

N-31

新規ゴム系アイオノマーの創製

～ チオール-エン反応を用いた両末端カルボキシル化ポリイソブチレンの合成 ～

Invention of New Rubbery Ionomer

～ Synthesis of Terminally Dicarboxylated Polyisobutylene using Thiol-ene Reaction ～

○平松達朗¹・佐々木大輔²・星徹³・萩原俊紀³・澤口孝志³*Tatsuro Hiramatsu¹, Daisuke Sasaki², Toru Hoshi³, Toshiki Hagiwara³, Takashi Sawaguchi³

Abstract: Ionomer is ionic polymer consisting of small quantities of ionic groups neutralized with metal ions and hydrophobic polymer chain. Properties of ionomer depend on content of ionic groups and metal ions, and molecular structure of their aggregates. Thiol-ene reaction is a radical addition reaction with thiol and ene. It is being attracting attention as a click reaction in recent years. In this study, we tried to synthesis of the precursor of rubbery ionomer by introducing carboxylic acid group to the double bond which exists at both ends of polyisobutylene.

1. 緒言

アイオノマーは疎水性高分子鎖に少量の親水性イオン基を持ち、金属イオン等で部分的または完全に中和されたイオン性高分子である。アイオノマーの性質は、イオン基や金属イオンの含量、それらが形成するイオン凝集(結晶)体の分子構造などによって大きく変化する。ポリエチレン系やフッ素樹脂系アイオノマーが市販されているが、今までにない新しいタイプのアイオノマーの出現が期待されている。例えば、ゴムやエラストマーを基にしたアイオノマーは 1950 年代に盛んに研究されたが、材料への応用はほとんどない。ゴム・エラストマーの代表なソフトセグメントであるポリイソブチレンは非晶質であり、イオン凝集結晶体のみが架橋点として作用すると考えられるので、モデルアイオノマーとして構造と物性相関の観点からも興味深い。

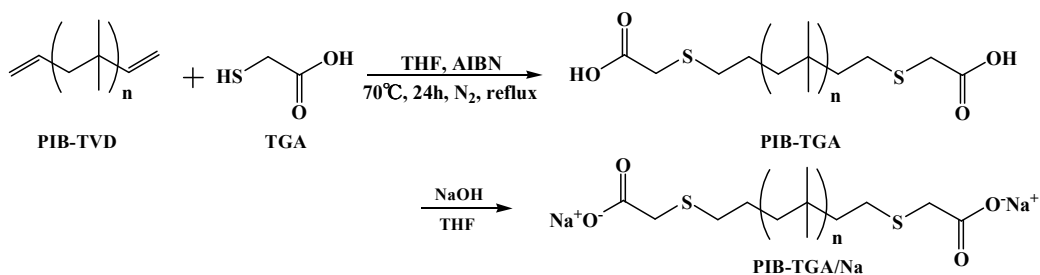
チオール-エン反応は、チオール(R-SH)とエン(>C=C<)とのラジカル付加反応であり、酸素による反応の抑制効果が少ないことが特徴である。近年クリック反応としても注目されており、効率の高い合成反応である。高分子の末端や側鎖の修飾、ブロックやグラフト共重合体、 dendromer の合成などにも広く応用されている。

本研究では、構造の制御されたゴム系アイオノマーの創製を目指して、両末端に二重結合を有するテレケリックポリイソブチレン(PIB-TVD, PS 換算 $M_n=6 \times 10^3$, $M_w/M_n=1.8$)を用い、二重結合にカルボキシル基を 1 個導入した非結晶性両末端カルボキシル化ポリイソブチレン(PIB-TGA)を合成し、アイオノマーの構造モデルとなるテレケリックアイオノマーを調製した。

2. 実験

市販品両末端反応性ポリイソブチレン(PIB-TVD) (9.06g, 3.12mmol/C=C)を THF(30ml)に溶解した後、 α, α' -アゾビスイソブチルニトリル(AIBN)(1.03g, 6.25mmol)およびチオグリコール酸(TGA)(0.87ml, 12.5mmol)を加えた。その後、窒素置換し、70°Cで 24 時間加熱した。反応終了後、再沈殿溶媒としてメタノールを用いて再沈殿精製を行って PIB-TGA を得た。また得られた PIB-TGA を(7.82g および 7.76g)秤量し、THF に溶解してから 5N の NaOH 水溶液(15.0 μ l, および 34.4 μ l)をカルボキシル基に対し 0.5 等量および 1.0 等量添加し、3 時間攪拌した後にエバポレータを用いて溶媒を除去しそれぞれ PIB-TGA/Na0.5 および PIB-TGA/1.0Na 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.



Scheme 1 Synthesis of PIB-TGA and PIB-TGA/Na.

3. 結果・考察

Fig. 1 に PIB-TVD および PIB-TGA の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す。PIB-TVD の末端ビニル基のオレフィンプロトンに由来するシグナル a (5.89ppm) および b (4.99ppm) が、反応後の PIB-TGA では消失し、また新たに TGA のスルフィド結合に隣接するプロトンのシグナル c (3.23ppm) および d (2.16ppm)、これに隣接するプロトンのシグナル e (1.60ppm) が出現したことから、PIB-TGA の生成が確認された。

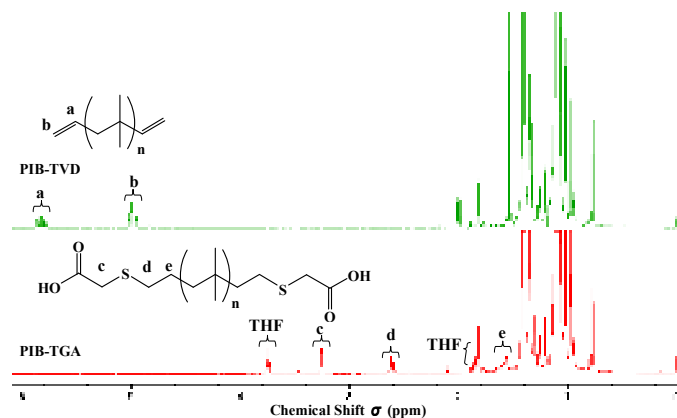
Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectra of PIB-TVD and PIB-TGA.

Fig. 2 に PIB-TVD, PIB-TGA, PIB-TGA/Na0.5 および PIB-TGA/Na1.0 の IR スペクトルを示す。PIB-TGA における、 1720cm^{-1} 付近のカルボキシル基由来の吸収ピークは PIB-TGA/Na0.5 および PIB-TGA/Na1.0 において、中和度の増加とともに減少し、新たに 1590cm^{-1} 付近にカルボキシレートによる吸収が増加したことから、PIB-TGA のカルボキシル基の中和が確認された。

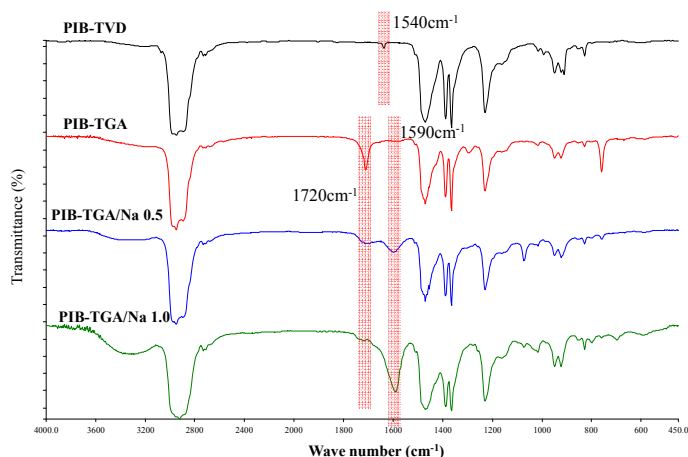


Fig. 2 IR spectra of PIB-TVD, PIB-TGA and PIB-TGA/Na.

Fig. 3 に PIB-TGA および PIB-TGA/Na1.0 のヒートプレスで作製したフィルムの写真に示す。PIB-TVD および PIB-TGA は常温で粘度の高い液体であったが、PIB-TGA/Na1.0 は流動性が無くなりゴム状に変化することが確認された。これらの熱物性等については当日報告する。

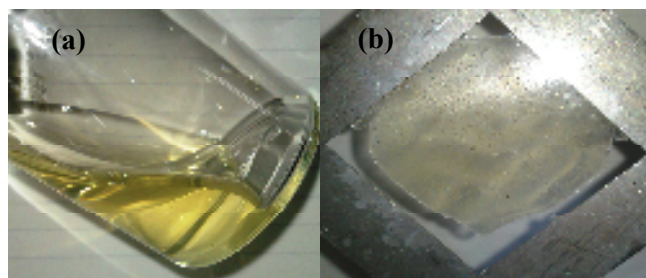


Fig. 3 Picture of PIB-TGA (a) and PIB-TGA/Na1.0 (b).

4. 結言

- PIB-TVD と TGA によるチオール-エン反応によって PIB-TGA が定量的に得られることを確認した。
- PIB-TGA を NaOH で中和すると性状が著しく変化することを確認した。