

N-13

ポリプロピレン-ポリ(p-スチレンスルホン酸)トリブロック共重合体の合成と応用 Preparation and Application of Polypropylene-Poly (p-styrene sulfonic acid) Triblock Copolymer

樋口思郎¹, 佐々木大輔², 星徹³, 萩原俊紀³, 澤口孝志³Shiro Higuchi¹, Daisuke Sasaki², Toru Hoshi³, Toshiki Hagiwara³, Takashi Sawaguchi³

Abstract: We developed the controlled thermal degradation which can prepare iPP-TVD with double bond on both ends, and reported on synthesis of iPP triblock copolymer with polar polymer. It is known that physical properties of the copolymers in the case of strong interaction such as ionic bond, hydrogen bond or van der waals force are higher than those in the case of no strong interaction between block chains. In this study, we examined preparation and application of iPP-poly (p-styrene sulfonic acid) triblock copolymer.

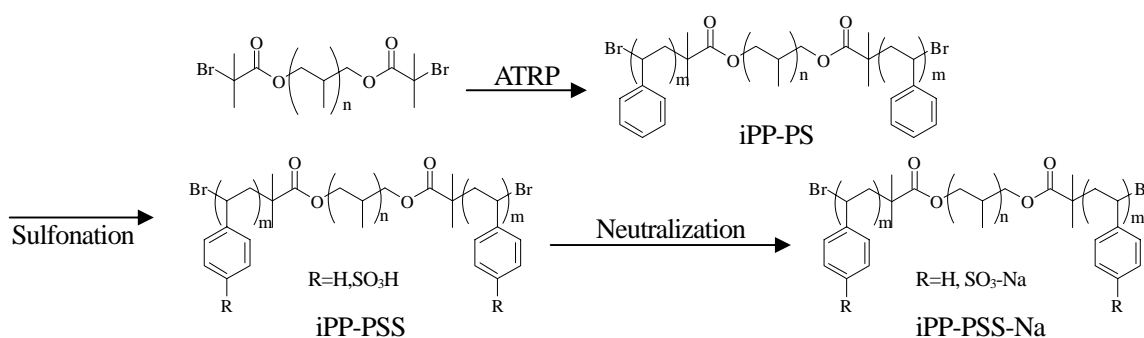
1. 緒言

我々は iPP の熱分解反応を制御することで両末端に二重結合を有するテレケリックオリゴプロピレン (iPP-TVD) を高収率かつ選択的に得られる制御熱分解技術を開発した。さらに, iPP の機能化のために両末端に二重結合を有するテレケリックオリゴプロピレン (iPP-TVD) の官能基変換と共重合体合成への応用について報告してきた。一般に, ポリマー鎖間の強い相互作用がない場合, 共重合体の物性は加成則に従い両者の物性の中間の値となるが, イオンやファンデルワールス力, 水素結合などによる相互作用が存在すると加成則を超える物性が発現することが知られている。本研究では iPP-TVD と極性ポリマーであるポリ(p-スチレンスルホン酸)(PSS)とのブロック共重合体を合成し, その応用について検討した。

2. 実験

2-1, iPP-PSS-Na の合成

iPP-TVD への臭素基の導入によって得た iPP-Br を開始剤とした原子移動ラジカル重合によって iPP-ポリスチレントリブロック共重合体 (iPP-PS) を得た。スチレンユニットのパラ位のスルホン化度はアセチル硫酸塩の仕込み量によって調整し iPP-部分スルホン化 PS (iPP-PSS) を得た^[1]。所定量の iPP-PSS に対し, そのスルホン基に対して等モルの NaOH 水溶液を加え iPP-PSS-Na を調製した。



Scheme Preparation of iPP-PS, iPP-PSS and iPP-PSS-Na

1 : 日大院理工 ,Graduate School on Science and Technology, Nihon Univ. 2 : 三栄興業 ,San-ei Kogyo, Corp. 3 : 日大理工 ,College of Science and Technology, Nihon Univ.

3. 結果及び考察

Fig. 1 に iPP-PS 及び iPP-PSS の IR スペクトルを示す. スルホン化によって, 650cm^{-1} 付近に C-S 結合の伸縮振動の吸収及び 3400cm^{-1} 付近に O-H 結合の伸縮振動の吸収が確認された. また, 1700cm^{-1} 付近に置換基を有する芳香環の C-H 面外変角振動及び 1300cm^{-1} 付近に脂肪族-芳香族混合スルホンの SO_2 の逆対称伸縮振動の吸収ピークを確認した. iPP-PSS-Na においては 1400cm^{-1} 付近のスルホン酸の S=O 結合の伸縮振動の吸収が強くなった. スルホン基が導入された iPP-PSS は iPP-PS と異なり水に分散し, それは酸性を示した. PSS は種々の溶媒に室温で溶解するが, iPP-PSS 及び iPP-PS は熱 α -ジクロロベンゼン及び熱 1,2,4-トリクロロベンゼンに溶解する. iPP-PSS の GPC 曲線は iPP-PS の分子量分布をほぼ維持した. 以上から iPP-PSS の合成を確認した.

Fig. 2 に iPP-PS, iPP-PSS 及び iPP-PSS-Na の DSC (1^{st} heating) 曲線を示す. イオン結晶領域 ($100 \sim 130$) を拡大した. iPP-PSS-Na において 100 付近にイオン結晶の融解を示唆する吸熱ピーク ($T_i=116.1$) をわずかながら確認した. しかし, Fig. 3 の DSC (2^{nd} heating) 曲線ではこのピークは見られない. これは, 融解したイオン結晶がその冷却過程で形成されなかったためだと考えられる. 約 155 付近に見られる吸熱ピークは iPP の結晶融解に伴うものであり ($T_m=160.1$), iPP-PSS-Na における低温側へシフトは共重合体内のイオン性相互作用が強くなり iPP の結晶化が抑制されたことによると考えられる. Fig. 3 から iPP-PS において PS 由来のガラス転移温度 ($T_g=95.6$) を確認できるが, iPP-PS 及び iPP-PSS-Na においてそれぞれ高温側側にシフトしている ($T_g=104.6, 105.0$). これは共重合体内のイオン性相互作用によりポリマー鎖の運動性が束縛され, シフトしたと考えられる.

4. 結言

- ・iPP-PS のスルホン化により iPP-PS の分子量分布をほぼ維持した iPP-PSS を得た.

- ・DSC 曲線より iPP-PSS-Na においてイオン結晶の形成を示唆するピークを確認した.

5. 参考文献

[1] T. Saito, H. D. Moore and M. A. Hicker, *Macromolecules*, **2010**, 43, 599-601.

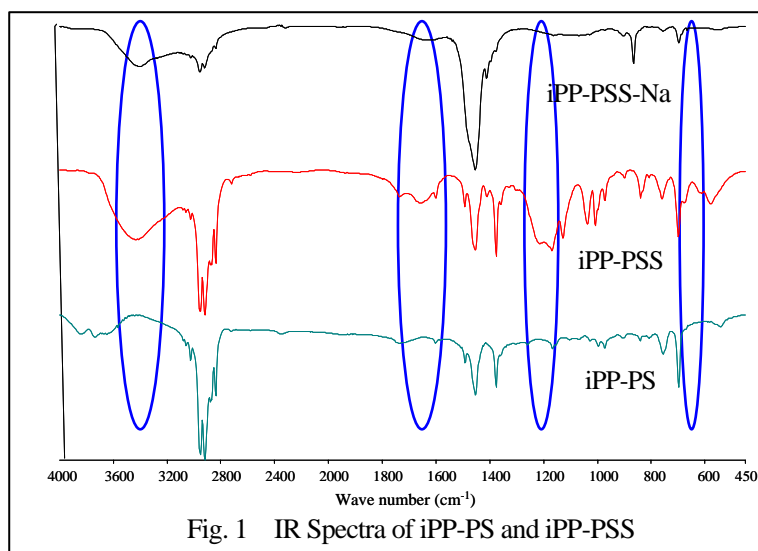


Fig. 1 IR Spectra of iPP-PS and iPP-PSS

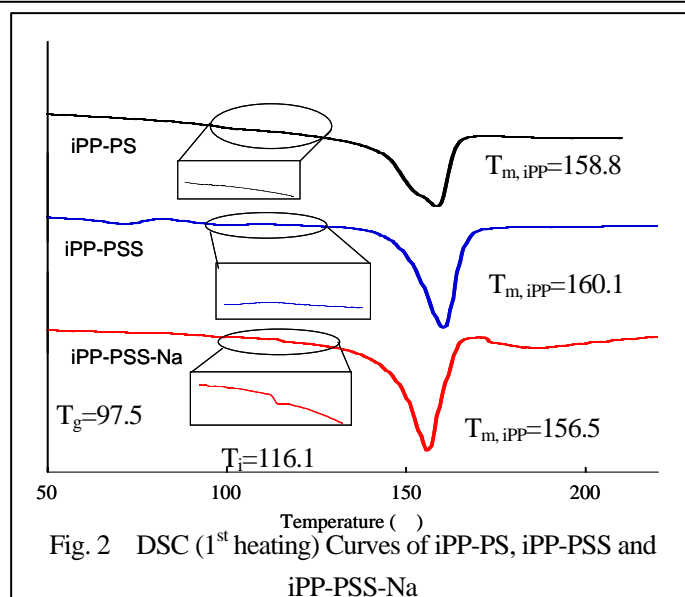


Fig. 2 DSC (1^{st} heating) Curves of iPP-PS, iPP-PSS and iPP-PSS-Na

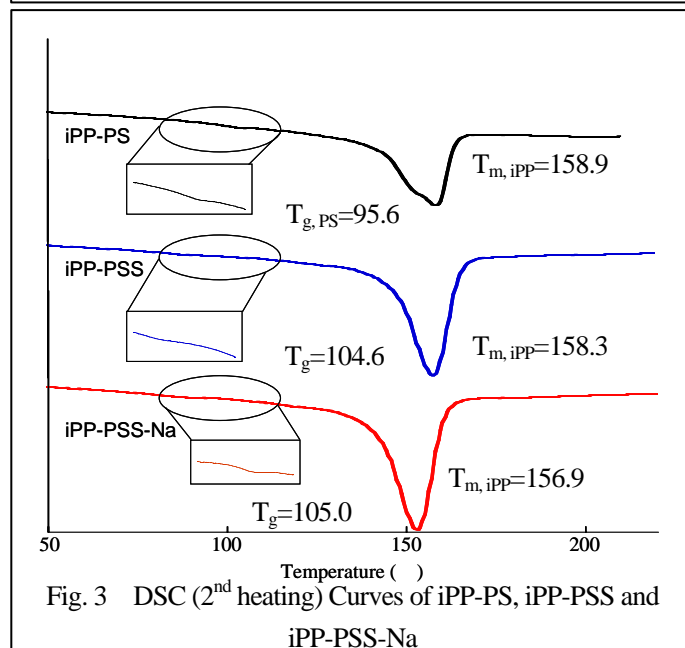


Fig. 3 DSC (2^{nd} heating) Curves of iPP-PS, iPP-PSS and iPP-PSS-Na