

## ポリアクリル酸ナトリウム塩の熱的性質

## Thermal Property of Sodium Polyacrylate

○山下博<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>\*Hiroshi Yamashita<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 a polymer material of which the property was improved by comprising ionic group and metal ion in polymer chain. The Ionomer forms ion aggregate as a powerful cross-link point. The ion aggregate improves the mechanical properties and produce a new function. Commercial ionomer for a random copolymer is unfavorable to research a relationship between structure and physical properties. In this study, we examined the thermophysical properties of poly(acrylic acid) and sodium polyacrylate, in order to clear up the behavior of acrylic block chain in triblock copolymeric ionomer.

## 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のことである。ポリエチレンなどのホスト疎水性高分子にランダムに存在するカルボン酸あるいはスルホン酸等の酸基に対して金属イオン( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ )あるいはアンモニウムイオンで中和した代表的なアイオノマーが知られている。イオン凝集体は強い架橋点となり、ホスト高分子の性質をある程度保ちながら力学的性質を向上させ、また時には新しい機能を発現させる<sup>[1]</sup>。これらのアイオノマーはランダム共重合体であるため構造-物性間の関係の解明には限定的であった。

我々はセンターブロックに種々な疎水性ポリマーを用い、両サイドに酸ブロック鎖としてポリアクリル酸(PAA)を導入して構造の制御されたトリブロック共重合体を合成し、金属塩としたトリブロック共重合体アイオノマーに関する研究を行ってきたが、合成したアイオノマーはアクリル酸ナトリウム塩ブロック(PAA-Na)鎖の高い吸水性により、複雑な熱挙動を示した。

本研究では、トリブロック共重合体アイオノマーの構造と物性の相関を明らかにする目的で、酸ブロック鎖である PAA 及び PAA-Na の熱挙動を調査した。

## 2. 実験

PAA, PAA-Na

試薬グレードの PAA(平均分子量:25000)及び PAA-Na(重合度:22000-70000)を用いた。

中和度(ND)の異なる PAA-Na blend film の調製

ND の異なるフィルムは PAA 及び PAA-Na の水溶液を所定のモル比で混合し 24h 攪拌した後、シャーレに展開しオイルバス上(約 100°C)でキャストして作製した。キャストフィルムは 150°C で 15 分間熱処理し各湿度(20%及び 80%)のデシケーターに保存した。熱挙動は TG, DSC 及び IR データに基づいて評価した。

## 3. 結果・考察

PAA を各条件下で TG 測定した後の IR スペクトルを Fig. 1 に示す。Fig. 2 に 150°C で 15 分間熱処理した後、相対湿度 20%のデシケーター内で 1 日間保存した PAA 及び PAA-Na フィルムの TG・DTG 曲線を示す。PAA の 1 段目(200°C 付近)と 2 段目(300°C 付近)の重量減少は分子内及び分子間脱水、3 段目(350-400°C)と 4 段目(400-500°C)の重量減少は脱炭酸と主鎖の分解によると考えられる<sup>[2][3]</sup>。PAA-Na の ND=100%において、重量減少は 100°C 付近から徐々に起こり、400°C 付近で一気に起こった。100°C 以上で起こる緩やかな重量減少は自由水ではなく、ナトリウムイオンに配位した水(結合水)の揮発によると考えられる。これはカルボキシ基にナトリウムイオンが配位することで分子内及び分子間脱水が起こりにくくなったことによると考えられる。また、ND=50%では配位した水の揮発、分子内及び分子間脱水反応による重量減少が確認された。

Fig. 3 に相対湿度 80%のデシケーター内で 1 週間保存した PAA 及び PAA-Na フィルムの TG・DTG 曲線を示す。中和度が高くなるとともに 100°C 以下での自由水の蒸発による急激な重量減少(ピーク温度:60°C 付近)が新たに観測され、

1 : 日大理工・院(前)・応化, Department of Materials and Applied Chemistry, Graduate School of Science and Technology, 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.

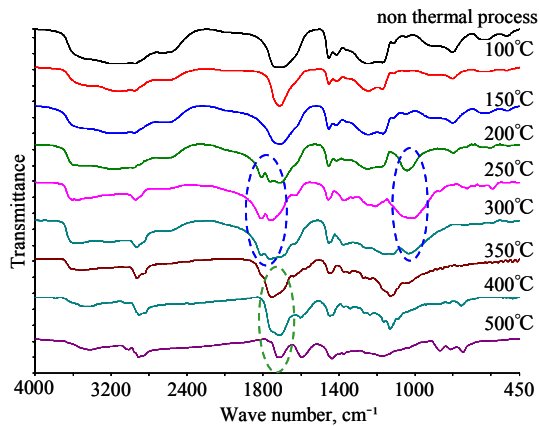


Fig. 1 IR spectra of PAA before and after heating.

ND=50,100%では 100°C以上からナトリウムイオンに配位した結合水の蒸発による緩やかな重量減少が確認された。

Fig. 4 に相対湿度 80%のデシケーター内で 1 週間保存した PAA 及び PAA-Na フィルムの DSC 曲線を示す. PAA では 70°C 付近に自由水の蒸発による吸熱ピーク及び 120°C付近に PAA の  $T_g$  由来する熱転移が確認された. 中和度が高くなるとともに水分の蒸発による吸熱ピークが高温度側まで続き, ND=100%では 30°C付近から 150°C付近 (ピーク温度: 100°C 付近) までの幅広い大きなピーク ( $\Delta H=931$  mJ/mg) が出現した. Fig. 3 に示されるように, ND=100%では 100°C以下で自由水の蒸発によって著しく重量減少し, その後 100°C以上で僅かに減少するにも拘わらず, DSC 曲線(Fig. 4)では, 100°Cにピーク値をもつ大きな吸熱を示した. これは, 中和度が高くなり, 水が配位した  $\text{COO}^-\text{Na}^+$ イオン凝集体が増加したことによると考えられる.

#### 4. 結言

- PAA-Na 中和度 100%では分子内・分子間脱水及び脱炭酸は高温度側までシフトした.
- 十分に吸水した PAA-Na(ND=100%)では, 大量の自由水の蒸発は 100°C以下で起こった.
- 十分に吸水した PAA-Na(ND=100%)では, DSC 曲線において 100°C 付近にピーク値をもつ幅広い大きな吸熱ピーク ( $\Delta H=931$  mJ/mg)が出現した. これは, 増加した  $\text{COO}^-\text{Na}^+$ に配位した水によって形成されたイオン凝集体の崩壊 (融解) 熱に起因すると考えられる.

#### 5. 参考文献

- [1] 矢野紳一, 他: 「アイオノマー・イオン性高分子材料の開発」, CMC 出版, (2003)
- [2] J. J. Maurer, D. J. Eustace and C. T. Ratcliffe: *Macromolecules*, 20, 196-202, (1987)
- [3] I. C. McNeill and S. M. T. Sadeghi: *Polymer Degradation and Stability*, 29, 233-246, (1990)

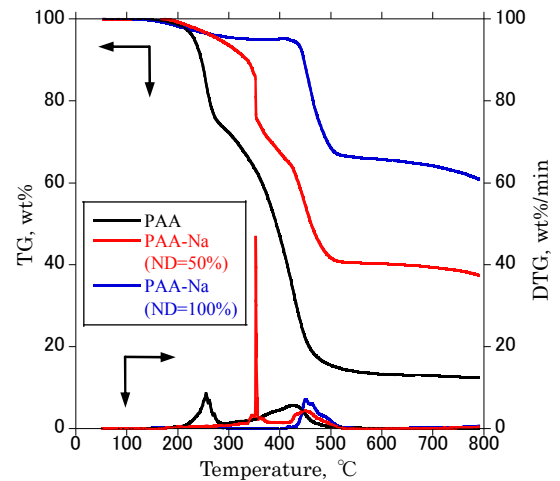


Fig. 2 TG and DTG curves of the films of PAA and PAA-Na (ND=50, 100), (RH=20%, keeping for 1day), ( $\text{N}_2$ , 10°C/min).

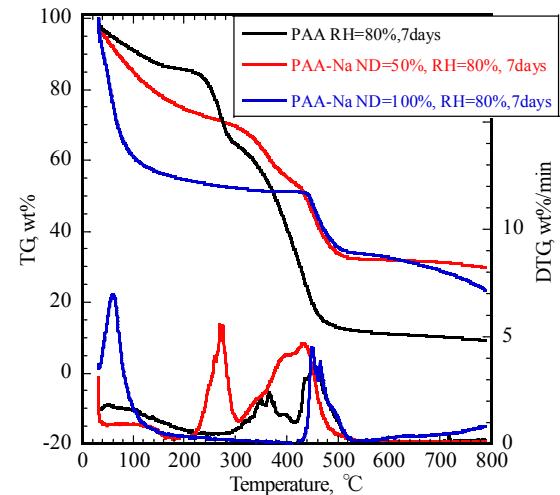


Fig. 3 TG and DTG curves of the films of PAA and PAA-Na (ND=50, 100%), (RH=80%, keeping for 7days), ( $\text{N}_2$  flow, 10°C/min).

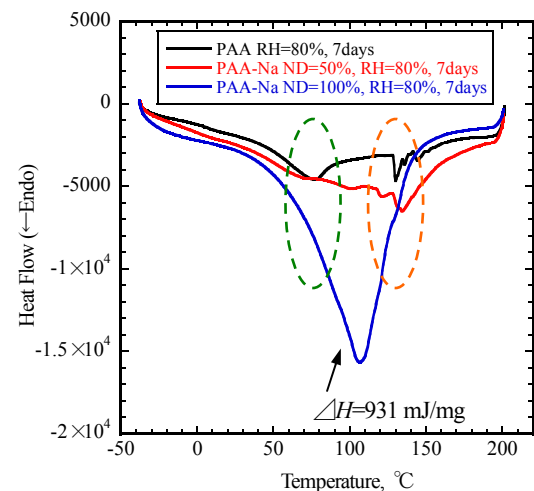


Fig. 4 DSC curves of the films of PAA and PAA-Na (ND=50, 100%) 1st heating run (RH=80%, keeping for 7days), ( $\text{N}_2$  flow, 10°C/min).