

N-6

## 共重合体アイオノマー中のアクリル酸ブロック鎖の挙動 Behavior of Acrylic Acid Block Chain in Copolymeric Ionomer

○山下博<sup>1</sup>, 水口翔平<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>\*Hiroshi Yamashita<sup>1</sup>, Shohei Mizuguchi<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 non-polar polymer. The ionomer forms ion aggregate as a powerful cross-link point. The ion aggregate improve the mechanical properties and produce a new function. Because the ionic groups in the hydrophobic polymer is small and the molecular structure of ionomer could be not controlled, the quantitative analysis of domain size of ionomer was difficult. In order to clear up the behavior of acrylic acid block chain in ionomer. In this study, we examined the thermophysical properties of poly (acrylic acid) and poly (acrylic acid) sodium salt.

### 1. 緒言

アイオノマーとは高分子鎖に少量(15%以下)のイオン基を導入したイオン性高分子のことである。代表的なアイオノマーとしてホスト疎水性高分子(ポリエチレンなど)にランダムに存在するカルボン酸あるいはスルホン酸等の酸基に対して金属イオンあるいはアンモニウムイオンで中和したものがあり, 金属イオンの中では  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  が最も良く使われている。イオン凝集体は強い架橋点となり, ホスト高分子の性質をある程度保ちながら力学的性質を向上させ, また時には, 新しい機能を発現させる。

そこで, 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。しかし, 疎水性高分子中に含まれるイオン基が少量であることや分子構造制御がなされていないために, 構造-物性相関の解析を困難としていた。我々はホスト高分子鎖の両末端にアクリル酸を共重合させたトリブロック共重合体アイオノマーの研究を行ってきた。本研究では, ポリオレフィン-ポリアクリル酸トリブロック共重合体の物性を明らかにするために, 先ずポリアクリル酸(PAA)及びポリアクリル酸ナトリウム塩(PAA-Na)の熱的挙動を調査した。

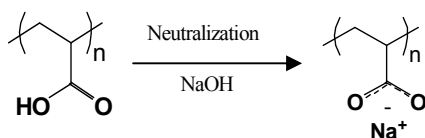
### 2. 実験

#### PAA の TG, IR 測定

PAA (Mw=450k, polysciences) の TG 測定は  $\text{N}_2$  気流下, 室温から各温度 (熱処理なし, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 500°C) まで 10°C/min 昇温で行った。その後試料を回収し, KBr 法にて IR 測定を行った。

#### PAA-Na の TG, IR 測定

PAA(Mw=450k, polysciences) 3.0g を水 40mL に溶かし (攪拌時間: 24h), 中和度が 25, 50, 75, 100% になるように 5N・NaOH 水溶液を加えた。その後, ポリスチレン製のシャーレでキャストフィルムを作製し, 減圧乾燥機にて乾燥させてから測定に用いた。TG 測定は PAA 同様の条件で行い, その後試料を回収し, KBr 法にて IR 測定を行った。



Scheme 1 Preparation of poly(acrylic acid) sodium salt

1 : 日大理工・院 (前)・応化, Graduate School on Science and Technology, Nihon Univ. 2 : 日大理工・学部・応化, College 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・考察

#### 【PAA の測定結果】

Fig. 1 に PAA の TG 及び DTG 曲線, Fig. 2 に TG 測定後に行った IR スペクトルを示す. Fig. 1 において重量減少は 5 段階で起こった. 1 段階(100°C付近)の重量減少は含有水分の蒸発と考えられる. 200, 250, 及び 300°Cの IR スペクトル(Fig. 2)において 1700 $\text{cm}^{-1}$  付近に 2 つの吸収が現れた. また, 200°Cから 1000~1050 $\text{cm}^{-1}$  付近に大きな吸収が現れた. さらに, 3200 $\text{cm}^{-1}$  付近の吸収が熱処理により徐々に変化した. これはカルボン酸の OH の吸収であり, 脱水によるものである. これらは酸無水物が生成したことを示しており, Tg 曲線 (Fig. 1) の 2 段階(200°C付近)と 3 段階(300°C付近)の重量減少に対応する. 1700 $\text{cm}^{-1}$  付近の吸収は 500°Cにおいて減少した. これは脱炭酸によるものであり, Tg 曲線の 4(400°C付近), 5 段階(450°C付近)の減少に対応する.

#### 【PAA-Na の測定結果】

Fig. 3 に中和度 100%の PAA-Na の TG 及び DTG 曲線を示す. 100°C以上から, 徐々に重量減少が起こり, 400°C付近で 10wt%程度となる. その後 400°C~500°C で大きな重量減少が確認された. この減少は脱炭酸がほぼ完全に進行し, カルボニル基が消失し, 炭素-炭素結合の形成が繰り返され, 炭化に至ることによると考えられる.

Fig. 4 に中和度の異なる PAA/Na の Tg 曲線を示す. 中和することで Fig. 1 のような 100°Cまでの急激な重量減少が見られず, 中和度が高くなるとともに重量減少は穏やかになった. これは分子内の自由水がナトリウムイオンに配位したため, 蒸発しにくくなったことによると考えられる.

### 4. 結言

Tg 曲線において

〈PAA〉

- 1 段階の重量減少は自由水の蒸発による.
- 2, 3 段階の大きな重量減少は脱水による酸無水物の生成であると考えられる.
- 5 段階で著しい重量減少が確認された.

〈PAA/Na〉

- PAA に比べ, 脱水及び脱炭酸による著しい重量減少が高温側で起こる.
- 中和度が高くなるとともに自由水の蒸発及び脱炭酸がより高温側で起こる.

ブロック共重合体アイオノマーの熱物性との対応は当日述べる.

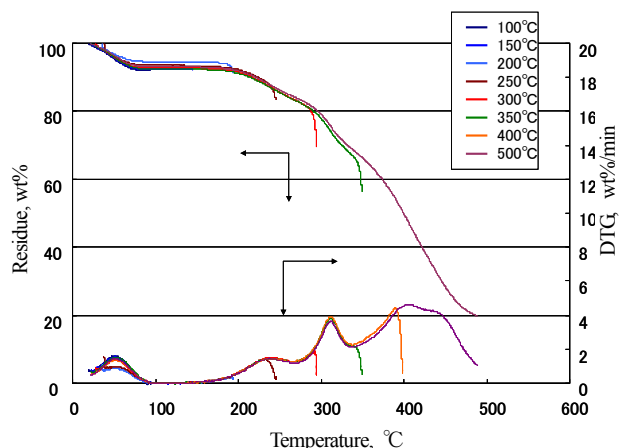


Fig.1 TG and DTG curves of PAA

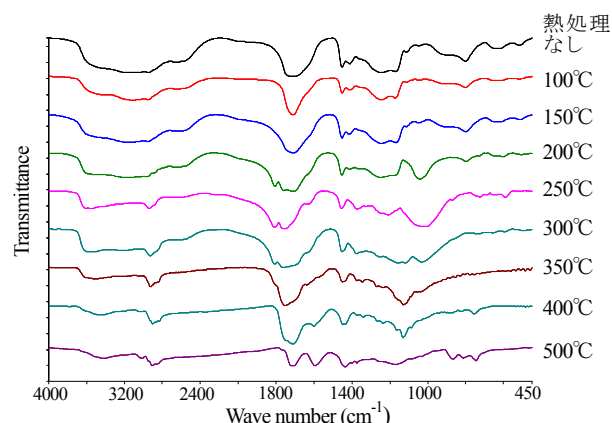


Fig. 2 IR spectra of PAA

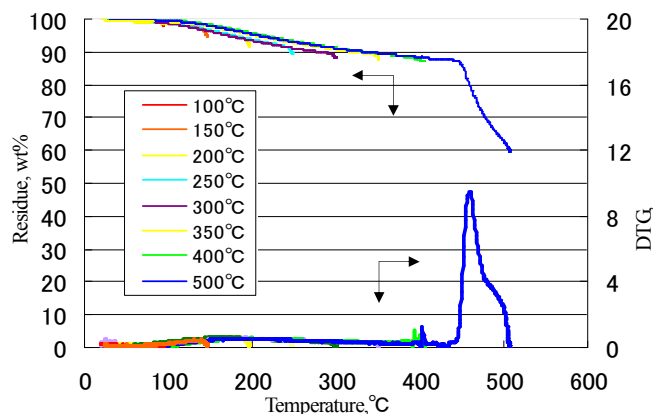


Fig. 3 TG and DTG curves of PAA-Na(100%)

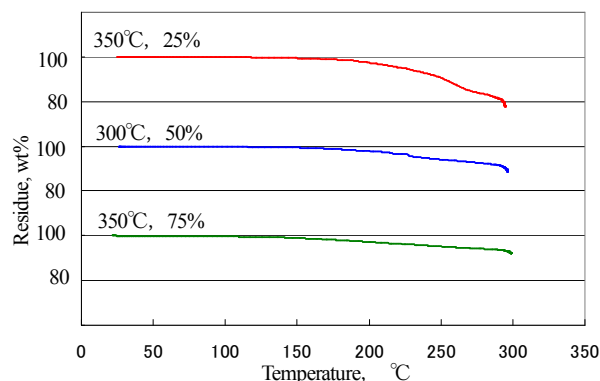


Fig. 4 TG curves of PAA/Na(25%, 50%, 75%)