

N-3

ポリイソブチレン-アクリル酸ナトリウムトリブロック共重合体アイオノマー におけるイオン凝集体の形成に与える水の影響

Effect of Absorbed Water on Formation of ionic Aggregates in Polyisobutylene-Sodium Acrylate Triblock Copolymeric Ionomer

○平松達朗¹・柴野のぞみ²・山下博³・佐々木大輔⁴・星徹⁵・萩原俊紀⁵・澤口孝志⁵

*Tatsuro Hiramatsu¹, Nozomi Sibano², Hiroshi Yamashita³, Daisuke Sasaki⁴, Toru Hoshi⁵, Toshiki Hagiwara⁵, Takashi Sawaguchi⁵

Abstract: The ionomer is the polymer material of which the property was improved by ionic group and metal ion in polymer chain. Polyisobutylene(PIB) is a typical amorphous polymer. Triblock copolymeric ionomers (PIB-PAA/Na) were prepared by neutralization of PIB-PAA with NaOH. Evaluation of only aggregates is possible, since ionic aggregates formed in the triblock ionomer is independent of crystal. Objective of this study is to elucidate the effect of absorbed water on the formation of ionic aggregates in polyisobutylene triblock copolymeric ionomer.

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は架橋点となるため、ホスト高分子の性質をある程度保ちながら力学的性質の向上及び新たな機能の発現が可能である^[1]。我々は結晶領域および非晶領域からなる結晶性高分子をセンターブロックとし、その両端にイオン基を有するイオン性ブロック鎖を導入することで構造制御されたトリブロック共重合体アイオノマーを合成し、そのマイクロ物性と構造の相関に及ぼす水の影響について研究を行ってきた。その結果、イオン凝集体の形成には吸着した水が深く関わっていることが示唆された。しかし、イオン性ブロック鎖によって形成されるイオン凝集体の構造は結晶性センターブロック鎖の物性の影響を受けるため、イオン凝集体に由来する構造と物性は未解明な点が多い。

そこで本研究では、センターブロック鎖に非晶性高分子である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を(PIB-TV)を用い、非晶領域とイオン凝集体の2相からなるアイオノマーを合成し、イオン凝集体の形成と崩壊に与える水の影響を調査する。

2. 実験方法

[PIB-Br の合成] 両端ヒドロキシル化ポリイソブチレン(PIB-OH)は PIB-TV($M_n=5.8 \times 10^3$)のヒドロホウ素化によって合成した。両端に Br 基を有する PIB-Br は、窒素雰囲気下で PIB-OH に脱水クロロホルム及び脱水トリエチルアミンを加え、2-ブロモイソブチルブロミドの脱水クロロホルム溶液を滴下し、室温で 24 時間攪拌した後デカンテーションで分別し、生成物をエバポレーターで溶媒を留去して得た。

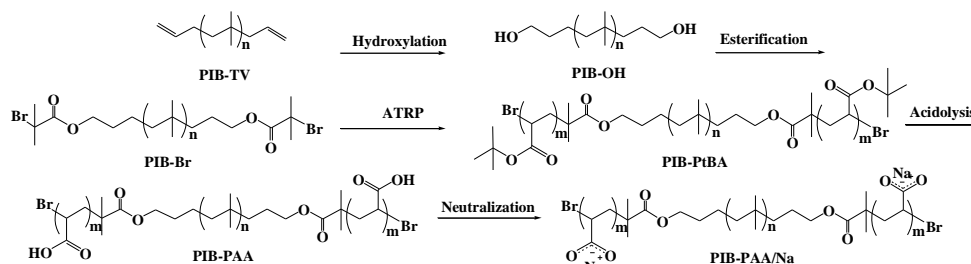
[ATRP による PIB-PtBA の合成] PIB-PtBA は、PIB-Br(1.62 g)を CuBr(I)(0.800g)および PMDETA(0.970mL)触媒下で t-ブチルアクリレート(tBA)(35.8mL)を原子移動ラジカル重合(ATRP)後、反応溶液を純水で数回分液操作、有機層をメタノール水中に注ぎ再沈殿精製を行った。さらに、エバポレーターで溶媒を留去して得た。

[PIB-PAA の合成] PIB-PAA は、PIB-PtBA(1.50 g, 18k-6k-18k)をクロロホルム(4 mL)に溶解後、トリフルオロ酢酸(TFA)(7.8 mL)を加えて室温で 24 時間攪拌した後、エバポレーターで溶媒及びトリフルオロ酢酸を留去し、両端にアクリル酸ブロック鎖を持つトリブロック共重合体を得た。

[PIB-PAA/Na の合成] トリブロック共重合体 PIB-PAA/Na は、PIB-PAA(0.50 g)を THF に溶解後、1N 水酸化ナトリウム水溶液(5.43 mL)を加えて、室温で 12 時間攪拌した後、メタノールで沈殿させ、PIB-PAA/Na を沈殿物として得た。中和度 100%の場合、1.0Na と表記する。

[アイオノマーの調湿] 相対湿度を 20%RH および 80%RH に調整したデシケータ中に PIB-PAA/1.0Na を所定の時間保存した後、熱重量(TG)および示差走査熱量(DSC)で分析し熱物性を評価した。

1: 日大理工・院(前)・応化, Graduate School of Science and Technology, Nihon Univ. 2: 日大理工・学部・応化, College of Science and Technology, Nihon Univ. 3: 日大理工・研究生・応化, College of Science and Technology, Nihon Univ. 4: 三栄興業, San-ei Kogyo Corp. 5: 日大理工・教員・応化, College of Science and Technology, Nihon Univ.



Scheme 1 Synthesis of PIB-PAA/Na.

3. 結果・考察

Fig.1 に PIB-Br と PIB-PtBA の GPC を示す。Fig.1 より tBA ブロック鎖長の異なる PIB-PtBA が合成できることが明らかになったが、ここでは、PIB-PtBA の分子量が $M_n=43.3 \times 10^3$ および $M_n=9.7 \times 10^3$ の試料を用いて得た結果を示す。両両親媒性トリブロック共重合体の各ブロック鎖の重量組成比は、 $M_n=43.3 \times 10^3$ では PAA/Na-PIB-PAA/Na:41-18-41wt% であり、 $M_n=9.7 \times 10^3$ では PAA/Na-PIB-PAA/Na: 16-68-16wt% であった。

Fig.2 に PAA/Na ブロック鎖組成の高い PAA/Na-PIB-PAA/Na(41-18-41wt%) を 80%RH 雰囲気下で数日間保存した DSC 曲線を示す。1 日保存では、110°C 付近にピークを持つブロードな 1 つの吸熱が確認できる。これに対し、2 日保存で 80°C 付近にピークを持つブロードな吸熱と 120°C 付近にピークを持ったシャープな吸熱が観測された。さらに 3 および 5 日保存するとそれらのピークの吸熱量が増加した。

Fig.3 に PAA/Na ブロック鎖組成の低い PAA/Na-PIB-PAA/Na(16-68-16wt%) を 80%RH 雰囲気下で数日間保存した DSC 曲線を示す。1 日保存では、128°C 付近にピークを持つブロードな吸熱が観測された。3、5 および 7 日では時間経過に伴い、ピーク吸熱量が増加したが、100°C 以下の吸熱ピークは出現しなかった。

以上、酸量の多いアイオノマーにおいてのみ 120°C 付近の吸熱ピークに加えて、80°C 付近にブロードな吸熱ピークが出現した。低温側の吸熱は吸収された水がポリマー中の COONa 基に吸着した水が蒸発することに由来し、高温側の吸熱ピークは COO⁻Na⁺ 基に強固に配位し安定化した水が放出されることによるものと考えられる。また、酸量の少ないアイオノマーでは高温側の吸熱ピークのみ出現した。酸量の少ないアイオノマーは酸量の多いアイオノマーよりも親水ドメインサイズが相対的に少ないことによると考えられる。

4. 参考文献

[1] 矢野紳一, 平沢栄作, アイオノマー・イオン性高分子材料の開発, シーエムシー出版(2003).

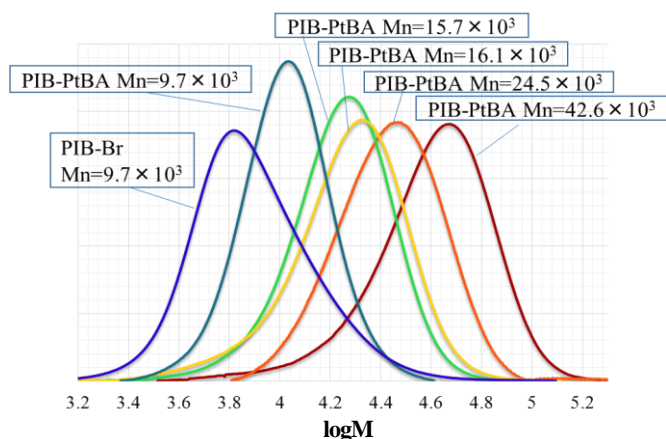


Fig.1 GPC curve of PIB-Br and PIB-PtBA

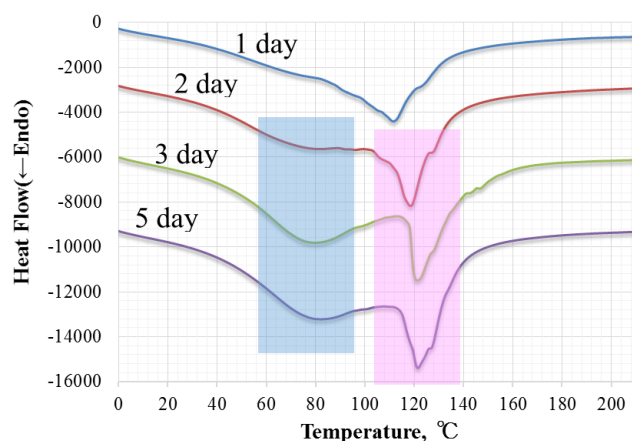


Fig.2 DSC curves of PIB-PAA/1.0Na(PAA/Na-PIB-PIB/Na: 41-18-41wt%) stored at room temperature under 80%RH after

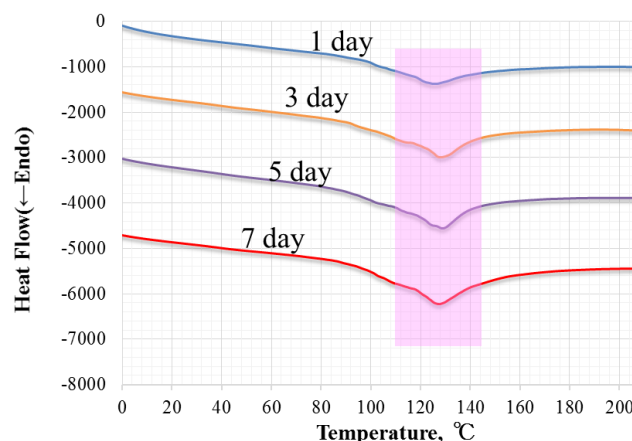


Fig.3 DSC curves of PIB-PAA/1.0Na(PAA/Na-PIB-PIB/Na: 16-68-16wt%) stored at room temperature under 80%RH after