

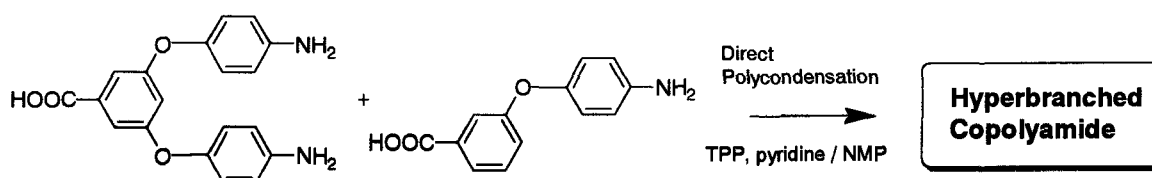
AB 型, AB₂ 型モノマーからの高分枝芳香族ポリアミド共重合体の合成と性質

東工大院理工 ○藤井憲・楊剛・寺境光俊・柿本雅明

1) 緒言

高分枝ポリマー(hyperbranched polymer)は AB₂ 型モノマーを一段階で重合することによって得られる高分子で, 各種有機溶媒に可溶であり低粘であり, 多くの反応性末端基を有する. また, 芳香族ポリアミドは耐薬品性, 高強度, 耐熱性などを持つ高性能高分子であるが難加工性という欠点がある. 我々は高分枝芳香族ポリアミドを合成し, それが各種有機溶媒に可溶であり末端修飾できることを報告した⁽¹⁾.

AB₂ 型モノマーと AB 型モノマーの共重合は Flory によって提案され⁽²⁾, 最初の高分枝ポリエステル共重合体が Kricheldorfらによって報告された⁽³⁾. そこで今回, これまで報告した AB₂ 型モノマーに対応する AB 型モノマーを合成し, 直接重縮合法を用いて組成比の異なる共重合体を合成した. 共重合体のフィルムを作成しその機械的特性について調べたのであわせて報告する.



2) 実験

3,5-ジヒドロキシ安息香酸, 3-ヒドロキシ安息香酸をそれぞれ 4-フルオロニトロベンゼンと反応させニトロ前駆体を得た. これらを Pd/C を用いて水素化還元することによって目的とする 3,5-ビス(4-アミノフェノキシ)安息香酸 (AB₂ 型モノマー), 3-(4-アミノフェノキシ)安息香酸 (AB 型モノマー) をそれぞれ得た. それらはエタノール, アセトンを用いた再結晶により精製した. AB₂ および AB 型モノマーを種々の仕込み比で亜リン酸トリフェニル/ピリジンの存在下に共重合させ, 数回の再沈殿により精製した. 得られたサンプルを FT-IR, ¹H-, ¹³C-NMR を用いて構造確認し, 溶解性試験, GPC, 粘度, TG, DSC(窒素雰囲気下, 昇温速度 10°C/min)測定を行った. 0.2g/ml DMF 溶液をガラス基板上にキャスト, 200°C で真空加熱乾燥することによって得たフィルムを用いて TMA 測定(プローブ針入法, 昇温速度 5°C/min), 引っ張り試験(試験片 5mm × 40mm, 引っ張り速度 4mm/min)を行った.

3) 結果と考察

得られたモノマーの仕込み比を段階的に変えて共重合した結果を表 1 に示す. 重合溶液をメタノールで 2 回再沈殿することにより, 白色粉末の共重合体が良好な収率で得られた. AB₂ 型モノマー成分の増加とともに NMP 溶液中での固有粘度は大きくなっ

Table 1. Preparation of copolymers from AB and AB₂ monomers a)

AB ₂ : AB b)	yield (%)	η_{inh}^d (dL/g)	M _w ^{e)}	PDI
100 : 0	95	0.22	9.8 x 10 ⁴	2.3
87.5 : 12.5	82	0.42	2.5 x 10 ⁵	3.8
75 : 25	93	0.27	1.7 x 10 ⁵	3.0
62.5 : 37.5	83 c)	0.41	3.3 x 10 ⁵	4.1
50 : 50	93	0.40	1.5 x 10 ⁵	2.4
37.5 : 62.5	82 c)	0.37	2.1 x 10 ⁵	3.3
25 : 75	91	0.46	2.2 x 10 ⁵	4.5
12.5 : 87.5	85 c)	0.68	2.8 x 10 ⁵	4.1
5 : 95	83 c)	0.96		
0 : 100	88 c)	0.77 d)		

a The direct polycondensation was conducted in the presence of LiCl, pyridine and TPP in NMP at 110 °C for 3h. b Feed molar ratio of monomers. c After 4 times of reprecipitation at yielding. d Inherent viscosity measured in concentrated NMP at a concentration of 0.5 g/dL at 30 °C. e Determined by GPC in DMF solution containing LiCl (0.01 mol/L). M_w and M_n were calculated based on polystyrene standards. f Inherent viscosity measured in concentrated sulfuric acid at a concentration of 0.5 g/dL at 30 °C.

た. GPC 測定でポリスチレン換算により算出した重量平均分子量は 98000~330000 であり充分高い分子量を持つことを確認した.

図 1 に 2 種の単独重合体と 50:50 共重合体の FT-IR スペクトルを示す. いずれもモノマーで観察されたカルボン酸の吸収(1685cm⁻¹)が消失し代わってアミド結合の吸収(1660cm⁻¹)が現れた. AB 単独重合体では 1266 cm⁻¹ に, AB₂ 単独重合体では代わりに 1300cm⁻¹ にエーテル結合由来の吸収が観察された. 共重合体には両方の吸収が単独重合体よりも小さく観察された.

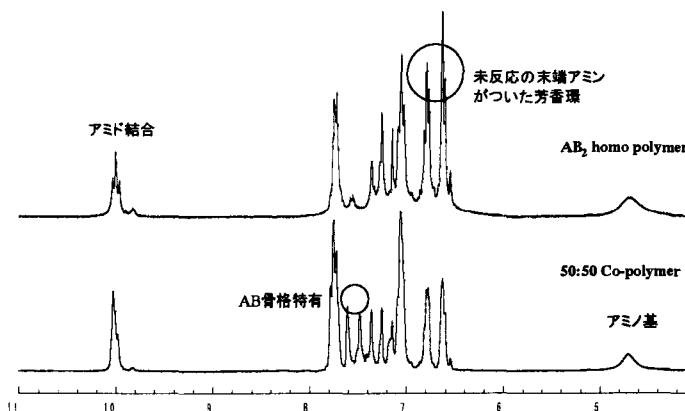


Figure 2. ¹H-NMR of homo and co polymers

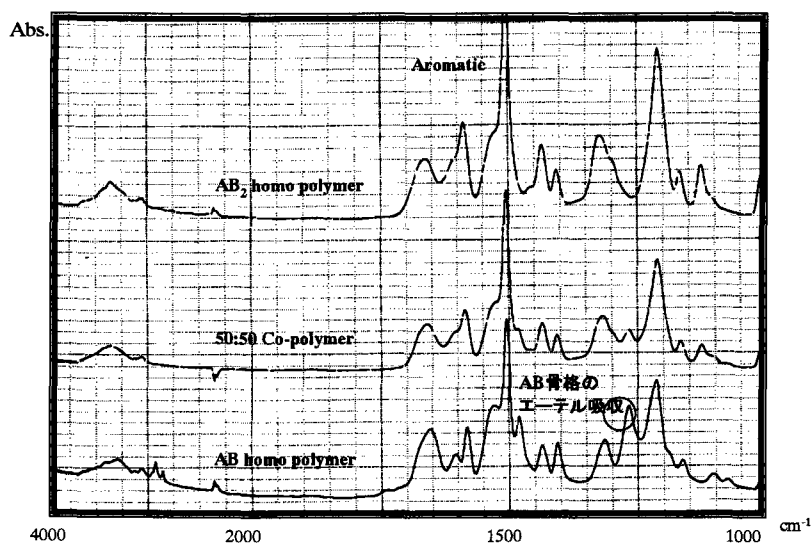


Figure 3. FT-IR of homo and co polymers.

1127 cm^{-1} (AB_2 骨格のエーテル由来), 1481 cm^{-1} (AB 骨格の芳香環 C-C 伸縮)の吸収にも仕込み比に応じた変化が見られた.

図2に AB_2 単独重合体と 50:50 共重合体の $^1\text{H-NMR}$ を示す. いずれのスペクトルにおいても 10.0ppm にアミド結合生成を示すピーク, 4.7ppm に未反応アミノ基由来のピークが観察された. 共重合体のスペクトルでは 7.4-7.6ppm に AB 骨格由来のピークが観察された.

AB , AB_2 モノマーから得られる共重合体の構造は図3に示すような5つの構成単位に分けることができる. 50:50 共重合体の $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルでアミドカルボニル由来のシグナルは5本あり, 先にあげた構成単位に

応ずると考えられる. それらの積分比 ($\text{D}:\text{L}:\text{T}:\text{L}_1:\text{T}_1 = 3.8:4.3:1.0:6.8:2.9$) は統計的手法から求められた値 ($4:4:1:6:3$) と一致した⁽⁴⁾.

表2に得られたポリマーの溶解性試験の結果を示す. AB 単独重合体は NMP に一部可溶であるが, AB_2 モノマーの仕込み比が大きくなるに従ってポリマーの溶解性が向上しており分岐部導入の効果が現れている. また, AB_2 単独重合体は溶液粘度が低いためにキャストフィルムは得られないが, AB 型モノマーの仕込み比が 12.5% から 87.5% の共重合体は DMF や NMP 溶液をキャストすることによってフレキシブルなフィルムを得ることができた. AB 単独重合体は溶解

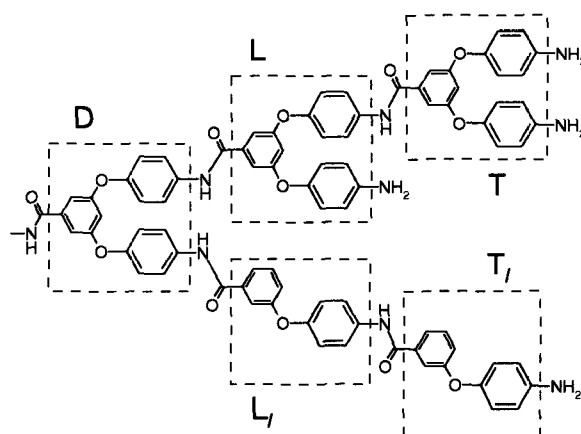


Figure 3. Proposed repeating units of the copolymer from AB and AB_2 monomers.

Table 2. Solubility of resulting polymers.

$\text{AB}_2:\text{AB}$ ^{a)}	Solubility ^{b)}					
	NMP	DMAc	DMSO	DMF	<i>m</i> -Cresol	methoxyethanol
100:0	+	+	+	+	+	+
87.5:12.5	+	+	+	+	+	+
75:25	+	+	+	+	+	+
62.5:37.5	+	+	+	+	+	-
50:50	+	+	+	+	+	-
37.5:62.5	+	+	+	+	+	-
25:75	+	+	+	+	+	-
12.5:87.5	+	+	+	+	-	-
5:95	+	-	-	-	-	-
0:100	±	-	-	-	-	-

^{a)} Feed molar ratio of AB_2 vs. AB

^{b)} + : soluble - : insoluble ± : partially soluble

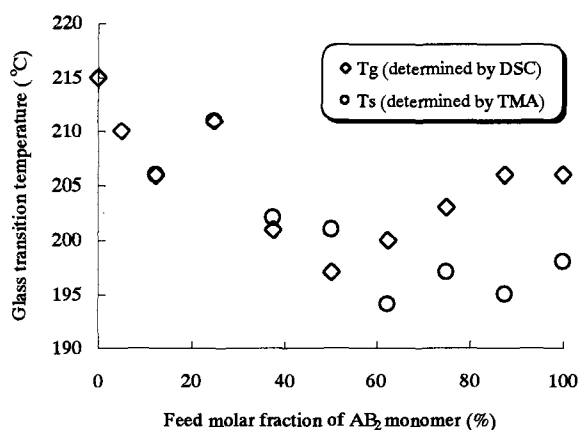


Figure 4. Plot of T_g and T_s of polymer against the molar ratio of the AB_2 unit.

性が低いために製膜することができなかった。

ポリマーの熱的性質を TG, DSC, TMA を用いて調べた。TG よりすべてのポリマーの5%重量減少温度は400°C以上であることが分かった。DSC 測定より求めた共重合体のガラス転移温度は 206°C (AB₂ 単独重合体) から 215°C (AB 単独重合体) まで仕込み比に応じて変化していることがわかった。TMA によるポリマーフィルムの軟化点 (T_s) も AB₂ モノマーの比率の増加とともに低くなった。仕込み比を横軸, 温度を縦軸にとるとポリマーの T_g, T_s が連続的に変化している様子が見られた(図 4)。

ポリマーの機械的性質を調べるために引っ張り試験を行った。組成の異なる3種のポリマーフィルムより得られた応力-歪曲線を図 5 に示す。各フィルムの伸びは 4%程度で大きな変化は見られないが、破断応力には3倍以上の変化が見られた。初期の勾配から計算したヤング率は仕込み比に応じて2.40 GPa から1.57GPa まで変化した(図 6)。AB₂ モノマーの

仕込み比が 50%までは AB モノマーの仕込み比が大きくなるに従ってヤング率が急激に低下するが、50~100%の間では大きな変化が見られなかった。

(¹): G. Yang, M. Jikei and M. Kakimoto, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2215. (²): P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2718. (³): H. R. Kricheldorf, Q.-Z. Zang, G. Schwarz, *Polymer* **1982**, *23*, 1821 (⁴): H. Frey and D. Höfner, *Acta Polym.* **1999**, *50*, 67.

PREPARATION AND PROPERTIES OF AROMATIC HYPERBRANCHED CO-POLYAMIDE FROM AB AND AB₂ TYPE MONOMERS, Ken FUJII, Gang YANG, Mitsutoshi JIKEI, Masa-aki KAKIMOTO : Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan, Tel 03-5734-2429, Fax 03-5734-2875, e-mail fujii@o.cc.titech.ac.jp

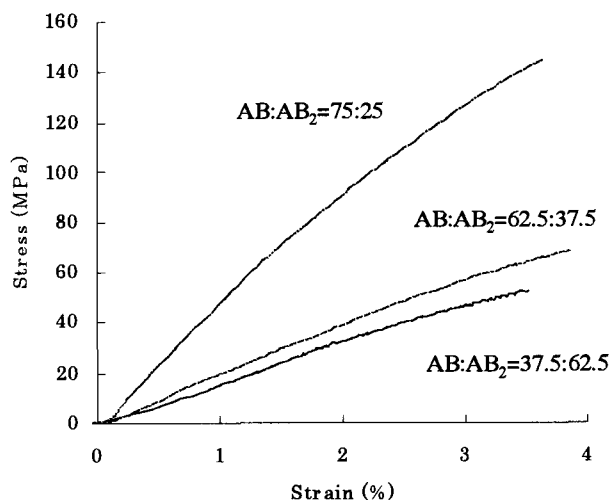


Figure 5. Stress-strain curves of copolymers measured by tensile test.

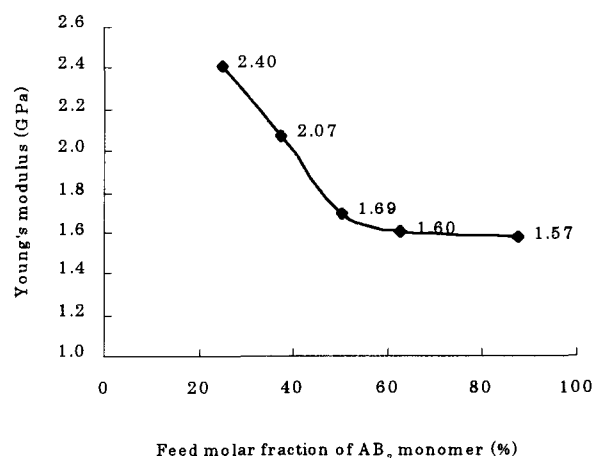


Figure 6. Plot of Young's modulus of the copolymer against the molar ratio of the AB₂ unit.