

ポリウレタン系マルチブロック共重合体アイオノマーの合成 Synthesis of Polyurethane Multiblock Copolymeric Ionomer

○織田隆義¹・渡邊保奈美²・佐々木大輔³・星徹⁴・萩原俊紀⁴・澤口孝志⁴
*Takayoshi Orita¹, Honami Watanabe², Daisuke Sasaki³, Toru Hoshi⁴,
Toru Hoshi⁴, Toshiki Hagiwara⁴, Takashi Sawaguchi⁴

Abstract : Ionomer is ionic polymer having a small amount of ionic group. Ionic group improve such as mechanical property and keep character of host polymer. Polyurethane (PU) is used for automobiles, films and electrical field in order to have elastic properties, impact abrasion, and resistance. In this study, PU- poly (t-butyl acrylate) (PU-PtBA) triblock copolymer was synthesized by ATRP of tBA initiated from PU bifunctional macroinitiator. PU-PtBA multiblock copolymer (PU-PtBA-PS) was synthesized by ATRC of styrene with PU-PtBA triblock copolymer. PU-PAA-PS ionomer was synthesized acidlysis of PU-PtBA-PS and neutralization of PU-PAA-PS block copolymer.

1. 緒言

アイオノマーとは、高分子鎖に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擬似架橋点となり、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、新しい機能を発現させる。このような特徴及び性質をもつアイオノマーは、工業材料として有用であり、広範囲で使用されている。しかし、従来の酸含有量の高いアイオノマー樹脂や中和度の高いアイオノマー樹脂を用いて高剛性化すると、耐久性及び成形性が低下する。また、構造と物性の相関の検討に不向きであることから、改善の必要がある。そこで、伸縮性、耐衝撃性及び耐摩耗性等の優れた特性をもつポリウレタン(PU)に着目した。PU にイオン基を導入し、アイオノマー化すると、ウレタン結合による擬似架橋だけでなく、イオン基による擬似架橋が加わることで、より強固なハードドメインが形成される。PU の特性及び新たに発現する特性が加わることで、より柔軟性に優れた材料への利用が期待される。過去に行われていたトリブロック共重合体では鎖長を伸ばすことができないが、マルチブロック共重合化することで、PU 及び酸のブロック鎖組成を変えることなく高分子量体を得ることができる。本研究ではポリウレタン(PU)を原料とし、原子移動ラジカル重合(ATRP)によって合成した PU-ポリアクリル酸 t-ブチル(PtBA)トリブロック共重合体をスチレンでカップリングし、マルチブロック共重合体を得る。その後アイオノマー化し、物性を調査する。

2. 実験方法

2. アイオノマーの合成

2.1.1 PU-Br の合成 PU-OH($M_n=9.63 \times 10^3$)に、窒素雰囲気下で脱水クロロホルムを加え、溶解した後に蒸留トリエチルアミンを加えた。さらに 2-ブロモイソ酪酸ブロミドの脱水トルエン溶液を滴下後、40°Cで 24 時間攪拌した。反応終了後、再沈殿精製を行い、沈殿物を減圧乾燥し、PU-Br を得た。

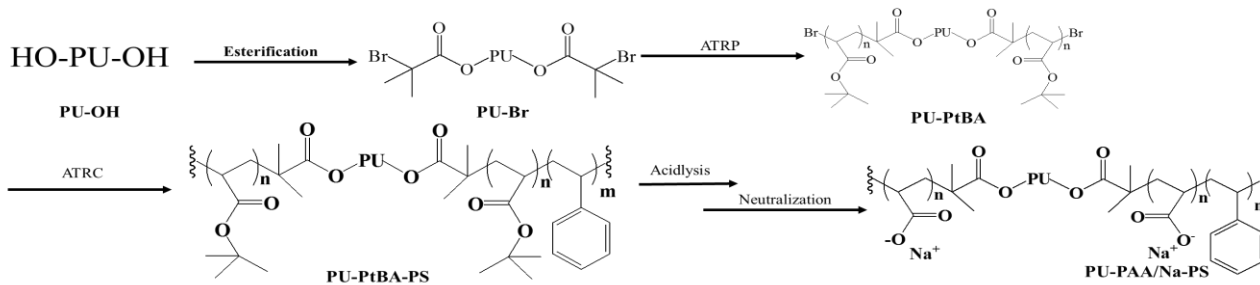
2.1.2 ATRP による PU-PtBA の合成 PU-Br(0.5g)、CuBr(11.5mg)及び CuBr₂(4.47mg)を窒素置換した後、DMF、アクリル酸 t-ブチル(tBA, 2ml)及び PMDETA(17.4 μ l)を加え、120°Cで 24 時間攪拌した。反応終了後、溶媒留去し、クロロホルムで希釈し、純水で分液洗浄した後、有機層を回収し、減圧乾燥し、PU-PtBA を得た。

2.1.3 ATRC による PU-PtBA-PS の合成 PU-PtBA、CuBr 及び Cu(0)を窒素置換した後、スチレン、DMF 及び PMDETA を加え、120°Cで 3 時間攪拌した。反応終了後、溶媒留去し、クロロホルムで希釈し、純水で分液洗浄した後、有機層を回収し、減圧乾燥し、PU-PtBA-PS を得た。

2.1.4 PU-PAA-PS の合成 PU-PtBA-PS を 10 倍過剰量のトリフルオロ酢酸(TFA)で加水分解し、その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、PU-PAA-PS を得た。

2.1.5 アイオノマー PU-PAA/Na-PS の合成 PU-PAA-PS のメタノール分散液に 1N・NaOH 水溶液を滴下し、室温で 24h 攪拌する。その後、沈殿物を回収して減圧乾燥し、アイオノマー(PU-PAA/Na-PS)を得た。

1 : 日大理工・学部・応化, College of Science and Technology, Nihon Univ. 2 : 日大理工・院(前)・応化, Graduate School of Science and Technology, Nihon Univ. 3 : 日大理工・客員研究員・応化, College of Science and Technology, Nihon Univ. 4 : 日大理工・教員・応化, College of Science and Technology, Nihon Univ.



Scheme 1 Synthesis of PU-Br, PU-PtBA-PS, PU-PtBA and PU-PAA/Na-PS.

3. 結果 考察

Fig.1 に PU-OH 及び PU-Br の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す。PU-OH において、ウレタン結合に隣接するメチレンプロトン(a)が 3.2ppm 付近に出現した。(a)に隣接するメチレンプロトン(b)は 1.4ppm 付近に出現し、それに隣接するメチレンプロトン(c)は 1.3 付近に出現した。4.7ppm 付近に出現したシグナルは窒素原子に結合しているプロトン(d)に帰属された。また、4.1ppm 付近に出現したシグナルはエステル結合に隣接するメチレンプロトン(e)に帰属された。1.7ppm 付近に出現したシグナルは(e)に隣接するメチレンプロトン(f)に帰属された。カルボニル基に隣接するメチレンプロトン(g)は 3.4ppm 付近に、それに隣接するメチレンプロトン(h)は 1.6ppm 付近に出現した。PU-Br のスペクトルにおいて、PU-OH で見られた末端ヒドロキシル基隣接メチレンプロトン(i)のシグナルが消失し、エステル基に隣接するメチレン(i')のシグナルが現れた。また、新たに 2-ブロモイソ酪酸ブロミド由来のシグナル(j)が出現したことから PU-Br の合成を確認した。

Fig.2 に PU-PtBA の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す。PU-PtBA において PU-Br 由来の(a)~(j)に加え、新たに PtBA 由来のメチルプロトン(k)のシグナルが確認できた。

Fig.3 に PU-OH, PU-Br 及び PU-PtBA の GPC 曲線を示す。PU-OH, PU-Br 及び PU-PtBA の $M_n=9.63 \times 10^3$, 11.9×10^3 及び 13.0×10^3 であり, $M_w/M_n=2.8$, 2.1 及び 1.8 であった。分子量が増加したこと, また狭い分散度であったことから ATRP が進行し PU-PtBA が生成したと考えられる。

マルチブロック共重合体(PU-PtBA-PS)及びマルチブロック共重合体アイオノマー(PU-PAA/Na-PS)の合成については当日報告する。

4. 結言

- $^1\text{H-NMR}$ を用いて PU-Br の合成を確認した
- $^1\text{H-NMR}$ 及び DMF-GPC を用いて PU-PtBA の合成を確認した。

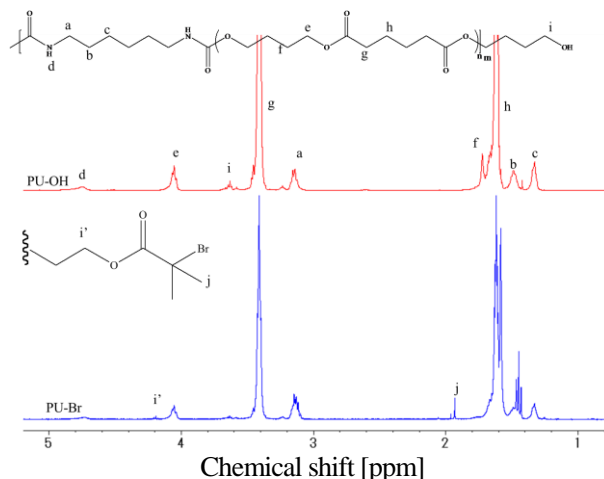


Fig.1 $^1\text{H-NMR}$ Spectra of PU-OH and PU-Br.

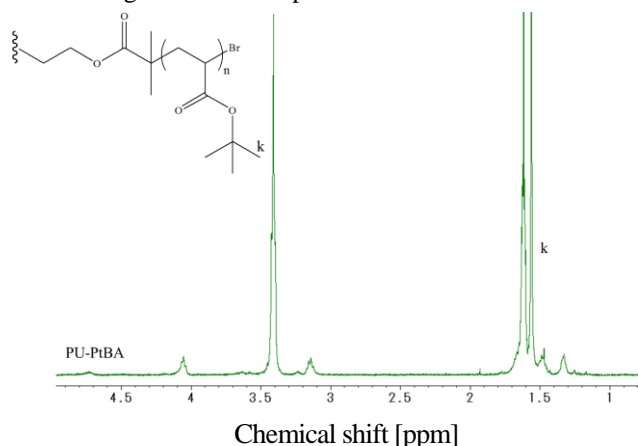


Fig.2 $^1\text{H-NMR}$ Spectrum of PU-PtBA.

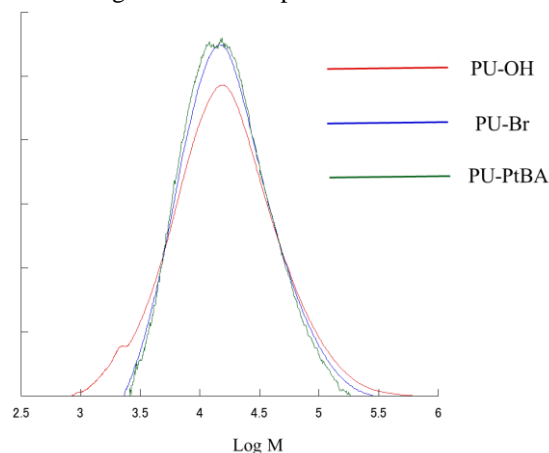


Fig.3 GPC curves of PU-OH, PU-Br and PU-PtBA(DMF).