

# ソフトセグメントに官能基を有する 全ポリビニルエーテル系熱可塑性エラストマーの合成

今枝 嗣人\* 漆崎 美智遠\* 阪口 壽一\* 橋本 保\*

## Synthesis of Poly(vinyl ether) Thermoplastic Elastomers Having Functional Soft Segments

Tsuguto IMAEDA\*, Michio URUSHISAKI\*, Toshikazu SAKAGUCHI\*  
and Tamotsu HASHIMOTO\*

(Received January 28, 2013)

The ABA-type triblock copolymers consisting of poly(2-adamantyl vinyl ether) [poly(2-AdVE)] as outer hard segments and poly(6-acetoxyhexyl vinyl ether) [poly(AcHVE)], poly(6-hydroxyhexyl vinyl ether) [poly(HHVE)], or poly(2-(2-methoxyethoxy)ethyl vinyl ether) [poly(MOEOVE)] as inner soft segments were synthesized by sequential living cationic polymerization. Despite the presence of polar functional groups such as ester, hydroxy, and oxyethylene units in their soft segments, the two polymer segments of these ABA-type triblock copolymers were segregated into microphase-separated structure, so that the block copolymers formed elastomeric films.

**Key Words** : Block Copolymer, Cationic Polymerization, Living Polymerization,  
Vinyl Ether, Functional Groups, Thermoplastic Elastomer

### 1. 緒言

側鎖に直鎖状アルキル基を有するポリビニルエーテルは、一般にガラス転移温度 ( $T_g$ ) が低く粘性の高い液状かゴム状ポリマーであり、接着剤や潤滑油として利用されている。<sup>[1],[2]</sup> ゴム材料としては、以前から Goodyear のグループが、ポリアルキルビニルエーテルを過酸化物架橋して得られた弾性体の物性を検討している。<sup>[3]-[5]</sup> しかし、この架橋工程の化学は複雑で、低分子揮発分が生じるなどの問題があった。<sup>[6]</sup> 一方、熱可塑性エラストマーは、一般に ABA 型トリブロックコポリマーの分子構造からなり、共有結合の架橋を持たず、 $T_g$  の高い A ポリマーセグメントと  $T_g$  の低い B ポリマーセグメントが別々に分子レベルで凝集しマイクロ相分離構造を形成することで、

A ポリマーハードセグメントが物理的な架橋点、B ポリマーソフトセグメントがゴム状成分として働きゴム弾性体となる。<sup>[7]-[9]</sup>

我々はすでに、 $T_g$  が約 100 °C の (トリシクロデカンビニルエーテル) [ポリ(TCDVE)] を A ポリマーハードセグメント、 $T_g$  が約 -50 °C のポリ(*n*-ブチルビニルエーテル) [ポリ(NBVE)] を B ポリマーソフトセグメントとする全ポリビニルエーテル系の ABA 型トリブロックコポリマーを合成し、その熱可塑性エラストマーとしての性質を評価した。<sup>[10]</sup> さらに、より高温までゴム弾性性質を示す熱可塑性エラストマーの合成を目的に、 $T_g$  が約 180 °C のポリ(2-アダマンチルビニルエーテル) [ポリ(2-AdVE)]<sup>[11]</sup> を A ポリマーハードセグメントに用いることを検討し、ポリ(NBVE)をソフトセグメントに、ポリ(2-AdVE)をハードセグメントにもつ ABA 型トリブロックコポリマーおよび星型ジブロックコポリマーを合成した。<sup>[12]</sup> それらの性質を評価して、両セグメントがマイクロ相分離構造を形成し熱可塑性エラストマーとなること

\* 大学院工学研究科材料開発工学専攻

\* Materials Science and Engineering Course, Graduate School of Engineering

を報告した。<sup>[12]</sup>

一方、熱可塑性エラストマーになるブロックコポリマーのソフトセグメントに官能基を導入すると、形成されるゴム状態のマイクロドメイン中のみに機能性基が存在することになる。すなわち、ソフトセグメントは官能基を含んだゴム状マトリックスを形成し、ハードセグメントは凝集して物理的架橋点を形成し、マイクロ相分離構造を有する高分子になると考えられる。このような高分子はゴム弾性を示す自立膜になり、なおかつ密集した官能基の存在に基づく機能を発揮すると期待される。そこで本研究では、A ポリマーハードセグメントにポリ(2-AdVE)を、B ポリマーソフトセグメントに種々の官能基を導入する目的で、側鎖にエステル基を有するポリ(6-アセトキシヘキシルビニルエーテル) [ポリ(AcHVE)], ポリ(AcHVE)のエステル基を還元して得られるヒドロキシル基を有するポリ(6-ヒドロキシヘキシルビニルエーテル) [ポリ(HHVE)], さらに側鎖にオキシエチレン鎖を有するポリ(2-(2-メトキシエトキシ)エチルビニルエーテル) [ポリ(MOEOVE)] を有する ABA 型トリブロックコポリマーの合成とその性質を検討した。

## 2. 実験

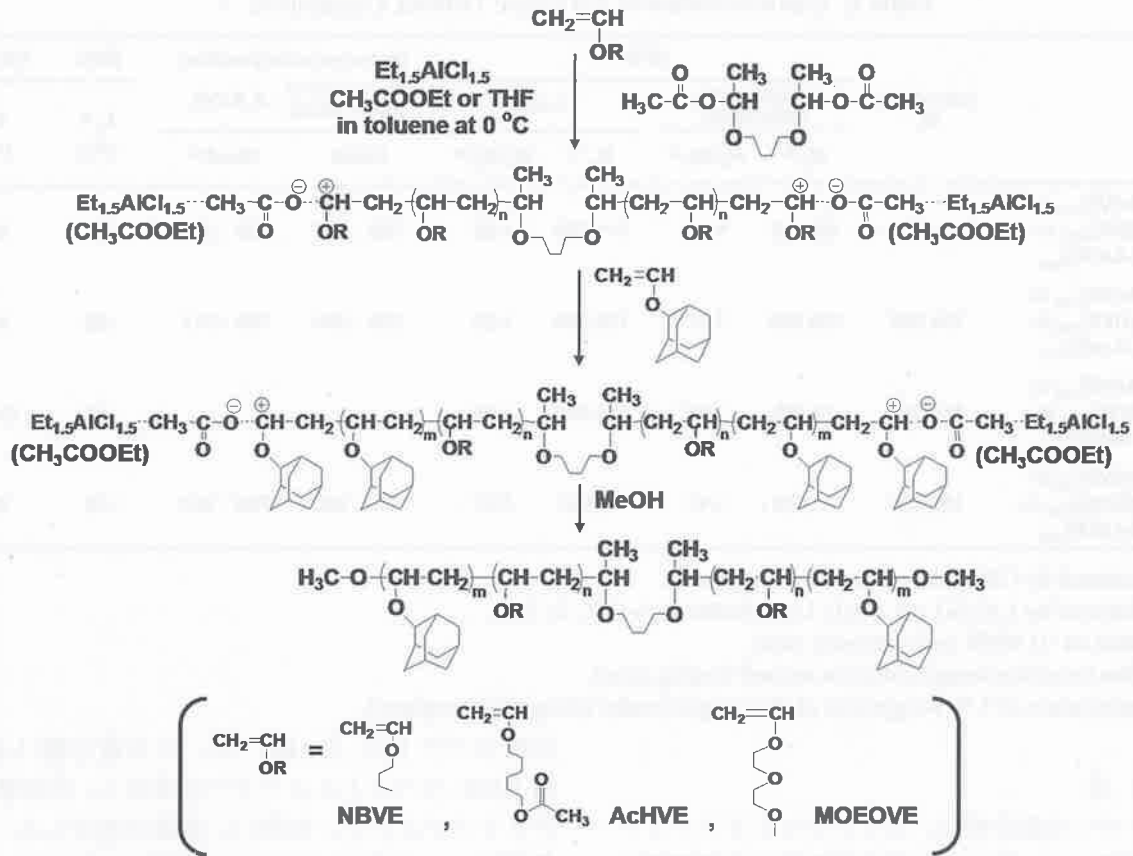
### 2.1 試薬

2-アダマンチルビニルエーテル(2-AdVE) (丸善石油化学; MW = 178.27 g/mol, d = 0.99 g/mL) は、水素化カルシウム(和光, 1 級) 上で 1 回減圧蒸留し(bp = 71 °C/5 mm Hg), アンプル詰めして冷蔵庫で保存した。n-ブチルビニルエーテル(NBVE) (日本カーバイド工業; MW = 100.16 g/mol, d = 0.764 g/mL) は、10 wt%水酸化ナトリウム水溶液(水酸化ナトリウム:和光, 1 級)で 1 回、次いで洗液が中性になるまで水で洗浄し、水酸化カリウム(和光, 2 級) 上で一晩乾燥後、水素化カルシウム上で 2 回蒸留し(bp = 94 °C), アンプル詰めして冷蔵庫で保存した。6-アセトキシヘキシルビニルエーテル(AcHVE) (MW = 186.24 g/mol, d = 0.944 g/mL) は、NaOH 乾燥管を取り付けた還流管を備えた 3 つ口フラスコに、シクロヘキサン、6-ヒドロキシヘキシルビニルエーテル(HHVE) (丸善石油化学; MW = 144.18 g/mol, d = 0.903 g/mL) とトリエチルアミンを入れ、氷浴で約 0 °C に冷やし、スターラーでかくはんしながら CaCl<sub>2</sub> 乾燥管を取り付けた滴下ロートより塩化アセチル(和光, 特級)を滴下し、その後 30 分かかくはんして合成した。反応溶液を水に注ぎ、塩を溶解させた後、有機層を水で 4 回洗浄した。洗浄後の有機層溶液からエバポレーター

を用いて溶媒を除去し、生成物を硫酸ナトリウム(無水) (和光, 特級) 上で一晩乾燥した後、水素化カルシウム上で 2 回減圧蒸留(bp = 115 °C/17 mm Hg) し、アンプル詰めして冷蔵庫で保存した。2-((2-メトキシ)エトキシ)エチルビニルエーテル(MOEOVE) (丸善石油化学; MW = 146.18 g/mol, d = 0.923 g/mL) は、水素化カルシウム上で 2 回減圧蒸留し(bp = 80 °C/20 mm Hg), アンプル詰めして冷蔵庫で保存した。1,4-ビス(1-アセトキシエトキシ)ブタン [CH<sub>3</sub>CH(OCOCH<sub>3</sub>)-O[CH<sub>2</sub>]<sub>4</sub>O-CH(OCOCH<sub>3</sub>)-CH<sub>3</sub>] (BDAE) は、還流冷却管を取り付けたナス型フラスコに 1,4-ブタンジオールジビニルエーテル(Aldrich)と酢酸(和光, 1 級)を入れ、60 °C で 3 時間反応させ合成した。<sup>[13]</sup> その後水素化カルシウム上で 3 回減圧蒸留(bp = 85 °C/0.35 mm Hg) し、トルエンで 1.0 M に希釈し、アンプル詰めして冷蔵庫で保存した。エチルアルミニウムセスキクロライド(Et<sub>1.5</sub>AlCl<sub>1.5</sub>) (Aldrich, 1.0 M トルエン溶液) は、市販品をそのままアンプル詰めして冷蔵庫で保存し、そのまま使用した。酢酸エチル(和光, 1 級; MW = 88.11 g/mol, d = 0.90 g/mL) は、塩化カルシウム(和光, 水分測定用) 上で一晩乾燥後、水素化カルシウム上で 2 回蒸留し(bp = 74 °C), アンプル詰めして冷蔵庫で保存した。テトラリンは、1 L 当たり、硫酸(和光, 1 級) 50 mL, イオン交換水 300 mL, 10 wt%水酸化ナトリウム水溶液 300 mL でこの順で各 3 回洗浄した。その後、イオン交換水で洗液が中性になるまで洗浄し、塩化カルシウム上で乾燥した。その後、水素化カルシウム上で 2 回減圧蒸留(bp = 76 °C/10 mm Hg) し、アンプル詰めして常温で保存した。ヘプタン(和光, 1 級) は、硫酸, イオン交換水, 10 wt%水酸化ナトリウム水溶液の順で各 3 回洗浄した。その後、イオン交換水で洗液が中性になるまで洗浄し、塩化カルシウム上で一晩乾燥した。その後、水素化カルシウム上で 2 回蒸留し(bp = 99 °C), アンプル詰めして常温で保存した。トルエン(和光, 1 級) は、塩化カルシウム上で予備乾燥させ、水素化カルシウム上で蒸留し(bp = 111 °C), 重合を行う前に再度水素化カルシウム上で蒸留して使用した。その他の試薬は市販品をそのまま使用した。

### 2.2 ABA 型トリブロックコポリマーの合成

重合はすべてヒートガンにより乾燥窒素を流しながら約 400 °C で 5 分間ベーキングをした三方コックを取り付けたナス型フラスコを用いて、乾燥窒素雰囲気下、0 °C で行った。中央のソフトポリマーセグメントポリマーになるモノマーである NBVE, AcHVE, または MOEOVE と添加塩基の CH<sub>3</sub>COOEt



Scheme 1. Synthesis of ABA-type triblock copolymers.

または THF を含むモノマーのトルエン溶液 4 mL に、溶媒にトルエンを用いて調製した二官能性の開始剤 BDAE 溶液 0.5 mL、溶媒にトルエンを用いて調製した  $\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$  溶液 0.5 mL を加えて重合を開始した(重合溶液 5 mL)。重合がほぼ終了したところで外側ハードポリマーセグメントになる 2-AdVE を加え重合し、ABA 型トリブロックコポリマーを合成した (Scheme 1)。重合は少量のアンモニア水を加えたメタノールを加え、かくはんして停止した。停止した反応溶液を塩化メチレンで希釈し、0.1 mol/L 塩酸水溶液で 1 回洗浄後、飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄が中性になるまで洗浄した。洗浄後の有機層溶液からエバポレーターを用いて溶媒を除去し、さらに減圧乾燥させポリマーを回収した。得られたポリマーは、THF 溶液をメタノールに滴下してポリマーを沈殿させることで精製した。その後減圧乾燥し、2.5 wt% に調製したポリマー溶液をテフロンモールド上にキャストし、室温で製膜した。ポリ (2-AdVE)-*b*-ポリ (NBVE)-*b*-ポリ (2-AdVE) の製膜にはトルエンを、ポリ (2-AdVE)-*b*-ポリ (AcHVE)-*b*-ポリ (2-AdVE) の製膜には THF を、ポリ (2-AdVE)-*b*-ポリ (MOEOVE)-*b*-ポリ (2-AdVE) の製膜にはクロロホルムを用いた。溶媒が蒸発した後に無色透明のフィルム状のポリマーが得られた。得られたフィルム状の

ポリマーを減圧乾燥して測定試料として用いた。

### 2.3 ポリ (2-AdVE)-*b*-ポリ (AcHVE)-*b*-ポリ (2-AdVE) の側鎖エステル還元によるポリ (2-AdVE)-*b*-ポリ (HHVE)-*b*-ポリ (2-AdVE) の合成

滴下ロートを取り付けたナスフラスコに水素化リチウムアルミニウム 0.135 g (エステル基に対して 3 等量) を THF 6 mL に加えスターラーチップを用いて氷浴中 0 °C でかくはんし、ポリ (2-AdVE)-*b*-ポリ (AcHVE)-*b*-ポリ (2-AdVE) 0.30 g を THF 6 mL に溶かしたポリマー溶液を滴下ロートを用いてゆっくり滴下した。4 時間かくはんした後、反応溶液をセライトろ過し、ろ液からエバポレーターを用いて溶媒を除去してポリマーを回収した。得られたポリマーの THF 溶液をメタノールに滴下しポリマーを沈殿させ精製した。得られたポリ (2-AdVE)-*b*-ポリ (HHVE)-*b*-ポリ (2-AdVE) を減圧乾燥し、THF/メタノール (1/1 v/v) の混合溶媒に溶かして 2.5 wt% のポリマー溶液に調製し、テフロンモールド上にキャストし、室温で製膜した。溶媒が蒸発した後に無色透明のフィルム状のポリマーが得られた。得られたフィルム状ポリマーを減圧乾燥して測定試料として用いた。

Table 1. Characterization of ABA-type Triblock Copolymers

	Calculated $M_n$	GPC				Monomer composition		DSC	TG-DTA
		polystyrene calibration		LALS		Monomer of Inner Block : 2-AdVE		$T_g^d$ (°C)	$T_d^e$ (°C)
		$M_n^a$	$M_w/M_n^a$	$M_n^b$	$M_w/M_n^b$	Calcd	Obsd <sup>c</sup>		
poly(2-AdVE) <sub>150</sub> - <i>b</i> - poly(NBVE) <sub>700</sub> - <i>b</i> - poly(2-AdVE) <sub>150</sub>	124,000	95,800	1.22	111,000	1.08	700 : 300	700 : 309	-51	331
poly(2-AdVE) <sub>150</sub> - <i>b</i> - poly(AcHVE) <sub>700</sub> - <i>b</i> - poly(2-AdVE) <sub>150</sub>	184,000	109,000	1.47	139,000	1.23	700 : 300	700 : 311	-68	316
poly(2-AdVE) <sub>150</sub> - <i>b</i> - poly(HHVE) <sub>700</sub> - <i>b</i> - poly(2-AdVE) <sub>150</sub>	154,000	49,100	1.48	176,000	1.09	-	-	-47	(142)
poly(2-AdVE) <sub>150</sub> - <i>b</i> - poly(MOEOVE) <sub>700</sub> - <i>b</i> - poly(2-AdVE) <sub>150</sub>	156,000	93,800	1.41	88,400	1.07	700 : 300	700 : 267	-70	272

a) Measured by GPC with polystyrene calibration.

b) Measured by LALS(Low Angle Light Scattering)-GPC in THF.

c) Based on <sup>1</sup>H NMR peak intensity ratio.

d) Glass transition temperature (on second heating scan).

e) Temperature of 5 % weight loss of the sample (under nitrogen atmosphere).

## 2.4 測定

各モノマーの重合率は、ガスクロマトグラフィー(GC)を用いて、停止した反応溶液中の内部標準のテトラリンまたはヘプタンとモノマーの残存量の比から計算した。本体には、島津製作所製ガスクロマトグラフィーGC-8Aを使用した。ポリマーの数平均分子量( $M_n$ )および多分散度( $M_w/M_n$ )( $M_w$ :重量平均分子量)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて、標準ポリスチレン(分子量:775000,355000,168000,50000,17700,2800)により作成した検量線を基にポリスチレン換算で求めた。GPC本体に島津製作所製LC-10AD,示差屈折計(RI)に島津製作所製RID-6Aを用い、昭和電工製Shodex K-Gプレカラムに昭和電工製ポリスチレンゲルカラムShodex K-807L,K-805L,K-804Lを直列につなぎ、溶媒にクロロホルムを用いて、0.5 wt/vol%に調製した試料溶液を装置に注入し、流速1.0 mL/min,温度40 °Cで測定した。ポリマーの絶対分子量は、低角光散乱検出器とRI検出器を備えたGPC(LALS-GPC)を用いて測定した。GPC本体に島津製作所製LC-10AD,カラムに昭和電工製ポリスチレンゲルカラムShodex KF-806M,光散乱検出器に旭テクネイオン製Viscotek 270,RI検出器にGL science製RI Model 504を、計算ソフトウェアに旭テクネイオン製OmniSECを使用した。溶媒にTHFを用い、カラム温度は40 °C,0.5 wt/vol%に調製した試料溶液を装置に注入し、流速1.0 mL/minで測定した。核磁気

共鳴スペクトル(NMR)は、日本電子製LA-500 FT-NMRスペクトルメーターを使用し、内部標準にテトラメチルシランを用い、室温で測定した。測定溶媒に、ポリ(2-AdVE)-*b*-ポリ(NBVE)-*b*-ポリ(2-AdVE),ポリ(2-AdVE)-*b*-ポリ(AcHVE)-*b*-ポリ(2-AdVE),ポリ(2-AdVE)-*b*-ポリ(MOEOVE)-*b*-ポリ(2-AdVE)はクロロホルム-*d*を、ポリ(2-AdVE)-*b*-ポリ(HHVE)-*b*-ポリ(2-AdVE)はTHF-*d*<sub>6</sub>とCD<sub>3</sub>ODの混合溶媒を用いた。ポリマーの $T_g$ は、示差走査熱量測定(DSC)により測定した。本体には、リガク製Thermo Plus DSC 8230Lを使用し、標準サンプルにはアルミナを入れたアルミパンを用い、窒素雰囲気下で測定した。温度変化の設定は、室温から昇温速度10 °C/minで250 °Cにした後、昇温、降温速度5 °C/minで-100 °Cから250 °Cの範囲で測定した。ポリマーの熱分解温度( $T_d$ )は熱重量測定-示差熱分析(TG-DTA)により測定した。本体にはリガク製TG-DTA8071G1を使用し、標準サンプルにはアルミナの入ったプラチナパンを用い窒素雰囲気下で測定した。 $T_d$ は5%重量損失時の温度とした。

## 3 結果と考察

### 3.1 ポリ(2-AdVE)-*b*-ポリ(NBVE)-*b*-ポリ(2-AdVE)の合成

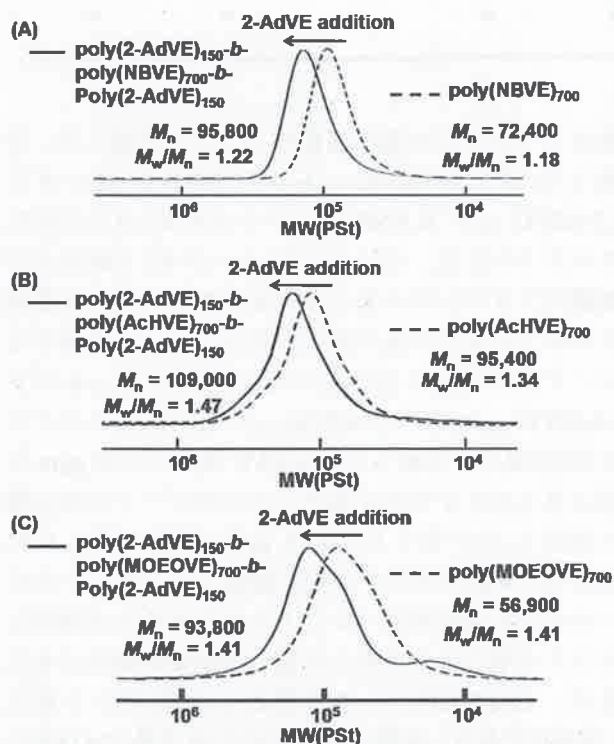
BDAEとEt<sub>1.5</sub>AlCl<sub>1.5</sub>を組み合わせたリビング重合開始剤を用いて、添加塩基として酢酸エチルの存在下、トルエン中、0 °Cにて行った。NBVEのリビング

ポリマーを与え重合がほぼ終了したところで 2-AdVE を添加し、重合することで ABA 型トリブロックコポリマーを合成した。図 1(A) に示すように、2-AdVE の添加後に生成したポリマーの分子量分布曲線は、単峰性に狭く、添加前に比べて高分子量側にシフトし、両モノマーのホモポリマーの生成はほとんど見られなかった。このことから ABA 型トリブロックコポリマーが生成したことがわかった。図 2(A) にポリ(2-AdVE)<sub>150</sub>-*b*-ポリ(NBVE)<sub>700</sub>-*b*-ポリ(2-AdVE)<sub>150</sub> の <sup>1</sup>H NMR スペクトルを示す。スペクトルには、ポリ(ビニルエーテル)主鎖および側鎖のアダマンチル基と *n*-ブチル基に由来するピークがみられた。2-AdVE と NBVE 単位の組成比を、0.95 ppm 付近にみられる NBVE 単位の側鎖末端メチルのピーク **o** に対する 2-AdVE 単位のエーテル酸素に隣接する主鎖のメチン **b** と側鎖のメチン **c** (3.2 ~ 3.8 ppm) との積分強度比から求めた。ここで、2-AdVE 単位のエーテル酸素に隣接する主鎖のメチン **b** と側鎖のメチン **c** とのピーク強度は、NBVE 単位の側鎖末端メチルのピーク **o** を基に求めた NBVE 単位のエーテル

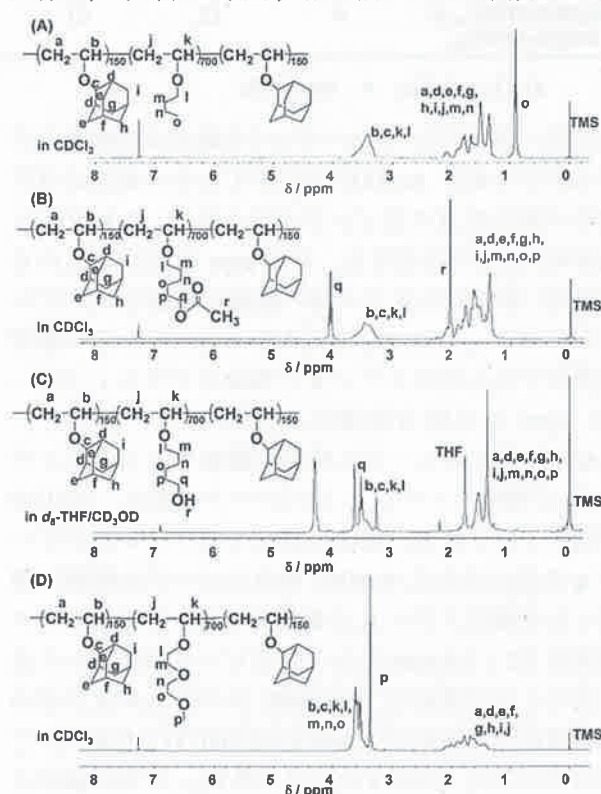
酸素に隣接した主鎖のメチン **k** と側鎖のメチレン **l** のピーク強度を 3.2 ~ 3.8 ppm にみられるピークの強度から差し引くことで求めた。<sup>1</sup>H NMR スペクトルより求めた組成比 [NBVE]/[2-AdVE] は 700/309 であり、これは仕込み比 ([NBVE]<sub>0</sub>/[2-AdVE]<sub>0</sub> = 700/300) とよく一致した。また、LALS-GPC により測定した絶対分子量は、111,000 であり、リビング重合機構を基にして求めた分子量 124,000 とよく一致した (Table 1)。これらの結果より、ABA 型トリブロックコポリマーを合成できたことがわかった。

### 3.2 ポリ(2-AdVE)-*b*-ポリ(AcHVE)-*b*-ポリ(2-AdVE)の合成

BDAE と Et<sub>1.5</sub>AlCl<sub>1.5</sub> を組み合わせたリビング重合開始剤を用いて、添加塩基として酢酸エチルの存在下、トルエン中、0 °C にて行った。AcHVE のリビングポリマーを与え重合がほぼ終了したところで 2-AdVE を添加し、重合することで ABA 型トリブロックコポリマーを合成した。図 1(B) に示すように、2-AdVE の添加後に生成したポリマーの分子量分布曲線は、単峰性に狭く、添加前に比べて高分子量側



**Figure 1.** GPC traces of the products: synthesis of (A) poly(2-AdVE)<sub>150</sub>-*b*-poly(NBVE)<sub>700</sub>-*b*-poly(2-AdVE)<sub>150</sub>, poly(2-AdVE)<sub>150</sub>-*b*-poly(AcHVE)<sub>700</sub>-*b*-poly(2-AdVE)<sub>150</sub> and poly(2-AdVE)<sub>150</sub>-*b*-poly(MOEOVE)<sub>700</sub>-*b*-poly(2-AdVE)<sub>150</sub> with BDAE/Et<sub>1.5</sub>AlCl<sub>1.5</sub>/CH<sub>3</sub>COOEt in toluene at 0 °C: [NBVE]<sub>0</sub> or [AcHVE]<sub>0</sub> or [MOEOVE]<sub>0</sub> = 1.4 M; [2-AdVE]<sub>0</sub> = 0.6 M; [BDAE]<sub>0</sub> = 2.0 mM; [Et<sub>1.5</sub>AlCl<sub>1.5</sub>]<sub>0</sub> = 40 mM; [CH<sub>3</sub>COOEt]<sub>0</sub> or [THF]<sub>0</sub> = 1.0 M.



**Figure 2.** <sup>1</sup>H-NMR spectra of (A) poly(2-AdVE)<sub>150</sub>-*b*-poly(NBVE)<sub>700</sub>-*b*-poly(2-AdVE)<sub>150</sub>, (B) poly(2-AdVE)<sub>150</sub>-*b*-poly(AcHVE)<sub>700</sub>-*b*-poly(2-AdVE)<sub>150</sub>, (C) poly(2-AdVE)<sub>150</sub>-*b*-poly(HHVE)<sub>700</sub>-*b*-poly(2-AdVE)<sub>150</sub> and (D) poly(2-AdVE)<sub>150</sub>-*b*-poly(MOEOVE)<sub>700</sub>-*b*-poly(2-AdVE)<sub>150</sub>.

にシフトし, 両モノマーのホモポリマーの生成はほとんど見られなかった. このことから ABA 型トリブロックコポリマーが生成したことがわかった. 図 2(B) にポリ(2-AdVE)<sub>150</sub>-*b*-ポリ(AcHVE)<sub>700</sub>-*b*-ポリ(2-AdVE)<sub>150</sub> の <sup>1</sup>H NMR スペクトルを示す. スペクトル

### 3.3 ポリ(2-AdVE)-*b*-ポリ(HHVE)-*b*-ポリ(2-AdVE)の合成

ポリ(2-AdVE)<sub>150</sub>-*b*-ポリ(HHVE)<sub>700</sub>-*b*-ポリ(2-AdVE)<sub>150</sub> は得られたポリ(2-AdVE)<sub>150</sub>-*b*-ポリ(AcHVE)<sub>700</sub>-*b*-ポリ(2-AdVE)<sub>150</sub> を還元し, エステル

Table 2 Solubility of Triblock Copolymers and Related Homopolymers<sup>a)</sup>

	<i>n</i> -hexane	toluene	CHCl <sub>3</sub>	THF	acetone	DMSO	MeOH	H <sub>2</sub> O
poly(2-AdVE) <sub>300</sub>	×	○	○	○	×	×	×	×
poly(NBVE) <sub>700</sub>	○	○	○	○	×	×	×	×
poly(AcHVE) <sub>700</sub>	×	○	○	○	○	×	×	×
poly(HHVE) <sub>700</sub>	×	×	×	○	×	○	○	×
poly(MOEOVE) <sub>700</sub>	×	○	○	○	○	○	○	○
poly(2-AdVE) <sub>150</sub> - <i>b</i> - poly(NBVE) <sub>700</sub> - <i>b</i> - poly(2-AdVE) <sub>150</sub>	×	○	○	○	×	×	×	×
poly(2-AdVE) <sub>150</sub> - <i>b</i> - poly(AcHVE) <sub>700</sub> - <i>b</i> - poly(2-AdVE) <sub>150</sub>	×	○	○	○	×	×	×	×
poly(2-AdVE) <sub>150</sub> - <i>b</i> - poly(HHVE) <sub>700</sub> - <i>b</i> - poly(2-AdVE) <sub>150</sub>	×	×	×	○	×	×	×	×
poly(2-AdVE) <sub>150</sub> - <i>b</i> - poly(MOEOVE) <sub>700</sub> - <i>b</i> - poly(2-AdVE) <sub>150</sub>	×	○	○	○	×	×	×	×

a) ○ : soluble, × : insoluble.

ルには, ポリ(ビニルエーテル)主鎖および側鎖のアダマンチル基と AcHVE 単位のアルキル鎖およびアセチル基に由来するピークがみられた. 2-AdVE と AcHVE 単位の組成比を, 4.05 ppm 付近にみられる AcHVE 単位のエステル基の酸素に隣接したメチレンのピーク **q** に対する 2-AdVE 単位のエーテル酸素に隣接する主鎖のメチン **b** と側鎖のメチン **c** (3.2 ~ 3.8 ppm) との積分強度比から求めた. ここで, 2-AdVE 単位のエーテル酸素に隣接する主鎖のメチン **b** と側鎖のメチン **c** とのピーク強度は, AcHVE 単位のエステル基の酸素に隣接したメチレンのピーク **q** を基に求めた AcHVE 単位のエーテル酸素に隣接した主鎖のメチン **k** と側鎖のメチレン **l** のピーク強度を 3.2 ~ 3.8 ppm にみられるピークの強度から差し引くことで求めた. <sup>1</sup>H NMR スペクトルより求めた組成比 [AcHVE]/[2-AdVE] は 700/311 であり, これは仕込み比 ([AcHVE]<sub>0</sub>/[2-AdVE]<sub>0</sub> = 700/300) とよく一致した. また, LALS-GPC により測定した絶対分子量は, 139,000 であり, リビング重合機構を基にして求めた分子量 184,000 に近い値だった (Table 1). これらの結果より, 目的通りのソフトセグメントにエステル基を導入した ABA 型トリブロックコポリマーを合成できたことがわかった.

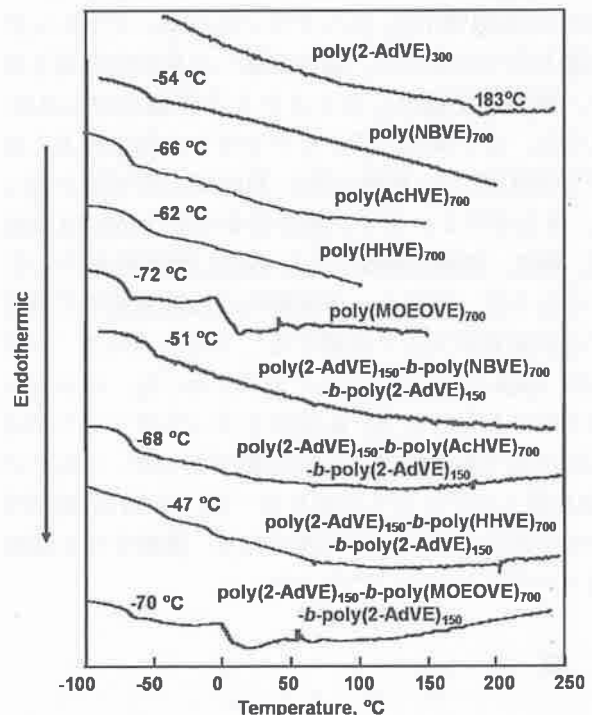
基をヒドロキシル基に変換することで合成した. 合成したポリ(2-AdVE)<sub>150</sub>-*b*-ポリ(HHVE)<sub>700</sub>-*b*-ポリ(2-AdVE)<sub>150</sub> の <sup>1</sup>H NMR スペクトルを図 2(C) に示す. スペクトルには, ポリ(ビニルエーテル)主鎖および側鎖のアダマンチル基と HHVE 単位のアルキル鎖およびヒドロキシル基に隣接するメチレンに由来するピークがみられた. 反応前のポリ(2-AdVE)<sub>150</sub>-*b*-ポリ(AcHVE)<sub>700</sub>-*b*-ポリ(2-AdVE)<sub>150</sub> の <sup>1</sup>H NMR スペクトル [図 2(B)] と比較して, AcHVE 単位の 2.05 ppm 付近に見られたアセチル基のメチルのピークが反応後に消失していること, 4.05 ppm 付近に見られた AcHVE 単位のエステル基に隣接したメチレンのピークが 3.6 ppm 付近へシフトしたことから定量的なエステル基のヒドロキシル基への変換が確認できた. また, LALS-GPC により測定した絶対分子量は 176,000 であり, 計算により求めた分子量 154,000 に近い値であり, 反応後も分子量分布は単峰性を維持していることから主鎖の分解などの副反応は起こっていないと思われる. これらの結果より, 目的のソフトセグメントにヒドロキシル基を導入した ABA 型トリブロックコポリマーが得られたことがわかった.

### 3.4 ポリ(2-AdVE)-*b*-ポリ(MOEOVE)-*b*- ポリ(2-AdVE)の合成

BDAE と  $\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$  を組み合わせたりビング重合開始剤を用いて、添加塩基として THF の存在下、トルエン中、 $0^\circ\text{C}$  にて行った。MOEOVE のリビングポリマーを与え重合ほぼ終了したところで 2-AdVE を添加し、重合することで ABA 型トリブロックコポリマーを合成した。図 1(D) に示すように、2-AdVE の添加後に生成したポリマーの分子量分布曲線には、低分子量側に 2-AdVE のホモポリマーと思われるピークがわずかに見られ、それに加えて、2-AdVE 添加前のポリ(MOEOVE)に対応する位置にブロック共重合していない MOEOVE のホモポリマーの存在を示すショルダーが見られた。しかし、添加前に比べて主ピークが高分子量側にシフトしていることから ABA 型トリブロックコポリマーが生成したことはわかった。図 2(D) にポリ(2-AdVE)<sub>150</sub>-*b*-ポリ(MOEOVE)<sub>700</sub>-*b*-ポリ(2-AdVE)<sub>150</sub> の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを示す。スペクトルには、ポリ(ビニルエーテル)主鎖および側鎖のアダマンチル基とオキシエチレン鎖に由来するピークがみられた。2-AdVE と MOEOVE 単位の組成比を、3.35 ppm 付近にみられる MOEOVE 単位のオキシエチレン側鎖末端メチルのピーク **p** に対する 2-AdVE 単位のエーテル酸素に隣接する主鎖のメチン **b** と側鎖のメチン **c** (3.2~3.8 ppm) との積分強度比から求めた。ここで、2-AdVE 単位のエーテル酸素に隣接する主鎖のメチン **b** と側鎖のメチン **c** とのピーク強度は、MOEOVE 単位のオキシエチレン側鎖末端メチルのピーク **p** を基に求めた MOEOVE 単位のエーテル酸素に隣接した主鎖のメチン **k** と側鎖のオキシエチレン鎖中のエチレン **l**, **m**, **n**, **o** のピーク強度を 3.2~3.8 ppm にみられるピークの強度から差し引くことで求めた。 $^1\text{H}$  NMR スペクトルより求めた組成比  $[\text{MOEOVE}]/[\text{2-AdVE}]$  は 700/267 であり、これは仕込み比  $([\text{MOEOVE}]_0/[\text{2-AdVE}]_0 = 700/300)$  と近い値だった。また、LALS-GPC により測定した絶対分子量は 88,400 であり、リビング重合機構を基にして求めた分子量 156,000 よりも低い値だった (Table 1)。分子量が計算値よりも低いのは、ABA 型トリブロックコポリマーに、比較的低い分子量の 2-AdVE および MOEOVE のホモポリマーが含まれているためと考えられる。これらのことから、両セグメントのホモポリマーが含まれているものの、仕込み比にほぼ一致した組成比であるソフトセグメントにオキシエチレン鎖を導入した ABA 型トリブロックコポリマーが得られたことがわかった。

### 3.5 ポリマーの性質

熱的性質を DSC と TG-DTA により測定した。図 3 に合成した ABA 型トリブロックコポリマーとそれぞれのポリマーセグメントに対応するホモポリマーの DSC サーマグラムを示す。ハードセグメントとなるポリ(2-AdVE)は  $183^\circ\text{C}$  に、ソフトセグメントとなるポリ(NBVE)は  $-54^\circ\text{C}$  に、ポリ(AcHVE)は  $-66^\circ\text{C}$  に、ポリ(HHVE)は  $-62^\circ\text{C}$  に、ポリ(MOEOVE)は  $-72^\circ\text{C}$  に、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が観測された。ABA 型トリブロックコポリマーでは、ハードセグメントであるポリ(2-AdVE)に由来する  $T_g$  は観察できなかったが、ポリ(2-AdVE)<sub>150</sub>-*b*-ポリ(NBVE)<sub>700</sub>-*b*-ポリ(2-AdVE)<sub>150</sub> は  $-51^\circ\text{C}$  に、ポリ(2-AdVE)<sub>150</sub>-*b*-ポリ(NBVE)<sub>700</sub>-*b*-ポリ(2-AdVE)<sub>150</sub> は  $-68^\circ\text{C}$  に、ポリ(2-AdVE)<sub>150</sub>-*b*-ポリ(HHVE)<sub>700</sub>-*b*-ポリ(2-AdVE)<sub>150</sub> は  $-47^\circ\text{C}$  に、(2-AdVE)<sub>150</sub>-*b*-ポリ(MOEOVE)<sub>700</sub>-*b*-ポリ(2-AdVE)<sub>150</sub> は  $-70^\circ\text{C}$  に  $T_g$  が観測された。これらは、それぞれのソフトセグメントのホモポリマーであるポリ(NBVE)、ポリ(AcHVE)、ポリ(HHVE)、ポリ(MOEOVE)の  $T_g$  とよく一致した。このことは、各セグメントポリマーが独立したドメインを形成してい



**Figure 3.** DSC thermograms of poly(2-AdVE), poly(NBVE), poly(AcHVE), poly(HHVE), poly(MOEOVE), poly(2-AdVE)-*b*-poly(NBVE)-*b*-poly(2-AdVE), poly(2-AdVE)-*b*-poly(AcHVE)-*b*-poly(2-AdVE), and poly(2-AdVE)-*b*-poly(HHVE)-*b*-poly(2-AdVE), and poly(2-AdVE)-*b*-poly(MOEOVE)-*b*-poly(2-AdVE); measured by DSC on second heating scan.

ることを示す。従って、今回合成したこれらの ABA 型トリブロックコポリマーは、ハードセグメントとソフトセグメントがマイクロ相分離構造を形成していることが示唆される。

表 1 に示した ABA 型トリブロックコポリマーの熱分解温度 ( $T_d$ ) を比較すると、官能基をもたないポリ (2-AdVE)<sub>150</sub>-*b*-ポリ (NBVE)<sub>700</sub>-*b*-ポリ (2-AdVE)<sub>150</sub> が 331 °C の最も高い  $T_d$  を示し、官能基をもつポリ (AcHVE) やポリ (MOEOVE) をソフトセグメントにもつコポリマーの  $T_d$  はやや低下した。ヒドロキシル基を有するポリ (2-AdVE)<sub>150</sub>-*b*-ポリ (HHVE)<sub>700</sub>-*b*-ポリ (2-AdVE)<sub>150</sub> の  $T_d$  が他のコポリマーと比べて極端に低い値であるが、これは親水性のヒドロキシル基の影響でサンプル中の水分を十分に除去できていないため、ポリマーの重量損失が正しく評価できなかったと考えられる。

次に、ABA 型トリブロックコポリマーの溶媒への溶解性を、それぞれのブロックコポリマーの各ポリマーセグメントに対応するホモポリマーと比較して表 2 に示す。側鎖に官能基をもたないポリ (NBVE) は、無極性溶媒に広く可溶であり、極性溶媒への溶解性は低かった。それに対してエステル基を導入したポリ (AcHVE) は、*n*-ヘキサンに不溶、アセトンに可溶となったように、極性溶媒への親和性が高くなり、極性基を導入したことによる影響がみられた。さらに、より極性の高いヒドロキシル基を導入したポリ (HHVE) は、極性の高い THF にのみ可溶となった。またオキシエチレン鎖を有するポリ (MOEOVE) は、極性、無極性溶媒ともに幅広い溶解性を示した。このように、ポリマーの溶解性には置換基中に存在する官能基が大きく影響することがわかった。いずれの ABA 型トリブロックコポリマーも、ポリマー分子中に存在する A, B 両ポリマーセグメントがともに可溶である溶媒にのみ可溶であった。これらの ABA 型トリブロックコポリマーは、いずれも溶液キャスト法により成形が可能であり、製膜すると弾性体 (エラストマー) になった。

#### 4. 結 言

二官能性開始剤である BDAE とルイス酸である Et<sub>1.5</sub>AlCl<sub>1.5</sub> を組み合わせたリビング重合開始剤系を用いて、NBVE, AcHVE, MOEOVE の二官能性のリビングポリマーを生成し、2-AdVE を逐次添加し重合することでポリ (2-AdVE)-*b*-ポリ (NBVE)-*b*-ポリ (2-AdVE), ポリ (2-AdVE)-*b*-ポリ (AcHVE)-*b*-ポリ (2-AdVE), ポリ (2-AdVE)-*b*-ポリ (MOEOVE)-*b*-ポリ (2-AdVE) を合成した。また、ポリ (AcHVE) のエス

テル基を還元反応によりヒドロキシル基へ変換することでポリ (2-AdVE)-*b*-ポリ (HHVE)-*b*-ポリ (2-AdVE) を合成した。このように、ソフトセグメントに様々な官能基を有する全ポリビニルエーテル系の ABA 型トリブロックコポリマーを合成することができた。

これらの ABA 型トリブロックコポリマーは、溶媒に可溶性で、溶液キャスト法により無色透明の弾性のあるフィルムに成形することができた。さらに、すべての ABA 型トリブロックコポリマーにおいて、DSC 測定によりソフトセグメントポリマー単独の  $T_g$  が観測され、マイクロ相分離構造の形成が示唆された。また、ポリ (NBVE) とポリ (AcHVE) をソフトセグメントにもつブロックコポリマーは  $T_d$  が 300 °C 以上であり、高い熱的性質を示した。これらのことから、合成されたポリビニルエーテル主鎖のみからなる ABA 型トリブロックコポリマーは、新規の官能基を持った機能性熱可塑性エラストマーとして期待される。

#### 参考文献

- [1] E. C. Leonard: Vinyl and Diene Monomers, Part 1, John Wiley & Sons: New York, Chapter 7, pp 365-411 (1970).
- [2] M. Biswas, A. Mazumdar, and P. Mitra: In Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd ed., Volume 17; John Wiley & Sons: New York, pp 446-468 (1989).
- [3] J. Lal and J. E. McGrath: *Rubber Chem. Tech.*, **36**, 248-258 (1963).
- [4] J. Lal and J. E. McGrath: *Rubber Chem. Tech.*, **36**, 1159-1172 (1963).
- [5] J. Lal and J. E. McGrath: *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 3471-3487 (1965).
- [6] J. Lal and J. E. McGrath: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **5**, 785-793 (1967).
- [7] 浅井治海 編著: 熱可塑性エラストマーの展望, シーエムシー出版 (1992).
- [8] N. R. Legge, G. Holden, and H. E. Schroeder: In Thermoplastic Elastomers, A Comprehensive Review; Legge, N. R.; Holden, G.; Schroeder, H. E., Eds.; Hanser: Munich, Chapter 1, pp 1-12 (1987).
- [9] G. Holden: Understanding Thermoplastic Elastomers; Hanser: Munich, Chapter 2, pp 9-14 (2000).
- [10] T. Hashimoto, T. Namikoshi, S. Irie, M. Urushisaki, T. Sakaguchi, T. Nemoto, and S. Isoda: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **46**, 1902-1906 (2008).
- [11] T. Hashimoto, Y. Makino, M. Urushisaki, and T.



Sakaguchi: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 46, 1629-1637 (2008).

[12] T. Imaeda, T. Hashimoto, S. Irie, M. Urushisaki, and T. Skaguchi: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 51, in press (2013).

[13] T. Hashimoto, A. Takahashi, M. Urushisaki, and T. Sakaguchi: *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 48, 1641-1648 (2010).

