

N-23

テレケリックアイオノマー創製に向けた両末端カルボキシル化オリゴプロピレンの合成 Synthesis of Telechelic Carboxylated Oligopropylene for Telechelic Ionomer

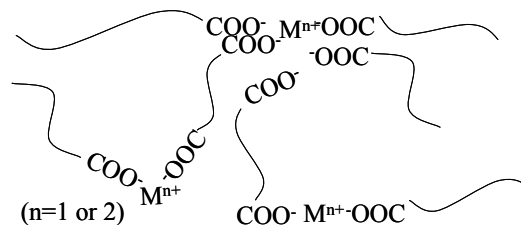
工藤慎平¹, 佐々木大輔², 星徹³, 萩原俊紀³, 澤口孝志³*Shinhei Kudo¹, Daisuke Sasaki², Toru Hoshi³, Toshiki Hagiwara³, Takashi Sawaguchi³

Abstract: Ionomer is ionic polymer introduced small amount of ionic groups to nonpolar polymer. Ion aggregates in the ionomer improve mechanical properties while retaining the nature of the host polymer because it form stronger cross-linking site. Telechelic ionomer is an ionomer with ionic groups at both ends. It can also apply as a model polymer to examine the formation of ion aggregates. In this study, we tried to terminal carboxylation of telechelic oligopropylene (iPP-TVD) obtained by controlled terminal degradation of iPP, for preparation of telechelic 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。アイオノマーはイオン基が形成すイオン凝集ドメインが強い架橋点となり、ホスト高分子の性質をある程度保ちながら力学的性質などを向上させ、時には新しい機能を発現させる。特に、テレケリックアイオノマーは両末端にのみイオン基をもつアイオノマーであり、イオン会合体形成を調べるためのモデルポリマーとしても有用である。また、ポリプロピレンアイオノマーは主鎖への無水マレイン酸グラフト化によって調製されているが、その場合は構造が精密に制御されていないので、結晶性が著しく低くなる^[1]。

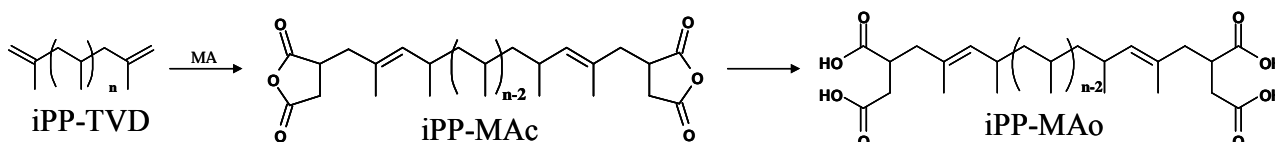
本研究では、構造の制御された iPP テレケリックアイオノマーの創製に向けて、iPP の制御熱分解により得られたテレケリックオリゴプロピレン(iPP-TVD)を原料とし、両末端ビニリデン基のカルボキシル基への変換を試みた。



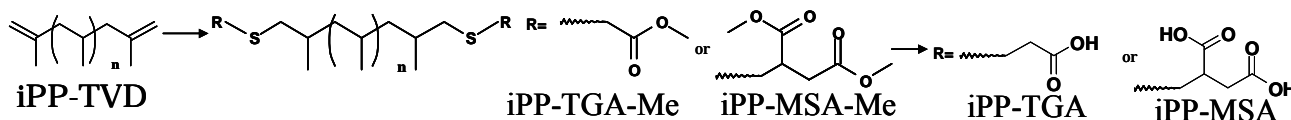
Schematic illustration of telechelic ionomer.

2. 実験

<エン反応による iPP-MAo の合成>^[2] iPP-TVD ($M_n=2.3 \times 10^4$, 3.00g, 1.305×10^{-4} mol), 無水マレイン酸(MA)(1.02g, 1.04×10^{-2} mol), ブチルヒドロキシトルエン(BHT)(0.029g, 1.31×10^{-4} mol)を仕込み、溶媒にデカヒドロナフタレン(30ml)を用いて、窒素雰囲気下、190 で 24 時間加熱還流した。反応終了後、メタノールに注いで再沈殿精製し、沈殿物として iPP-MAc(3.13g)を得た。その後、NaOHaq による加水分解、HCl による中和により、iPP-MAo を得た。iPP-MAc 及び iPP-MAo は酸が閉環及び開環したものである。



<チオール・エン反応による iPP-TGA 及び iPP-MSA の合成> iPP-TVD($M_n=1.0 \times 10^3$, 5.00g), チオグリコール酸メチル(TGA-Me)(1.34ml), α, α' -アゾビスイソプロピロニトリル(AIBN)(0.164g)を仕込み溶媒にトルエン(50ml)を用いて窒素雰囲気下 80 で 8 時間反応させた。反応終了後、再沈殿精製し、加水分解、中和により iPP-TGA を得た。同様に、iPP-TVD とメルカプトこはく酸ジメチル(MSA-Me)とのチオール・エン反応、加水分解及び中和により iPP-MSA を得た。



1: 日大理工・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

iPP-TVD, iPP-MAc 及び iPP-MAo の IR スペクトルを Fig.1 に示す. iPP-MAc では, 末端ビニリデン基に由来する 886cm^{-1} 付近の吸収がほとんど消失し, 新たに 1780cm^{-1} 付近に環状酸無水物に由来する吸収が出現したことにより, iPP-MA の合成を確認した. また, iPP-MAo では, 1780cm^{-1} 付近に環状酸無水物に由来する吸収が消失し, 新たに 1720cm^{-1} 付近のカルボン酸 C=O 結合による吸収が出現したことにより開環したことを確認した.

iPP-TVD, iPP-TGA-Me 及び iPP-MSA-Me の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを Fig.2 に示す. iPP-TGA-Me において 4.7ppm 付近の末端ビニリデンのメチレンプロトン b のシグナルが消失し, 新たにチオグリコール酸メチルに由来する $2.3 \sim 2.7\text{ppm}$ 付近の c の多重シグナル, 3.2ppm 付近の d のシグナル, 3.8ppm 付近の e のシグナルが出現したことにより, iPP-TGA-Me の合成を確認した. iPP-MSA-Me においては, 新たに 3.76ppm 及び 3.70ppm のシグナルはメルエステル f 及び j, 3.68 から 3.62ppm のシグナルはメチレンプロトン h に帰属された. $2.4 \sim 2.6\text{ppm}$ 付近の g のシグナル, 2.7 及び 3.0ppm 付近の i のシグナルが出現したことにより, iPP-MSA-Me の合成を確認した.

iPP-TVD, iPP-MSA-Me 及び iPP-MSA の IR スペクトルを Fig.3 に示す. 1740cm^{-1} 付近のメルエステルの C=O 結合の吸収が, 1720cm^{-1} 付近カルボン酸 C=O 結合の吸収へシフトしたことにより, iPP-MSA の合成を確認した. iPP-TGA においても同様に合成が確認された.

4. 結言

iPP-TVD と MA のエン反応により, iPP-MA の合成を確認した. iPP-TVD と TGA-Me 及び MSA-Me とのチオール・エン反応により, iPP-TGA-Me 及び iPP-MSA-Me の合成を確認した. iPP-TGA 及び iPP-MSA の合成が確認された.

5. 参考文献

- [1] D. D.J. Rousseaux, X. Drooghaag, M. Slavons, P. Godard, V. Carlier, J. Marchand-Brynard, Polym. Degrad. Stab., 95, 363-368 (2010)
- [2] T. Hagiwara, S. Matsumaru, Y. Okada, D. Sasaki, S. Yano, T. Sawaguchi, J. Polym. Sci. Polym. Chem., 44, 3406-3409 (2006)

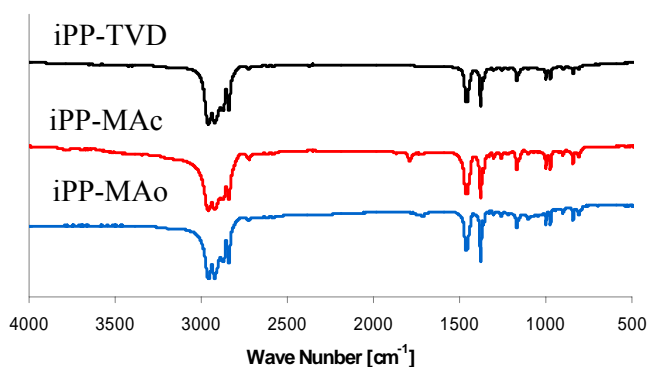


Fig. 1 IR spectra of iPP-TVD, iPP-MAc and iPP-MAo.

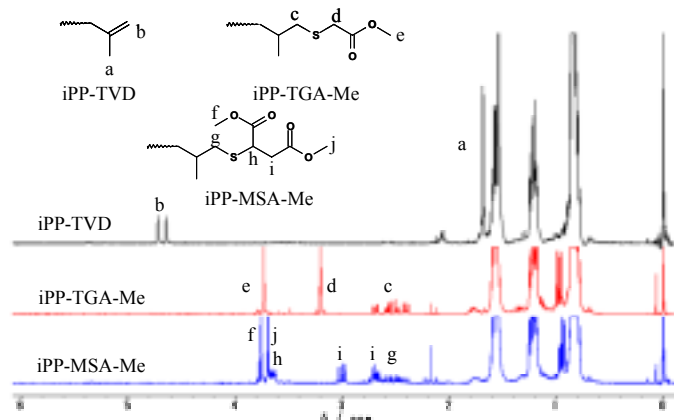


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectra of iPP-TVD, iPP-TGA-Me and iPP-MSA-ME.

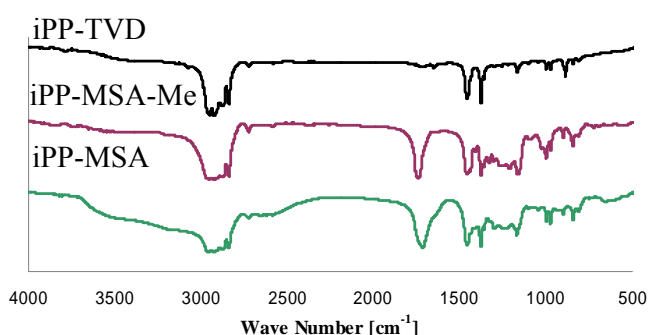


Fig. 3 IR spectra of iPP-TVD, iPP-MSA-Me and iPP-MSA.