

## N-4

## ポリ(1-ブテン)トリブロック共重合体アイオノマーのマイクロ物性

## Micro Physical Properties of Poly(1-butene) Triblock Copolymeric Ionomer.

○渡邊保奈美<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>\*Honami Watanabe<sup>1</sup>, Daisuke Sasaki<sup>2</sup>, Toru Hoshi<sup>3</sup>, Toshiki Hagiwara<sup>3</sup>, Takashi Sawaguchi<sup>3</sup>

Abstract : Ionomer is the material of which the property was improved by introducing metal ion to polymer. The effect of the adsorption of water on the microstructure and the characteristic of the polyethylene-based ionomer has been researched by FTIR, differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric(TG) analysis and X-ray scattering, etc. We tried to elucidation by DSC and TG in respect to the micro physical properties of the poly(1-butene) triblock copolymeric ionomer.

## 1. 緒言

アイオノマー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。形成されるイオン凝集体は擬似架橋点となり、ホスト高分子の性質をある程度保ちながら力学的性質などが向上し、新しい機能が発現する[1]。現在市販されているエチレン系アイオノマーは包装材料やゴルフボール素材など様々な分野で応用されているが、ランダム共重合体のため融点が低い。マイクロ物性に関して、マイクロ構造及び特性に与える吸着水の影響が FTIR, 示差走査熱量(DSC)測定, 熱重量(TG)分析及びX線散乱などによって解析されており、注目される[2]。

ポリ(1-ブテン)(iPB)は結晶性であり、強靱性、耐熱クリープ性及び柔軟性に優れており、融点が 120°C程度とポリエチレンと同等の融点をもつ。本研究では iPB の制御熱分解によって得られる両末端に二重結合を有するテレケリックポリ(1-ブテン)(iPB-TVd)を原料としてアクリル酸 t-ブチル(tBA)の原子移動ラジカル重合(ATRP)によって合成した iPB-ポリアクリル酸 t-ブチル(PtBA)トリブロック共重合体を用いて調製したトリブロック共重合体アイオノマー(iPB-PAA-Na)のマイクロ物性を DSC 及び TG によって解析した。

## 2. 実験方法

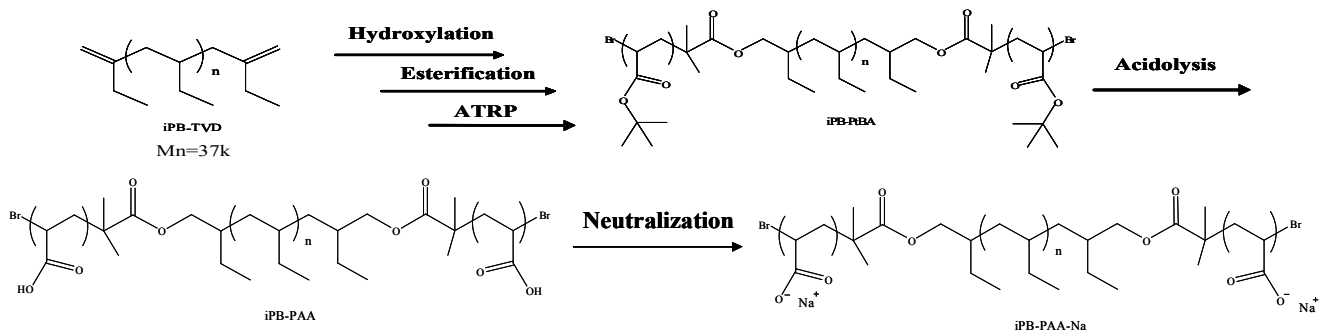
## 2.1 アイオノマーの合成

**2.1.1 iPB-Br の合成:** 両末端ブロム化ポリ(1-ブテン)(iPB-Br)は iPB-TVd(Mn=37k)のヒドロホウ素化により合成した両末端ヒドロキシル化 iPB(iPB-OH)を 2-ブロモイソブチリルブロミドとのエステル化により得た。

**2.1.2 ATRP による iPB-PtBA の合成:** iPB-PtBA は iPB-Br を o-キシレン中で PMDETA 及び CuBr(I)触媒下で tBA の ATRP により得た。

**2.1.3 加水分解による iPB-PAA と中和によるアイオノマー iPB-PAA-Na の合成:** iPB-PAA は iPB-PtBA の加水分解により、得た。アイオノマー(iPB-PAA-Na)は iPB-PAA のメタノール分散液に、1N・NaOH 水溶液を所定量滴下して、30 分攪拌した後、沈殿物を回収して減圧乾燥して得た。中和度 100%の場合、1.0Na と表記する。

**2.2 DSC 測定:** フィルム状の DSC サンプルを 200°Cまで加熱後、測定温度範囲を-20°C~190°C, 昇温速度 10°C/min で 2nd heating run まで測定した。



Scheme.1 Synthesis of iPB ionomer by ATRP of iPB-Br macroinitiator.

1: 日大理工・院(前)・応化, Department of Materials and Applied Chemistry, Graduate school of Nihon-U. 2: 三栄興業, San-ei Kogyo corp. 3: 日大理工・教員・応化, Department of Materials and Applied Chemistry, CST, Nihon-U.

3. 結果・考察

Fig. 1 に 200°Cまで加熱後、相対湿度(RH)20%のデシケーター内で室温で1週間熟成した iPB-Br(37k)の TG, DTG 及び DSC 曲線を示す。DSC 曲線において、1st heating run における 121°C付近の吸熱ピーク及び 2nd heating run における 108°C付近の吸熱ピークのエンタルピー ( $\Delta H_m$ )はそれぞれ 72J/g 及び 34J/g であった。これはポリ(1-ブテン)ブロック鎖の結晶融解( $T_m$ )ピークであり、iPB の結晶型が時間とともに II 型から安定な I 型に変化したことによる。TG 及び DTG 曲線において、重量減少がないことから iPB-Br は吸水してないことは明らかである。

Fig. 2 及び Fig. 3 に 200°Cまで加熱後、RH=20%及び 80% で1ヶ月室温で熟成した iPB-PAA-0.3Na(中和度 30%)の TG, DTG 及び DSC 曲線を示す。GPC 及び TG 曲線から求めた分子量(重量組成, wt%)は PtBA-iPB-PtBA=6.9k-37k-6.9k (14-72-14wt%) 及び PAA-iPB-PAA=3.9k-37k-3.9k (8.5-83-8.5wt%) である。DSC 曲線において RH=20%及び 80%の 1st heating run における 1-ブテンブロック鎖の  $T_m$  に帰属したピークは 120°C及び 117°Cに出現し、iPB 鎖重量基準の  $\Delta H_m$  は 68J/g 及び 85J/g であった。RH=80%の場合は iPB-Br(Fig. 1) に比較して、 $T_m$  ピークはブロードになり、 $\Delta H_m$  は増加した。RH=20% (Fig. 2b)では、50°C付近から 130°C付近まで約 1.2wt%のブロードな減量が観測された。RH=80%(Fig. 3b)でも同様の傾向を示しているが、減量は約 1.6wt%で 120°C付近で明瞭なピークを示した。水を含ませた iPB-TVD の水(自由水)の蒸発による重量減少は、100°C以下で完結する。従って、Fig. 3b 及び Fig. 2b における 50°C付近からのブロードな重量減少は自由水に加えて、COOH へ配位した結合水の蒸発、さらには 120°C付近の重量減少は COO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>に配位した結合水の蒸発に起因すると考えられる。つまり、水が配位した COO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>の凝集体は iPB の結晶付近で形成・束縛され、iPB の結晶融解とともに崩壊したと考えられる。

4. 結言

- 自由水は 100°C以下で完全に蒸発するが、その温度以上のブロードな重量減少は COOH に配位した水の蒸発に相当し、120°C付近の明瞭な減少は iPB の結晶付近で束縛された COO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>に配位した結合水が、iPB の結晶融解とともに放出されることによると考えられる。
- アイオノマー中のイオン凝集体は、COO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>に配位した結合水とともに iPB の結晶の近傍で構造を形成していると考えられる。

5. 参考文献

[1]矢野紳一, 平沢栄作, アイオノマー・イオン性高分子材料の開発, シーエムシー出版(2003).  
 [2]Shoichi Kutsumizu et. al., *Macromolecules*, 25, 6824-6835(1992).

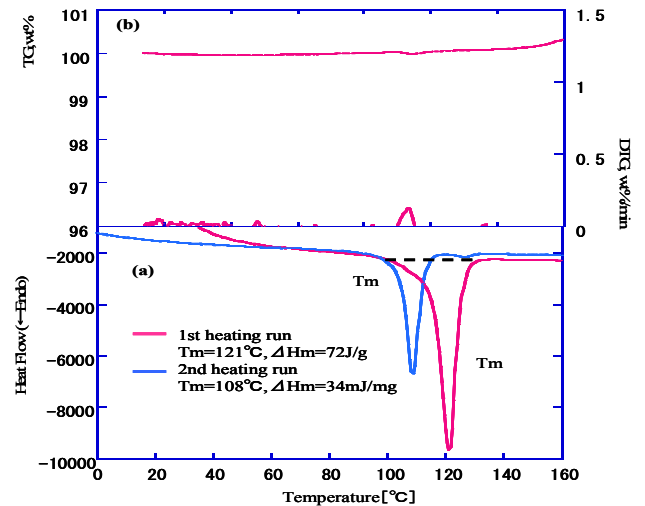


Fig. 1 (a) DSC curves on 1st heating and 2nd heating run and (b) TG and DTG curves of iPB-Br annealed at room temperature for 1 week after molding.

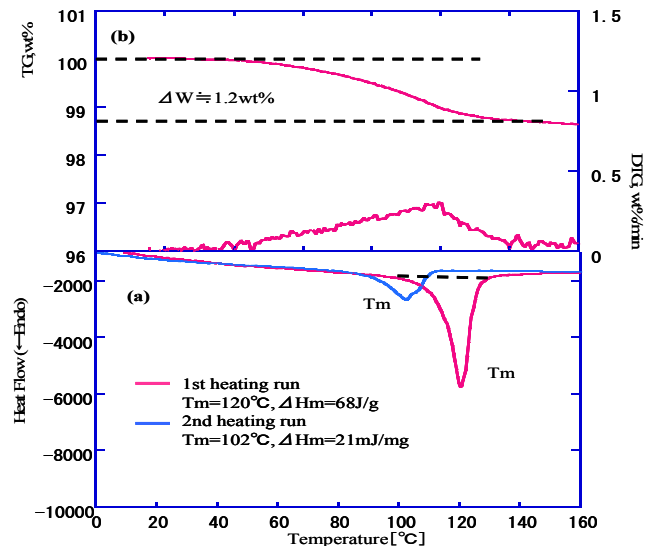


Fig. 2 (a) DSC curves on 1st heating and 2nd heating run and (b) TG and DTG curves of iPB-PAA-0.3Na annealed at room temperature RH=20% for 1 month after molding.

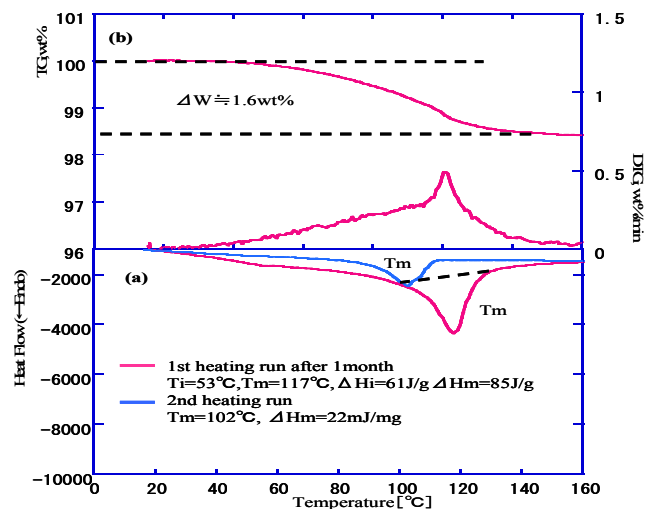


Fig. 3 (a) DSC curves on 1st heating and 2nd heating run and (b) TG and DTG curves of iPB-PAA-0.3Na annealed at room temperature RH=80% for 1 month after molding.