

## ポリイソブチレン系トリブロック共重合体アイオノマーの合成

## Synthesis of Polyisobutylene-Triblock Copolymeric Ionomer

○柴野のぞみ<sup>1</sup>, 平松達朗<sup>2</sup>, 山下博<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>\*Nozomi Shibano<sup>1</sup>, Tatsuro Hiramatsu<sup>2</sup>, Hiroshi Yamashita<sup>2</sup>, Daisuke Sasaki<sup>3</sup>, Toru Hoshi<sup>4</sup>, Toshiki Hagiwara<sup>4</sup>, Takashi Sawaguchi<sup>4</sup>

Abstract: Ionomer is ionic polymer consisting of small quantities of ionic groups neutralized with metal ions and hydrophobic polymer chain. Properties of ionomer depend on content of ionic groups, metal ions and molecular structure of their aggregates. The ion aggregate improve the mechanical properties and produce a new function. However, There is missing about the relation between ion aggregate and physical properties. In this study, amorphous ionomer was synthesized by ATRP from polyisobutylene macroinitiator. The physical properties of this amorphous ionomer were compared with those of the semicrystalline ionomer having crystalline, amorphous and ionic phases.

## 1. 緒言

アイオノマーとは、高分子鎖に少量のイオン基を導入したイオン性高分子である。イオン凝集体が架橋点となり、ホスト高分子の性質をある程度保ちながら力学的性質の向上及び、新たな機能の発現が可能である。現在、我々が研究しているトリブロック共重合体アイオノマーは、センターブロックとなる高分子鎖の結晶領域及び非晶領域、ならびに導入したイオン基によるイオン凝集体の3相からなると考えられているが、特にイオン凝集体による構造と物性の関係については、未解明な点が多い。そのため、結晶性高分子の代わりに、センターブロック鎖に非晶性高分子を用いて、非晶領域とイオン凝集体の2相からなるアイオノマーを合成し、3相からなるアイオノマーと比較する。これにより、イオン凝集体による構造と物性の関係が解明できると期待される。我々は、非晶性高分子であるポリイソブチレンを用いて、両末端に1個及び2個のイオン基(COOH)を導入したテレケリックアイオノマーを合成し、報告した<sup>1)</sup>。

本研究では、ポリイソブチレンのトリブロック共重合体アイオノマーを合成し、イオン基の導入量を増やすことで、構造と物性を比較・評価する。

## 2. 実験操作

## 2.1. PIB-OH の合成

市販の両末端に2重結合を有する PIB-TVD(16g, Mn=5.8×10<sup>3</sup>, 2.8 mmol)及び THF(27ml)を四つ口フラスコに仕込み、窒素置換後、BH<sub>3</sub>・THF 錯体/THF 溶液(8.3ml, 8.3mmol)を加え、80℃、還流下で5時間攪拌した。その後、氷浴中で5N-NaOH(6.0ml, 30mmol)を少しずつ加え、その後30%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>水溶液(6.0ml, 195mmol)を加え、還流下で12時間攪拌した。反応終了後、食塩水で数回分液した後、エバポレーターで溶媒留去し、両末端ヒドロキシル化 PIB-OH を得た。

## 2.2. PIB-Br の合成

PIB-OH(5.0g, Mn=5.8×10<sup>3</sup>, 0.86mmol)を三つ口フラスコに仕込み、窒素置換後、脱水クロロホルム(15ml)、蒸留トリエチルアミン(0.48ml)を加えた後、2-ブロモイソブチリルブロミド(0.42ml)の脱水クロロホルム(10ml)溶液を滴下し、室温で24時間攪拌した。反応終了後、デカンテーションで精製し、生成物をエバポレーターで溶媒留去し、両末端臭素化 PIB-Br を得た。

## 2.3. PIB-PtBA の合成

PIB-Br(0.2g, Mn=5.8×10<sup>3</sup>, 35μmol)、臭化銅(I)(9.9 mg, 69μmol)をシュレンク管に仕込み、窒素置換後、*o*-キシレンを加え溶かし、さらにN,N,N',N'',N'''-ペンタメチルジエチレントリアミン(PMDETA)(14μl, 69μmol)及び、アクリル酸-*t*-ブチル(tBA)を加え、80℃で5時間攪拌した。反応終了後、食塩水で数回分液した後、有機層をエバポレーターで溶媒留去することで両末端に tBA ブロック鎖を有するトリブロック共重合体 PIB-PtBA を得た。また、tBA の仕込み量を変えることで、PIB-PtBA の分子量を制御した。

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.

## 2.4. PIB-PAA の合成

PIB-PtBA(0.15g,  $M_n=7.5 \times 10^3$ )をクロロホルム(2.0ml)に溶かし, 10 倍過剰量のトリフルオロ酢酸(TFA)(0.2ml, 2.6mmol)を加えて, 室温で 24 時間攪拌した. その後エバポレーターで溶媒留去し, 両末端にアクリル酸ブロック鎖を有するトリブロック共重合体 PIB-PAA を得た.

## 2.5. PIB-PAA-Na の合成

PIB-PAA(0.14g)を THF に溶かし, 水酸化ナトリウム(28 $\mu$ l, 28 $\mu$ mol)を加えて, 室温で 12 時間攪拌した. その後, エバポレーターで溶媒留去し, ポリイソブチレン系トリブロック共重合体アイオノマー PIB-PAA-Na を得た.

## 3. 結果・考察

Fig.1 に PIB-TVD, PIB-OH, PIB-Br 及び PIB-PtBA の  $^1\text{H-NMR}$  のスペクトルを示す. PIB-TVD のスペクトルでは, 二重結合由来の(a)及び(b)のシグナルが確認でき, これに隣接するメチレンプロトンに由来する(c)のシグナルが見られた. PIB-OH のスペクトルでは, (a),(b)及び(c)のシグナルが消失し, ヒドロキシル基に隣接するプロトンのシグナル(d)が出現したことから, PIB-OH の合成が確認した. また PIB-Br のスペクトルでは, (d)のシグナルが消失し, 2-ブロモイソブチリルブロミド由来の(e)のシグナル, エステル基由来の(f)のシグナルが出現していることから, PIB-Br の合成を確認した. さらに PIB-PtBA のスペクトルでは, (e)のシグナルが消失し, tBA 由来の(g)及び(h)のシグナルが出現していることから, PIB-PtBA の合成を確認した.

Fig.2 に, PIB-Br と PIB-PtBA の GPC 曲線を示す. PIB-PtBA の合成によって, 分子量の増加が見られ, このことから, PIB-PtBA の合成が確認できた. 現在, 両末端に 4 個ずつの tBA モノマーユニット(イオン基)の導入が確認できている.

Fig.3 に, PIB-PtBA, PIB-PAA 及び PIB-PAA-Na の IR スペクトルを示す. PIB-PtBA のスペクトルでは,  $1732\text{cm}^{-1}$  のカルボニル基由来の吸収及び,  $1149\text{cm}^{-1}$  のブトキシ基由来の吸収から, PIB-PtBA を確認した. PIB-PAA のスペクトルではこのブトキシ基由来の吸収が消失し, カルボニル基由来の吸収がブロードしながら  $1727\text{cm}^{-1}$  付近へシフトしており, カルボキシル基由来の吸収を確認できたことから, PIB-PAA の合成を確認した. PIB-PAA-Na のスペクトルでは, カルボキシル基由来の吸収が減少し, カルボキシレートの吸収が確認できたことから, PIB-PAA-Na の合成を確認した. 合成したアイオノマーの物性は当日に発表する.

## 4. 結言

PIB-OH 及び PIB-Br の定量的な反応の進行を確認した. また, PIB-Br をマクロ開始剤とした ATRP が進行し, PIB-PtBA が合成され, その加水分解により, PIB-PAA が得られた. さらに, PIB-PAA の中和により, アイオノマー PIB-PAA-Na が得られた.

## 5. 参考文献

[1]平松達朗ら, 高分子学会年次会予稿集, 62(2), 851(2013)

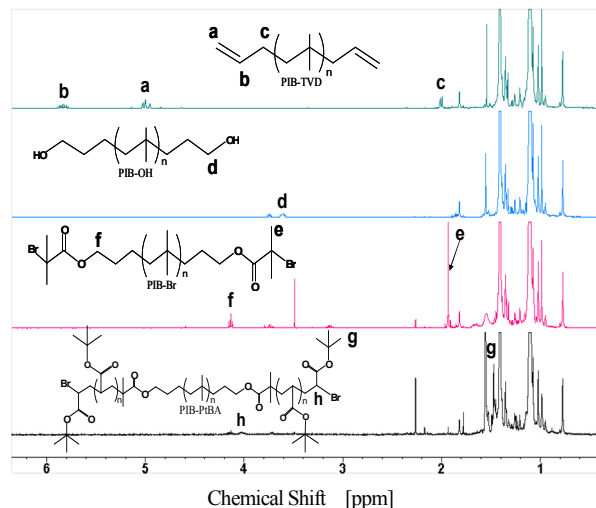


Figure 1.  $^1\text{H-NMR}$  spectra of PIB-TVD, PIB-OH, PIB-Br and PIB-PtBA.

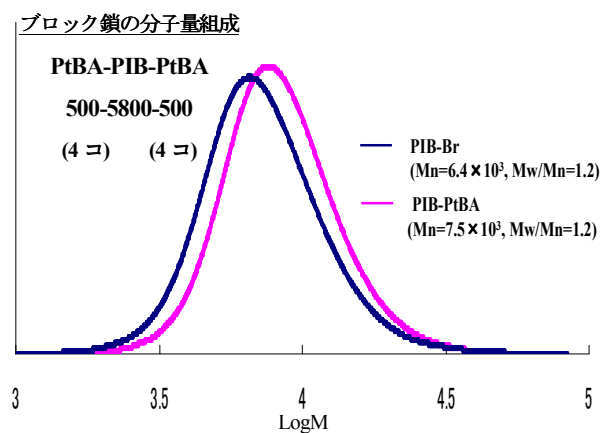


Figure 2. GPC curves of PIB-Br and PIB-PtBA.

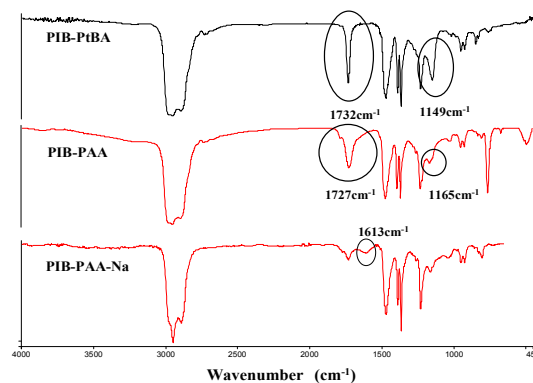


Figure 3. IR spectra of PIB-PtBA, PIB-PAA and PIB-PAA-Na.