

N-29

ポリエチレン系トリブロック共重合体アイオノマー
～ 両末端官能基化ポリエチレンの合成 ～

Ionomer Consisting of Polyethylene Triblock Copolymer
～ Synthesis of Terminally Di-functionalized Telechelic Polyethylenes ～

○ 中野大樹¹, 佐々木大輔², 星徹³, 萩原俊紀³, 澤口孝志³
*Hiroki Nakano¹, 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 property the host polymer because it form stronger cross-linking site. Therefore, synthesis of model ionomer is necessary to clarify relationship between ionic aggregates and mechanical properties. In this study, telechelic polyethylene(PE-Br) with bromine group at both ends was synthesized by esterification of α,ω -dihydroxyl polyethylene. We tried to atom transfer radical polymerization of t-butyl acrylate using PE-Br as a macroinitiator.

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を向上させたり、新しい機能を発現させることができる。現在、ポリエチレン系ランダム共重合体アイオノマーが市販されているが構造中の枝分かれや導入された(メタ)アクリル酸による結晶化度の低下でアイオノマーとしての性質を十分に発揮できているか疑問がある。また、イオン性ドメインにおけるイオン会合体の形成、構造及び性質に関しては未解明な点が多い。さらに、構造が明確な結晶性の両末端にのみ官能基を有するポリエチレンは、エチレンの重合から合成された例がない。このような観点から、アイオノマーのモデルが必要である。

本研究では、構造が明確な両末端臭素化ポリエチレンを 1,5-シクロオクタジエンのメタセシス重合を経由して合成しする。それをマクロ開始剤に用いた原子移動ラジカル重合(ATRP)によって、枝分かれの無い直鎖状のポリエチレン-ポリアクリル酸トリブロック共重合体(PAA-PE-PAA)を合成し、そのアイオノマー化と物性について検討する。ここでは、メタセシス重合を経由した直鎖状のポリエチレンの合成について報告する。

2. 実験

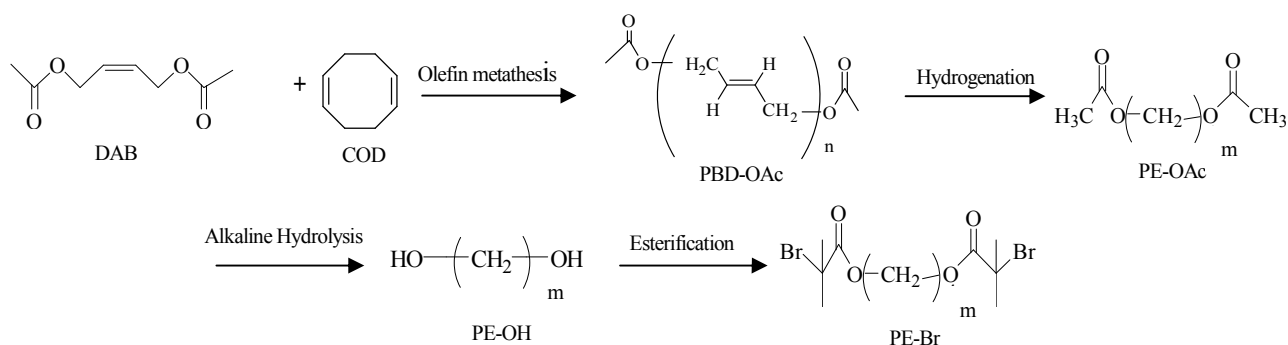
【両末端アセチルポリブタジエン (PBD-OAc) の合成】 cis-1,4-ジアセトキシ-2-ブテン(DAB)(1.45mmol,0.230ml)、1,5-シクロオクタジエン(COD) (2.44mmol,3.00ml)をベンゼン(0.100ml)に溶解し、その後 Grubbs Catalyst 1st Generation(0.0125mmol)を加え、Ar 中で 50°C、24 時間攪拌した。反応終了後、メタノール(50.0ml)と塩酸(1.50ml)の混合液で再沈殿精製し PBD-OAc(Mn=5.80×10³, Mw/Mn=1.70)を収率 82%で得た。

【PBD-OAc の水素化】 PBD-OAc(0.170mmol, 1.00g, 17mmol/C=C)をトルエン(50.0ml)に溶解し、その後、tris(triphenylphosphine)rhodium chloride(0.0540mmol, 0.0500g)を加え、水素(5MPa)を注入し 100°Cで 24 時間攪拌した。反応終了後、メタノールで再沈殿精製し PE-OAc を収率 91%で得た。

【PE-OAc のアルカリ加水分解】

PE-OAc(0.160mmol, 0.900g)をテトラヒドロフラン中に分散させた。これに、過剰量の水酸化カリウム/エタノール溶液を加え、80°C、還流下で 3 時間攪拌した。その後、メタノールで再沈殿精製して PE-OH を収率 92%で得た。

【PE-OH のエステル化反応】 PE-OH(0.870g, 0.150mmol)を脱水トルエン(15.0ml)で溶解後、蒸留トリエチルアミン(0.600mmol, 0.100ml)を加え、2-ブロモイソ酪酸ブロミド(0.600mmol, 0.08ml)/脱水トルエン溶液を徐々に加えた。その後、100°Cで 24 時間攪拌し、メタノールで再沈殿精製し PE-Br を収率 93%で得た。



3.結果・考察

Fig. 1 に PBD-OAc の GPC 曲線を示す。この結果は、COD のメタセシス重合によって高分子量が生成していることを示している。Fig. 2 に PBD-OAc の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す。cis 型二重結合のメチレン及びオレフィンプロトンに由来するシグナル f 及び e が 2.0ppm 及び 5.4ppm に検出された。また、trans 型二重結合のメチレン及びオレフィンプロトンに由来するシグナル b 及び c がそれぞれ 2.1ppm 及び 5.4ppm に検出された。さらに、アセチル基のプロトンシグナル a が 2.1ppm にアセチル基隣接のメチレンプロトンのシグナル d 及び g のシグナルが、それぞれ 4.5ppm 及び 4.6ppm に検出された。Fig. 3 に PBD-OAc, PE-OAc, PE-OH 及び PE-Br の IR スペクトルを示す。PE-OAc において、 730cm^{-1} 付近の cis 型二重結合に由来する吸収及び 970cm^{-1} 付近の trans 型二重結合に由来する吸収が消失し、そして新たにポリメチレン鎖に由来する 720cm^{-1} 及び 728cm^{-1} の吸収が現れた。PE-OH において、 1700cm^{-1} 付近のカルボニル基由来の吸収と 1200cm^{-1} 付近のエステル基由来の吸収が消失し、新たに 3300cm^{-1} 付近にヒドロキシル基由来の吸収が現れた。PE-Br において、 3300cm^{-1} 付近のヒドロキシル基の吸収が消失し、新たに 1700cm^{-1} 付近のカルボニル基の吸収と 1200cm^{-1} 付近にエステル基の吸収が現れた。

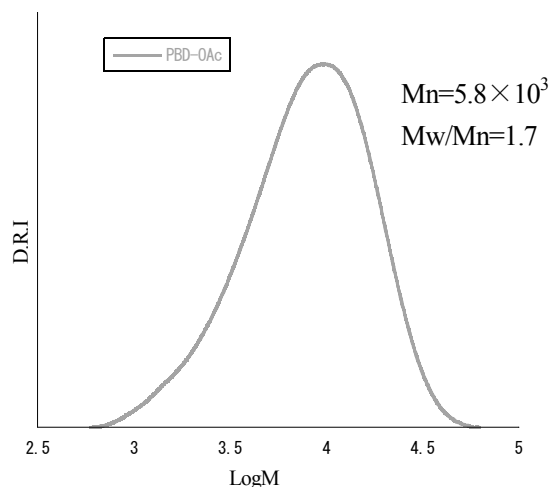


Figure 1 GPC curve of PBD-OAc.

4.結言

以上、ポリエチレン系トリブロック共重合体アイオノマーの前駆体となる一連の両末端官能基化ポリエチレン (PBD-OAc, PE-OAc, PE-OH 及び PE-Br) の合成が確認された。

PE-Br をマクロ開始剤とした ATRP とそのアイオノマーについては当日報告する。

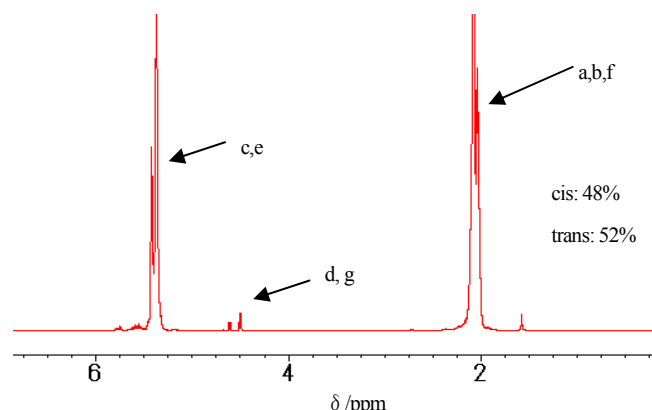
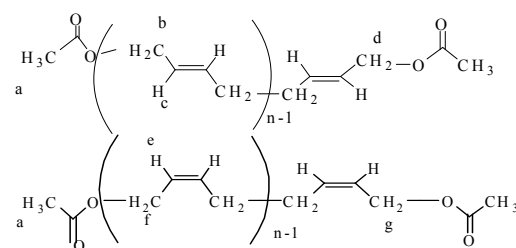


Figure 2 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PBD-OAc.

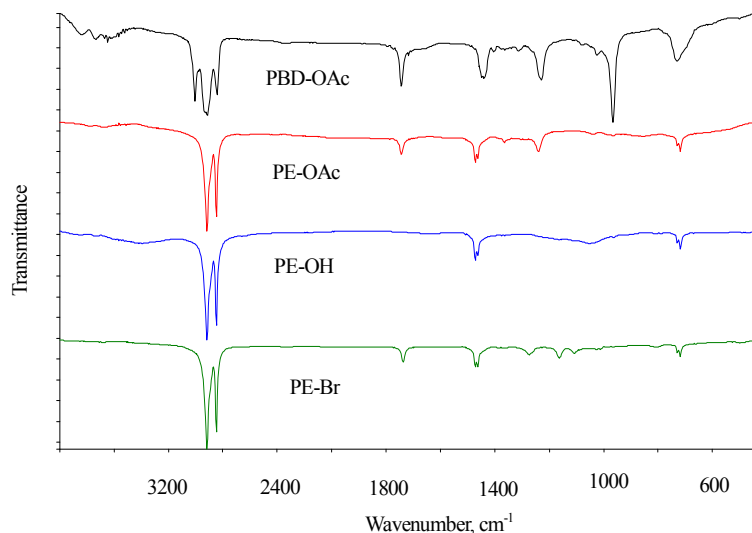


Figure 3 IR spectra of PE-OAc, PE-OH and PE-Br.