

N-19

## ゴム系アイオノマーの合成

## Synthesis of elastic ionomer

○菅生将広<sup>1</sup>, 仲野尚弘<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>\*Masahiro Sugo<sup>1</sup>, Takahiro Nakano<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 the material of which the property was improved by introducing metal ion to polymer. Polyethylene ionomer is well-known and applied for packing, sporting goods, and solar cell. In recently, development of living radical polymerization made synthesis of various functional copolymers. Especially, macroinitiator method is one of synthesis method of functional copolymer. In this study, we tried to synthesize elastic ionomer with low melting point by ATRP using hydrogenated polybutadiene as macroinitiator.

## 1. 緒言

アイオノマーとは高分子に金属イオンを導入することで本来の性質を向上させ、新たな機能を付加した材料である。特にエチレン系アイオノマーは食品包装、スポーツ用品、化粧品容器や太陽電池部材などへと応用されている。

近年、リビングラジカル重合技術の進展により、様々な機能的共重合体の合成が可能になってきた。例えば逐次的にモノマーを加える方法や、重合後にドーマント末端を変性するなど、様々な方法が検討されている。中でも、高分子開始剤を用いるマクロ開始剤法は、開始剤高分子の特性を維持したまま機能を付与できる方法である。

本研究では、両末端にヒドロキシル基を持つ水素化ポリブタジエン(ポリテール H, PT)をマクロ開始剤として、ポリアクリル酸-PT-ポリアクリル酸トリブロック共重合体(PT-PAA)を合成し、そのアイオノマー化を試み、特性を調査する。

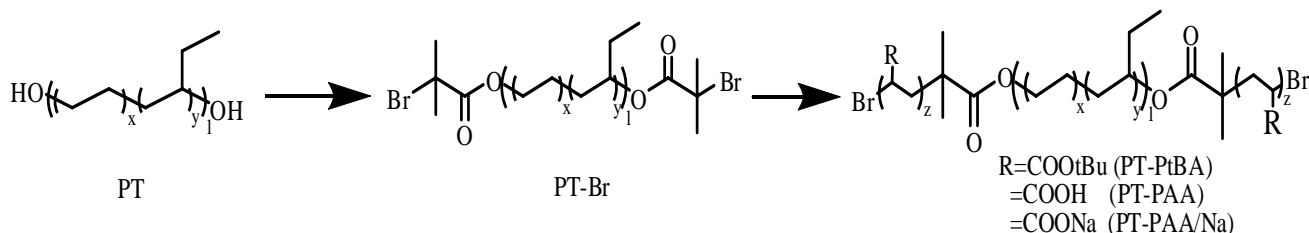
## 2. 実験

**PT-Br 及びの合成**: PT(Mn=6200)に脱水クロロホルムを加え、加熱溶解させた後、蒸留トリエチルアミンを加え、2-ブロモイソブチリルプロミド(BMPB)/脱水クロロホルム溶液を滴下した。常温で 24 時間反応後、1N HCl/メタノールに注ぎ再沈殿し、沈殿として両末端ブロム化ポリテール(PT-Br)を得た。

**ATRP による PT-PtBA の合成**: マクロ開始剤 PT-Br に CuBr(I)を加え、窒素置換した後、o-キシレンを加えた。その後 N,N,N',N'',N'''-ペンタメチルジエチレントリアミン(PMDETA)を加え、さらにアクリル酸-t-ブチル(tBA)(7.2ml, 5.4ml, 3.6ml, 2.7ml, 1.8ml, 0.9ml)を加え、120°Cで 5 時間反応後、反応溶液をメタノールに注ぎ再沈殿し、沈殿として両末端ポリアクリル酸-t-ブチル化ポリテール(PT-PtBA)を得た。

**加水分解による PT-PAA の合成**: PT-PtBA をクロロホルムに溶解させ、トリフルオロ酢酸(TFA)を加え、60°Cで 2 時間反応後、減圧下で溶媒を留去し、両末端ポリアクリル酸ポリテール(PT-PAA)を得た。

**Na<sup>+</sup>導入によるアイオノマーPT-PAA/Na の合成**: PT-PAA のメタノール分散液に 1N・NaOH 水溶液を滴下して、30 分攪拌した。その後、沈殿物としてアイオノマー(PT-PAA/Na)を得た。中和度による物性の変化を観測するため、PT-PAA の COOH 基数に対して 25, 50, 75, 100, 200 及び 1500%の NaOH にて中和を行った。



Scheme 1. Preparation of hydrogenated polybutadiene ionomer

1: 日大理工・学部・応化, College of Science and Technology, Nihon Univ. 2: 日大理工・院・応化, Graduate School of Science and Technology, Nihon Univ. 3: 三栄興業, San-ei Kogyo, Corp. 4: 日大理工・教員・応化, College of Science and Technology, Nihon Univ.

### 3. 結果

Fig.1 に PT, PT-Br, PT-PtBA, PT-PAA 及び PT-PAA/Na の IR スペクトルを示す。まず PT において、3600、1305 及び 1045 $\text{cm}^{-1}$  に第 1 級アルコールの C-O 伸縮、OH 面内変角振動、2890  $\text{cm}^{-1}$  に第 3 級炭素に結合する水素の C-H 間伸縮振動、2900、1460、1380 及び 725  $\text{cm}^{-1}$  に C-H 対称変角振動に由来する吸収ピークが出現した。PT-Br では、新たに 1740  $\text{cm}^{-1}$  にカルボニルの伸縮振動、1175  $\text{cm}^{-1}$  に第 3 級ブトキシ基に対応する吸収ピークが出現した。PT-PtBA では、1740  $\text{cm}^{-1}$  にカルボニルの伸縮振動、1260 及び 1175  $\text{cm}^{-1}$  に第 3 級ブトキシ基に対応する吸収ピークが出現した。さらに PT-PAA では、カルボニルに由来する 1740  $\text{cm}^{-1}$  の吸収ピークが、1710  $\text{cm}^{-1}$  にシフトした。これは、トリフルオロ酢酸により末端のエステル基部分がカルボン酸に加水分解されたためである。また、PT-PAA/Na において、カルボニルに由来する 1710 $\text{cm}^{-1}$  のピークが減少し、新たに 1580 及び 1425 $\text{cm}^{-1}$  にアイオノマー形成を示すカルボキシラート(COO<sup>-</sup>)の面外変角振動に由来する吸収ピークが現れ、PT-PAA/Na の生成が確認された。

Fig.2 に中和度の異なる PT-PAA/Na (Mn=12000) の IR スペクトルを示す。PT-PAA の COOH 基数に対し、NaOH 添加量を 25, 50, 75, 100% と増加させるとカルボニルに由来する吸収ピークが減少し、新たにカルボキシラートに由来する吸収ピークが増大した。これはアイオノマーの生成量の増加によるものである。また、NaOH 量 200% においては 100% の時と比べ、あまり変化はなかったが、さらに大過剰(1500%)にすると、PT-PAA 由来の吸収ピークが著しく減少し、アイオノマー生成に起因する吸収ピークが増大した。これより、一連のアイオノマー生成の反応は、平衡反応であり大量の NaOH を要すると考えられる。

Fig.3 に PT から PT-PAA/Na までの一連の生成物の TG 及び DTG 曲線を示す。まず PT-PAA 及び PT-PAA/Na において残渣が見られた。これは PT-PAA では、PAA ブロック鎖側鎖の脱水により無水環を形成後、さらに炭化したこと、PT-PAA/Na では、導入したナトリウムイオンが残存したことによると考えられる。加えて、250 $^{\circ}\text{C}$  付近に PtBA 側鎖のエステル基からオレフィンの脱離、400 $^{\circ}\text{C}$  付近に PAA 側鎖の脱水、450~500 $^{\circ}\text{C}$  付近に PT 主鎖の切断に由来する分解ピークがそれぞれ現れた。また、100 $^{\circ}\text{C}$  付近のピークは生成物中の水分の蒸発によると考えられる。

### 4. 結言

以上のように、PT から PT-PAA/Na を合成できることが確認された。アイオノマーの形成反応は、中和量が多いほど形成することが明らかになった。

### 5. 参考文献

[1] Z. Fang, et al., J. Polym. Sci., Polym. Chem., 40, 3662–3678 (2002)

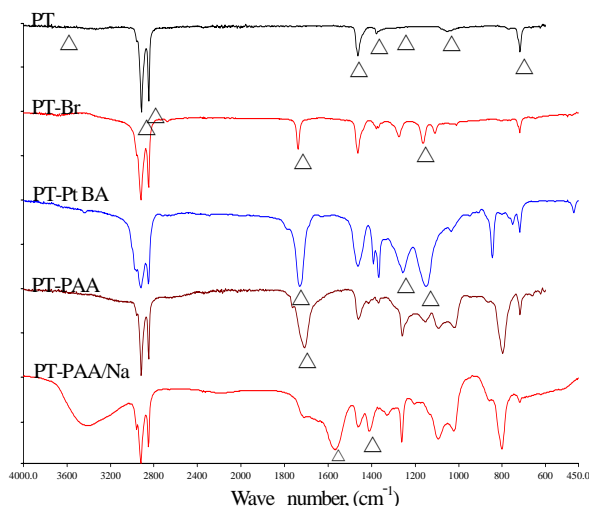


Fig.1 IR Spectra of PT, PT-Br, PT-PtBA, PT-PAA and PT-PAA/Na

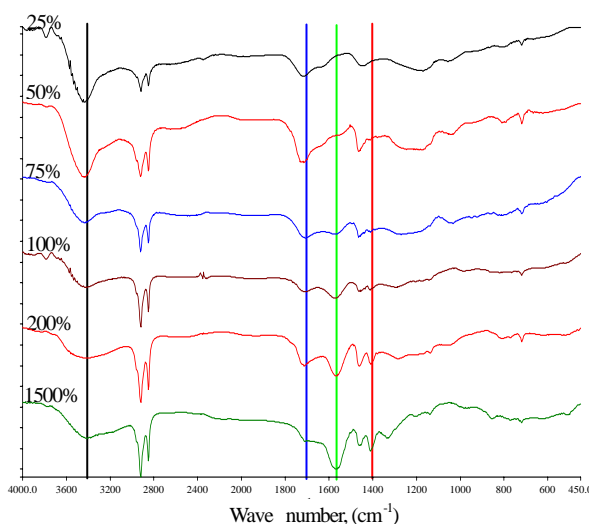


Fig.2 IR Spectra of PT-PAA/Na (Degree of neutralization:25, 50, 75, 100, 200 and 1500%)

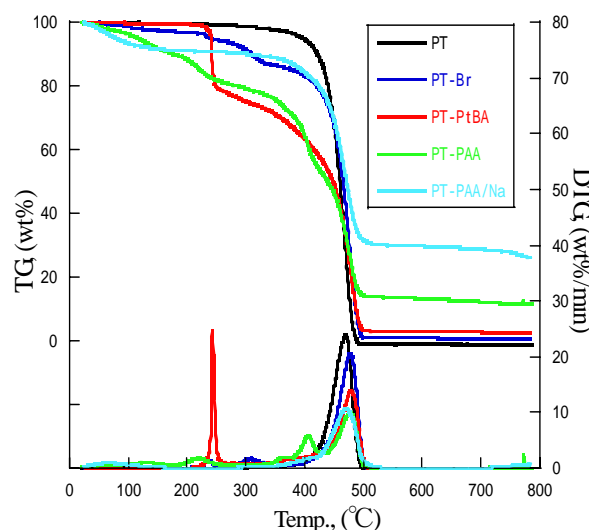


Fig.3 TG and DTG curves of PT, PT-Br, PT-PtBA, PT-PAA and PT-PAA/Na