the condition of thermo compression bonding between polystyrene and PET films. The star-shaped polystyrene showed high adhesion with PET as compared to linear polystyrene.

Key Words : living anionic polymerization, carboxylic acid, star polymer, adhesive property

1. 緒言

ポリマーの物性は、分子量や主鎖の化学構造に依存することが知られている。これに加え、近年の研究によってポリマー鎖末端に導入された官能基が体積分率がわずかであってもポリマーの物性に影響することが明らかになってきている。すでに、鎖末端にアミノ基や水酸基、カルボキシ基を有する末端官能基化ポリマーが合成され、末端変性ゴムやビルディングブロックとしての利用が報告されている。本研究では、末端官能基化ポリマーの更なる展開として、接着分野に注目した。我々が日常的に使用しているポリスチレンやPETのような高分子材料を接着するには、材料間に接着剤を用いる必要があり、熱溶融等の方法では十分な接着効果が期待できない。そこで本研究では、被接着材料の分子鎖末端に直接、極性官能基を導入することでPETに代表される極性ポリマーとの接着性が発現することを期待した。さらに官能基数の増加を目的として分子鎖末端にカルボキシ基を有する星型構造のポリスチレンを合成し、PETの接着材料としての利用を検討した。

2. 実験

2. 1. 鎖末端カルボキシ化スターポリスチレンの合成

高真空下、THF 中、 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 90 min 間、potassium naphthalenide と、1,3-diisopropenylbenzene (DIPB)の反応を行い、多官能性アニオン開始剤(1)を調製した。同様に、divinylbenzene (DVB)を用いた場合は、 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ で所定時間(5, 10 min)反応を行った。続いて、styrene のリビングアニオン重合を行い、スター型ポリスチリルアニオン(2)を得た。2 の溶液をドライアイスに注ぎ込み、 CO_2 と接触後 HCl で中和することで、ポリマー鎖末端にカルボキシ基を導入し、目的のポリマー (DIPB-star-COOH、DVB-star-COOH)を得た(Scheme 1)。

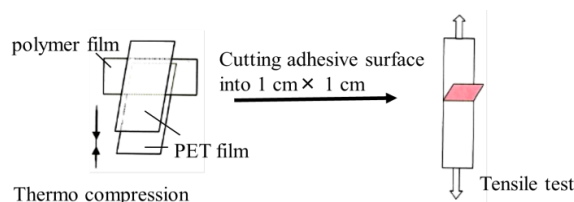
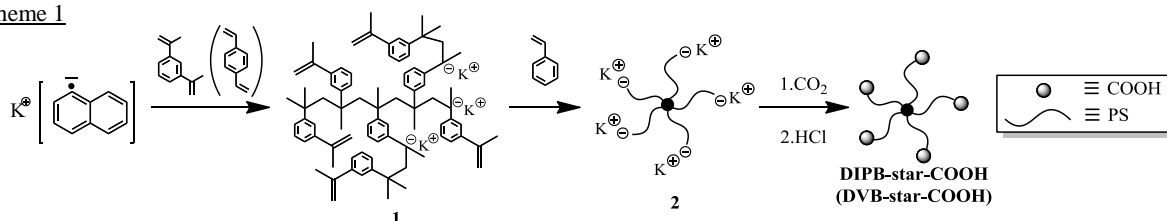


Fig. 1. Tensile test

Scheme 1



2. 2. 接着性評価

得られたポリマーとPET樹脂の接着性を評価するために、引張試験を行った。ポリマーフィルムはプレス成型機をもちいてポリマー粉末を240℃、5MPaで圧縮、ガス抜きを行った後に10MPaで圧縮しながら冷却して作製した。得られたポリマーフィルムをPETフィルムで挟み込み、プレス成型機をもちいてポリマーを240℃、1MPaで圧縮、ガス抜きを行った後に圧縮しながら冷却、接着面積が1cm×1cmとなるように、切削して引張試験用サンプルを作製した（Fig. 1）。引張試験はサンプルの端を治具に固定し、100mm/minで治具を上昇させて発生した荷重を測定した。引張試験を各ポリマーについて5回行い、引張荷重の平均値を求めて接着性を考察した。

3. 結果と考察

3. 1. 鎖末端カルボキシ基化スターポリマーの合成

合成した鎖末端カルボキシ化スターポリスチレン（DVB-star-COOH、DIPB-star-COOH）の構造解析の結果をTable 1に示す。いずれのポリマーも数平均分子量(M_n = 11100, 147000, 131000)が腕セグメントの計算分子量($M_{n,cal}$ = 4400, 10400, 33000)よりも大きな値を示したため、スターポリマーが得られたと考えている。本実験では多官能性アニオン開始剤の調製にDVBとDIPBを用いた。DVBを用いて合成したスターポリマーの分子量分布が広い(M_w/M_n = 1.54, 1.81)のに対して、DIPBを用いた系では比較的狭い分子量分布(M_w/M_n = 1.11)のポリマーが生成した。よってDIPBの架橋反応は遅く、多官能性アニオン開始剤の調製が制御しやすいことが分かった。一方、 1H NMR測定より、いずれのポリマーの場合についてもカルボキシ基の隣接メチン基由来のシグナルが3.2 ppm付近に観察されたため、鎖末端へのカルボキシ基の導入を確認した。尚、合成したポリマーの分子量が高いためNMRによる末端基定量法による正確な導入率の決定は困難であったが、すでに、同条件下で定量的にカルボキシ基が導入されることが報告されていることから、今回合成したスターポリスチレンに関してもほぼ定量的にカルボキシ基が導入されていると考えている。

Table 1. Characterization of end-carboxylated star polystyrenes

run	arm	star		f^b
	$M_{n,cal} \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}^a$	M_w/M_n^a	
DVB-star-COOH-1	4.40	11.1	1.54	2.5
DVB-star-COOH-2	10.4	147	1.81	14
DIPB-star-COOH	33.0	131	1.11	4.0

^a Determined by GPC, ^b Average number of arms.

3. 2. 接着性試験

Table 2 にスターポリマー(DIPB-star-COOH)の引張試

Table 2. Tensile test of end-carboxylated polystyrenes

run	$M_w \times 10^{-3}$	applied force[mN]					
		①	②	③	④	⑤	average
PS-COOH	50.2	2.07	1.94	1.33	1.48	2.49	1.86
PS-(COOH) ₂	206	1.96	2.64	1.23	2.05	1.90	1.96
DIPB-star-COOH	145	6.23	2.72	13.2	7.45	1.72	6.26
APS	231	1.27	1.45	2.67	1.92	2.80	2.02

験の結果を示す。比較のため直鎖状の末端未変性(APS)、片末端変性(PS-COOH)、両末端変性(PS-(COOH)₂)ポリスチレンの引張試験の結果も併せて示す。直鎖状ポリマーの場合、鎖末端へのカルボキシ基の導入の有無によらず、同様の引張荷重(1.86, 1.96, 2.02 mN)を示した。

PS-COOH は片末端のみカルボキシ基を導入しているために末端基効果が低かったことが一因であると考えられる。また、今回の実験では接着層の強度は合成したポリスチレンの分子量に強く依存する。一般に、ポリスチレンの強度は分子量の増加とともに高くなり、十分な強度を発現するには M_w = 70000以上の分子量が望ましいとされる。今回用いたポリマーの分子量は M_w = 50200であり、予想外に分子量の影響が現れ、接着層の強度が不足したために接着力が向上しなかったものと考察している。

PS-(COOH)₂に関しては M_w = 206000と高分子量であるため、接着層の強度保持には成功した。しかし、両末端変性ではあるが相対的に末端基濃度が減少し、カルボキシ基の効果が発現せずに末端未変性のAPSと同様の結果となったと考えられる。

一方、DIPB-star-COOHの引張荷重(6.26 mN)はAPSの値(2.02 mN)よりも高い値を示した。これは、分子量が M_w = 145000と高く接着層の強度が保持され、さらにポリマー1分子あたりの鎖末端濃度が高いため、カルボキシ基由来の接着性が発現したものと考えられる。また、DIPB-star-COOHの3回目の引張荷重の値(13.2 mN)が非常に高い値となった。これは、ポリマーサンプルとPET樹脂の界面でカルボキシ基が他のサンプルよりも高濃度に濃縮し、カルボキシ基による接着性向上がより効果的に発現したためであると現在のところ推定している。したがって、カルボキシ基を被接着材料との界面に効率良く配向させることで更なる接着力向上が期待される。

4. 結言

DIPBとKNaphから調製した多官能性アニオン開始剤を用いて鎖末端にカルボキシ基を有するスターポリスチレンの合成に成功した。また、ポリスチレンの主鎖骨格を星型構造とし、単一分子内に多数のカルボキシ基を導入することで、PET樹脂との接着性を付与することに成功した。