

N-12

ポリプロピレン系アイオノマーの合成と熱物性 Synthesis and Thermal Properties of Polypropylene-Ionomer

日下部健憲¹, 佐々木大輔², 星徹³, 萩原俊紀³, 澤口孝志³*Takenori Kusakabe¹, Daisuke Sasaki², Toru Hoshi³, Toshiki Hagiwara³, Takashi Sawaguchi³

Abstract: Ionomer is ionic polymers contained hydrophobic polymer and ionic group. In general, it is known for polyethylene ionomer with low melting point. We reported that telechelic polypropylene could be effectively prepared by controlled thermal degradation of polypropylene. In this study, polypropylene-poly(*t*-butyl acrylate) triblock copolymer (PP-PtBA) was synthesized by atom transfer radical polymerization (ATRP) using PP macroinitiator. PP ionomer (PP-PAA-Na) was prepared by neutralization of PP-PAA, which was obtained by hydrolysis of PP-PtBA. Moreover, PP ionomer was evaluated by thermal analysis.

1. 緒言

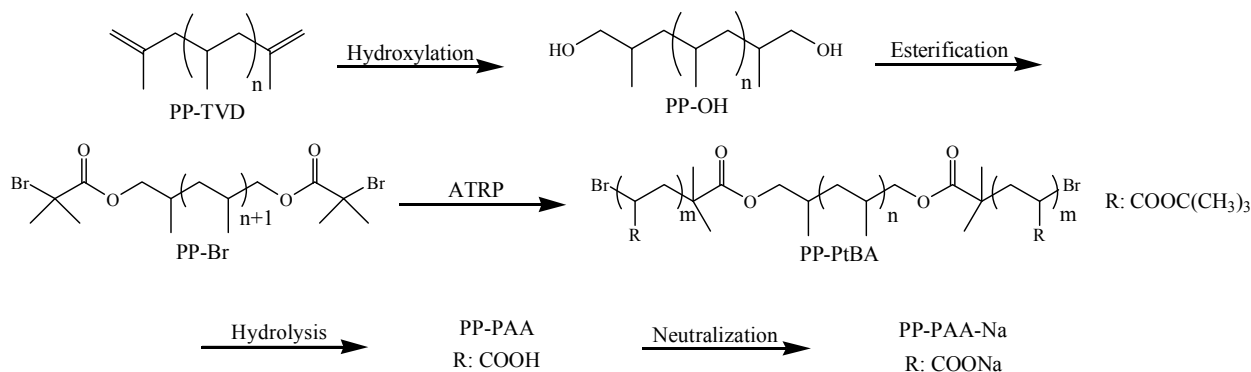
アイオノマーは高分子鎖に少量のイオン基を導入したイオン性高分子である。アイオノマー中のイオン凝集体が架橋点となり、ホスト高分子の性質をある程度保ちながら力学性質などを向上させたり、新しい機能を発現させる。

市販されているエチレン系アイオノマーはランダム共重合体であり現在様々な分野で応用されているが、分岐があるため結晶化度が低く融点が低い。一方、我々が開発した制御熱分解によって得られる両末端反応性ポリプロピレン(PP)をマクロ開始剤としたリビングラジカル重合法によって、構造が明確なトリブロック共重合体が合成できる。このポリプロピレンをセンターブロックにもつトリブロック共重合体をベースにしてアイオノマー化するとポリエチレン系アイオノマーより高融点を示し、全く異なった性質を発現する可能性があり、その基礎物性に興味を持たれる。

本研究では、融点の異なる PP(*i*PP:Tm=161, *r*PP-M:Tm=143, *r*PP-TA:Tm=112)の制御熱分解により得られたテレケリック PP(PP-TVD)を原料として、原子移動ラジカル重合(ATRP)によって、ポリプロピレン-ポリアクリル酸エステルトリブロック共重合体を合成し、そのアイオノマー化と熱物性について検討した。

2. 実験操作

PP-TVD は PP の制御熱分解により得られた PP-TVD のヒドロホウ素化に続く酸化反応により両末端ヒドロキシル化ポリプロピレン(PP-OH)を得た。PP-OH と 2-ブロモイソブチリルプロミドのエステル化により、両末端臭素化ポリプロピレン(PP-Br)を合成した。PP-Br をマクロ開始剤とした ATRP は CuBr/PMDETA 触媒系でモノマーとしてアクリル酸 *t*-ブチル(*t*BA)を用いて行い、PP-ポリアクリル酸 *t*-ブチルトリブロック共重合体(PP-PtBA)を合成した。得られた PP-PtBA をトリフルオロ酢酸(TFA)により加水分解し、PP-ポリアクリル酸トリブロック共重合体(PP-PAA)を合成した。さらに、PP-PAA を NaOH との中和反応によりポリプロピレンアイオノマー(PP-PAA-Na)を合成した。



Scheme 1. Preparation of polypropylene-ionomer

1 : 日大理工・学部・応化、College of Science and Technology, Nihon Univ. 2 : 三栄興業、San-ei Kogyo Corp.

3 : 日大理工・教員・応化、College of Science and Technology, Nihon Univ.

3. 結果・考察

Table 1 に用いた PP の主な特性を示す。rPP は高融点のものを rPP-M, 低融点のものを rPP-TA とした。

各種原料 PP から, PP-Br 合成までの一連の官能基変換の進行, 及び PP-PtBA, PP-PAA 及び PP-PAA-Na の生成は IR スペクトルで確認した。例えば, rPP-M-PtBA では, 1150 と 1260 cm^{-1} 付近に tBA 鎖に由来する吸収ピークが現れた。また, rPP-M-PAA では tBA 鎖に由来する吸収ピークが消失し, 3300 cm^{-1} 付近に-COOH の-OH の吸収に由来する吸収ピークが観測された。rPP-MDP-PAA-Na はカルボン酸の吸収が小さくなり, アイオノマー化したことによって-COO⁻の吸収が 1410 及び 1575 cm^{-1} 付近に現れたことから合成を確認した。

3 種類 の アイオノマー (iPP-PAA-Na, rPP-M-PAA-Na, rPP-TA-PAA-Na) を熱プレスによってフィルム化して 1 日後の DMA 曲線を Fig.1 に示す。得られたアイオノマーは全て PP の融点付近で破断しており, 貯蔵弾性率(E')の値からアイオノマー化しても原料同様融点が高いほど柔軟性が高いことがわかった。これらのサンプルではエチレン系アイオノマーで良く知られるイオン結晶(凝集体)に由来する曲線の変化は観測されなかった。

一方, フィルム化して 1 ヶ月間または 1 週間静置した後に測定した DMA 曲線を Fig.2 に示す。1 ヶ月静置した iPP-PAA-Na 及び rPP-M-PAA-Na では融点付近からプラトー領域が出現し, 破断温度が向上した。これはアイオノマー中にイオン結晶が時間と共に形成し, 架橋密度が増大したためだと考えられる。一方, 1 週間静置の rPP-TA-PAA-Na の場合, 破断温度の向上は見られなかった。しかしながら, 損失正接($\tan\delta$)において, どのアイオノマーにも, 50 ~ 120 付近に Fig.1 で見られないピークが出現しており, イオン結晶の生成によると考えられる。

現在, これらのアイオノマー中のイオン結晶の有無を確認するために DSC 測定を行っている。当日, これらの結果と DMA プラトーの関係を考察する。

4. 結言

- ・DMA 曲線から, 3 種類のアイオノマーの熱プレス成形フィルム (iPP-PAA-Na, rPP-M-PAA-Na, rPP-TA-PAA-Na) は原料と同様に融点が高いほど柔軟性が高いことがわかった。
- ・アイオノマーの熱プレス成形フィルムのイオン凝集体の結晶化は数週間で進行しはじめ, 徐々に架橋密度が増大すると考えられる。

Table 1 Characterization of PP and PP-PtBA.

PP	Mn of PP	Mn of PP-PAA	Structure
iPP-TVD	23000	28000	isotactic
rPP-M-TVD	20000	25000	included ethylene and 1-butene at random
rPP-TA-TVD	20000	25000	included 1-butene at random

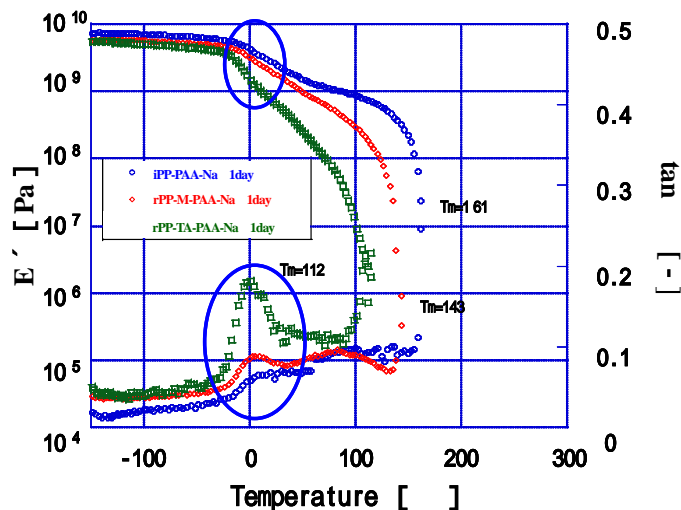


Fig. 1 DMA curves of iPP-PAA-Na, rPP-M-PAA-Na and rPP-TA-PAA-Na.

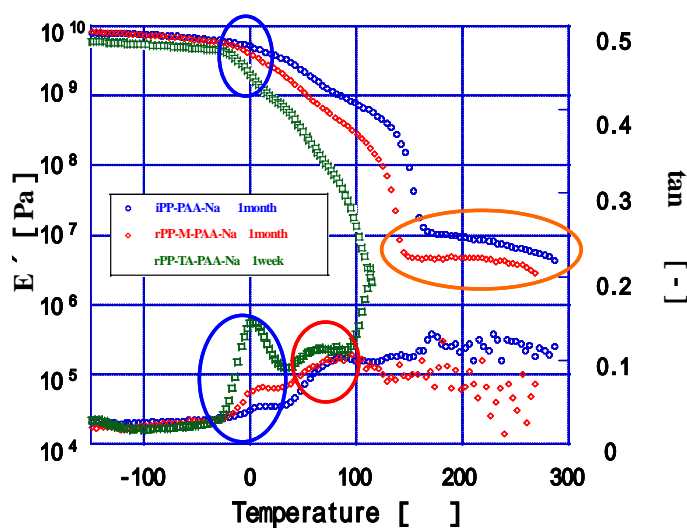


Fig. 2 DMA curves of iPP-PAA-Na, rPP-M-PAA-Na and rPP-TA-PAA-Na.