

N-5

ブロック鎖組成の異なるポリ(1-ブテン)系トリブロック共重合体アイオノマーの熱物性に与える影響  
 Effect of Water on Thermophysical Properties of Poly(1-butene) Triblock Copolymeric Ionomer  
 with Different Block Chain Composition

○渡邊保奈美<sup>1</sup>, 佐々木大輔<sup>2</sup>, 星徹<sup>3</sup>, 萩原俊紀<sup>3</sup>, 澤口孝志<sup>3</sup>\*Honami Watanabe<sup>1</sup>, Daisuke Sasaki<sup>2</sup>, Toru Hoshi<sup>3</sup>, Toshiki Hagiwara<sup>3</sup>, Takashi Sawaguchi<sup>3</sup>

Abstract : Ionomer is the material of which the property was improved by introducing metal ion to polymer. The effect of the adsorbed of water on the microstructure and the characteristic of the polyethylene-based ionomer has been researched. We tried to elucidate the effect of water on themphysical properties of the poly(1-butene)- poly(acrylic acid) triblock copolymeric ionomer with different block chain composition by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis.

## 【緒言】

アイオノマー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。形成される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が向上し、新しい機能が発現する[1]。現在市販されているエチレン系アイオノマーは包装材料やゴルフボール素材など様々な分野で応用されているが、ランダム共重合体のため融点が低い。マイクロ物性に関して、マイクロ構造及び特性に与える吸着水の影響が FTIR スペクトル、示差走査熱量(DSC)、熱重量(TG)及び小角X線散乱曲線によって解析されており、注目される[2]。

ポリ(1-ブテン)(iPB)は結晶性であり、強靱性、耐熱クリープ性及び柔軟性に優れており、融点が 120°C程度とポリエチレンと同等の融点をもつ。本研究では iPB の制御熱分解によって得られる両末端に二重結合を有するテレケリックポリ(1-ブテン)(iPB-TVVD)を原料としてアクリル酸 t-ブチル(tBA)の原子移動ラジカル重合(ATRP)によって合成したブロック鎖組成の異なる iPB-ポリアクリル酸 t-ブチル(PtBA)トリブロック共重合体を用い、調製したトリブロック共重合体アイオノマー(iPB-PAA/Na)の熱物性を DSC 及び TG によって解析した。

## 【実験操作】

## 1. アイオノマーの合成

## 1.1 iPB-Br の合成

両末端ブロム化ポリ(1-ブテン)(iPB-Br)は iPB-TVVD(Mn=37k)のヒドロホウ素化により合成した両末端ヒドロキシル化 iPB(iPB-OH)を 2-ブロモイソブチリルブロミドとのエステル化により得た。

## 1.2 ATRP によるブロック鎖組成の異なる iPB-PtBA の合成

iPB-PtBA は iPB-Br を o-キシレン中で PMDETA 及び CuBr(I)触媒下で tBA の ATRP により得た。

## 1.3 加水分解による iPB-PAA と中和によるアイオノマー

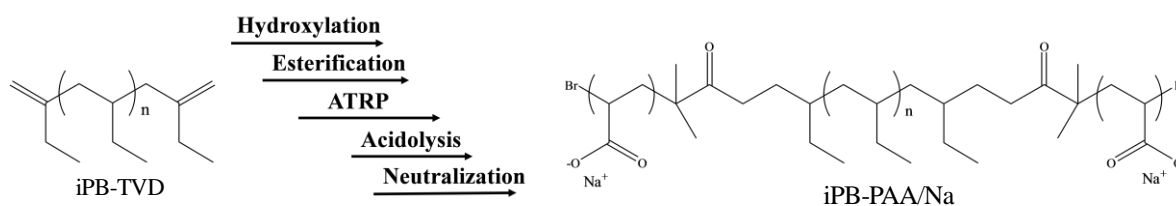
## iPB-PAA/Na の合成

iPB-PAA は iPB-PtBA の加水分解によって得た。アイオノマー(iPB-PAA/Na)は iPB-PAA のメタノール分散液に、1N・NaOH 水溶液を所定量滴下して、30 分攪拌した後、沈殿物を回収して減圧乾燥して得た。中和度 100%の場合、1.0Na と表記する。また、Table 1 に用いたサンプルの GPC 及び TG 曲線から求めた分子量(重量組成,wt%)を示した。

## 2. DSC 測定

フィルム状の DSC サンプルを 200°Cまで加熱後、測定温度範囲を-20°C~190°C、昇温速度 10°C/min で 2nd heating run まで測定した。1st heating run を採用した。

Sample	condition		result	
	iPB-Br (g)	tBA (ml)/(g)	$M_n^*$ (PtBA-iPB-PtBA)	$M_n$ (PAA-iPB-PAA)
1	10.0	5/4.4	1.9k-37k-1.9k (5-90-5wt%)	1.0k-37k-1.0k (2.5-95-2.5wt%)
2	5.0	8/7.04	6.9k-37k-6.9k (14-72-14wt%)	3.9k-37k-3.9k (8.5-83-8.5wt%)
3	5.0	12/10.6	144k-37k-144k (44.5-11-44.5wt%)	80.5k-37k-80.5k (40.5-19-40.5wt%)

\*Weight composition and  $M_n$  were estimated by TG curves

Scheme.1 Synthesis of iPB ionomer by ATRP of iPB-Br macroinitiator.

1 : 日大理工・院(前)・応化, Department of Materials and Applied Chemistry, Graduate school of Nihon-U. 2 : 三栄興業, San-ei Kogyo corp.

3 : 日大理工・教員・応化, Department of Materials and Applied Chemistry, CST, Nihon-U.

## 【結果・考察】

Fig. 1, 2 及び Fig. 3 に 200°C まで加熱後、相対湿度(RH)80% で 7 日, 14 日及び 1 か月間室温で保存した Sample 1, 2 及び Sample 3 の iPB-PAA/1.0Na における DSC, TG 及び DTG 曲線をそれぞれ示す。Sample 1 の DSC 曲線における 1-ブテンブロック鎖の安定な I 型結晶に由来する吸熱ピーク( $T_m$ ) はそれぞれ 125, 123°C 及び 123°C 付近に出現し, iPB ブロック鎖重量基準の  $\Delta H_m$  はそれぞれ 145, 155 及び 153J/g であり, ピーク形状はブロードした。また, 1 か月間保存したサンプルは 7 日及び 14 日間と比較して, 高温側にブロードな  $T_m$  が出現した。TG 及び DTG 曲線では, 50°C 付近から 160°C 付近までそれぞれ約 2.3, 3.0 及び約 3.1wt% の水の蒸発によるブロードな減量が観測され,  $T_m$  付近で明瞭な減量ピークを示した。

Sample 2 の DSC 曲線における  $T_m$  はそれぞれ 122°C, 122°C 及び 120°C 付近に出現し,  $\Delta H_m$  はそれぞれ 105, 147 及び 174J/g であった。時間とともに,  $T_m$  ピークはブロードになり,  $\Delta H_m$  は増加した。TG 及び DTG 曲線では, 50°C 付近から 160°C 付近までそれぞれ約 3.0, 3.4 及び約 3.7wt% の水の蒸発によるブロードな減量が観測され,  $T_m$ (122°C) 付近で明瞭な減量ピークを示した。

ブロック鎖長の最も長い Sample 3 の DSC 曲線における 7 日及び 14 日間保存したサンプルの  $T_m$  はそれぞれ 117°C 及び 110°C 付近に出現し, 1 か月間保存したサンプルは 96°C 及び 112°C 付近に 2 つ出現した。驚くべきことに,  $\Delta H_m$  はそれぞれ 7278, 7184 及び 6737J/g とあった。時間とともに,  $T_m$  ピークはブロードになり,  $\Delta H_m$  は減少した。大きな  $\Delta H_m$  値は, TG 及び DTG 曲線における, 50°C 付近から 160°C 付近までそれぞれ約 40, 40 及び約 39wt% の水の蒸発によるブロードな減量に由来する。また, 100°C 付近で明瞭な減量ピークを示した。

以上をまとめると, DSC 曲線におけるピーク形状は Sample 1 及び Sample 2 では時間とともに高温側にブロードし, Sample 3 では全体的にブロードになり, 1 か月間保存すると 2 つの  $T_m$  を示した。ブロック鎖長が長くなるとともに  $T_m$  は低下し,  $\Delta H_m$  は増加する。また, TG・DTG 曲線において, ブロック鎖長が長くなるとともに水の重量減少割合は増加し,  $T_m$  付近で明瞭な減少ピークを示すが Sample 3 では 100°C 付近で明瞭な重量減少を示した。

水を添加した iPB-TVVD の水(自由水)の蒸発による重量減少は, 100°C 以下で完結する。従って, 50°C 付近からのブロードな重量減少は自由水に加えて, COONa に配位した結合水の蒸発に相当し, 120°C 付近の明瞭な重量減少は COO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup> に配位した結合水の蒸発に起因すると考えられる。つまり, 水が配位した COO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup> の凝集体は iPB の結晶付近で形成及び束縛され, iPB の結晶融解とともに一斉に配位した結合水が脱離し, 蒸発したと考えられる。また, Sample 3 は PAA/Na 組成が iPB 組成より多く, 大量の自由水によってが多いために 100°C 付近で重量減少を示したと考えられる。

## 【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).
- [2]Shoichi Kutsumizu et. al., *Macromolecules*, 25, 6824-6835 (1992).

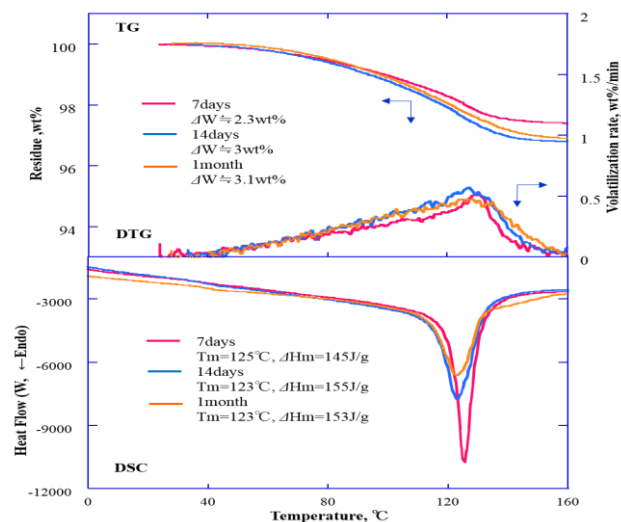


Fig. 1 DSC curves on 1st heating and TG and DTG curves of Sample 1 stored at room temperature for 7days, 14days and 1month under 80%RH after molding

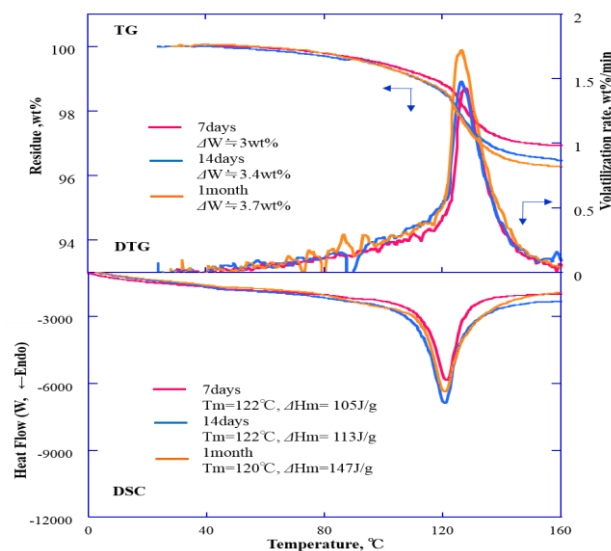


Fig. 2 DSC curves on 1st heating and TG and DTG curves of Sample 2 stored at room temperature for 7days, 14days and 1month under 80%RH after molding

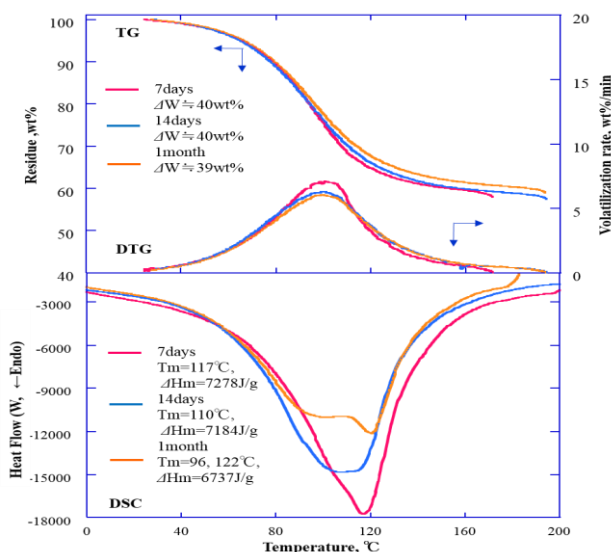


Fig. 3 DSC curves on 1st heating and TG and DTG curves of Sample 3 stored at room temperature for 7days, 14days and 1month under 80%RH after molding