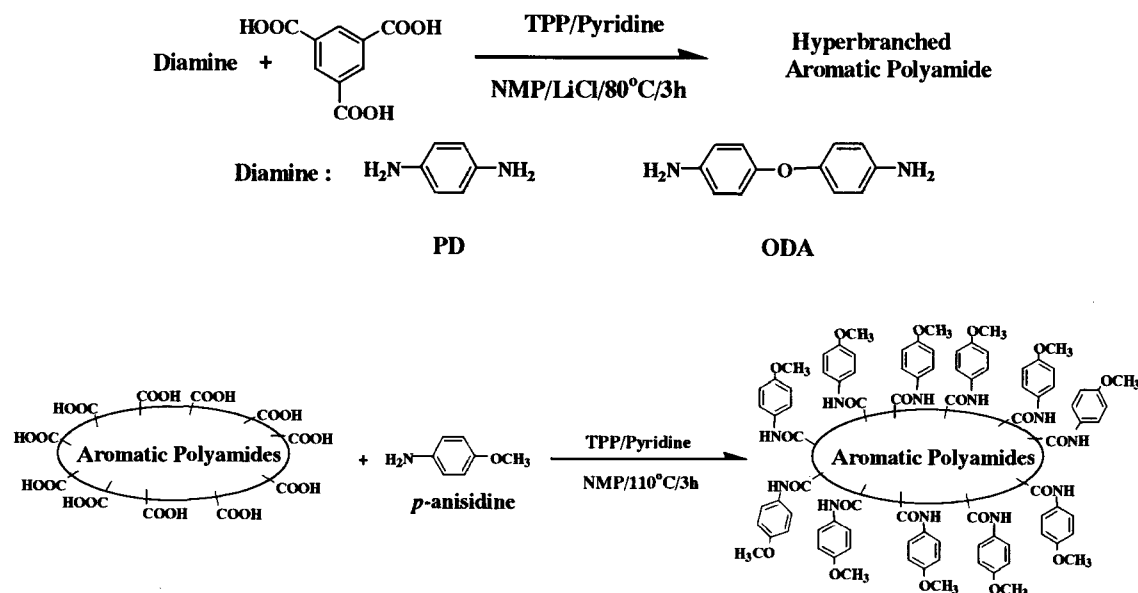


ジアミンとトリカルボン酸の直接重縮合法により合成した 芳香族ポリアミドの熱特性と機械特性評価

東工大院理工 寺境 光俊 ・ 〇林 修 ・ 柿本 雅明

[緒言] 近年, AB_x型モノマーの1段階重合により合成され, 不規則かつ多くの枝分かれを持つ構造をした AB_x型ハイパーブランチポリマーの研究が盛んである. これらの高分子は, 同じ分子量の線状高分子と比べて低粘度, 非晶性であること, 有機溶媒に高い溶解性を示すことなどが特長として挙げられる. 通常, AB₂型ハイパーブランチポリマーの合成には AB₂型モノマーが必要とされ, モノマー合成が困難であるが, 最近我々は, 市販されている A₂型モノマー, B₃型モノマーから直接重縮合法により1段階で AB₂型ハイパーブランチポリマーに類似した構造をした芳香族ポリアミドを合成することに成功し報告した. 今回, 芳香族ポリアミドを合成するにあたりゲル化しない重合条件を検討するとともに, 未反応 COOH 基を末端修飾することにより, 生成重合体の末端修飾前後での熱特性の比較とキャストフィルム作製による機械特性を評価した.

[実験] 縮合剤として垂リン酸トリフェニル (以下 TPP) を用いて, ジアミン (*p*-phenylene diamine-PD or 4,4'-oxyphenylene diamine-ODA) とトリメシン酸 (以下 TMA) を直接重縮合法により芳香族ポリアミドを合成した. FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR を用いて構造解析を行った.



合成したポリマーに数多く含まれる未反応カルボン酸を *p*-anisidine で末端修飾し, GPC により分子量測定を行った. 合成したそれぞれのポリマーを溶媒に溶かしてガラス板上でキャストフィルムを作製し, TG/DTA, DMA, TMA によりポリマーの熱特性を調べた. また引っ張り試験を行うことにより機械特性の違いについて評価した.

【結果と考察】等モルのTMAとPDあるいはODAの縮合剤を用いた直接重縮合法において、重合系がゲル化せず、かつ高い固有粘度をもつポリマーを単離することができる重合条件を検討した (Table1). PDとTMAの重合ではPDに対してTPPが3モル等量、重合時間5時間のとき固有粘度 1.3 dL/g程度のポリマーが高収率で得られた。ODAとTMAの重合ではODAに対してTPPが2モル等量、LiCl 0.6g (NMP100ml中)の時、固有粘度 1.2dL/g程度のポリマーが得られた。無機塩 (LiCl) 量の増加とともに生成重合体の固有粘度が上昇することにより、LiClが反応促進の働きをしていることがわかった。

Table1. Direct Polycondensation of Diamines and Trimesic Acid in the Presence of Condensation Agents^a

Code	NMP (ml)	TPP (mmol)	Pyridine (ml)	LiCl (g)	Yield (%)	η_{inh}^b (dL/g)
PD1	50	20	7.5	1.0	gel	—
PD2	80	20	7.5	1.0	86	0.48
PD3 ^c	80	30	7.5	0	83	1.30
ODA1	80	20	7.5	1.0	gel	—
ODA2	100	20	5.0	0.2	78	0.63
ODA3	100	20	5.0	0.4	84	0.86
ODA4	100	20	5.0	0.6	87	1.22

^a The polymerization was carried out with an equimolar amount of an diamines(10mmol) and TMA(10mmol) in the presence of triphenyl phosphite and pyridine at 80°C for 3h.

^b Measured at a concentration of 0.5g/dL in DMF containing LiBr(0.01mol/L) at 30°C.

^c The reaction time is 5h.

¹H-NMRより生成重合体の帰属を行った (Fig1). 10.3ppm付近にはアミド結合由来のピーク, 8.7ppm付近にはトリメシン酸のベンゼン環由来のピーク, 7-8ppm付近にはジアミンのベンゼン環由来のピークを確認した。生成重合体に数多く含まれるCOOH基を *p*-anisidineで末端修飾した (Table2)。FT-IRにより 1710cm⁻¹付近にカルボン酸由来のピークの消失, 1030cm⁻¹付近にメトキシ基由来のピークの出現を確認し, 末端修飾が行われたことを確認した。¹H-NMRより末端修飾後の帰属を行った (Fig2)。6.9,7.7ppm付近には *p*-anisidineのベンゼン環由来ピーク, 3.8ppm付近には *p*-anisidineのメトキシ基由来のピークを確認した。ポリマーの固有粘度は末端修飾後, PDポリマーは0.1dL/g, ODAポリマーは0.02dL/g減少した。

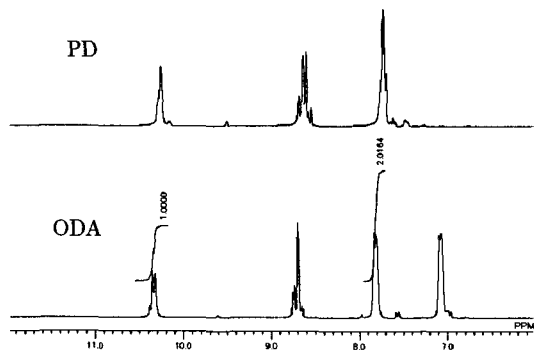


Figure1. ¹H-NMR spectra of polyamides

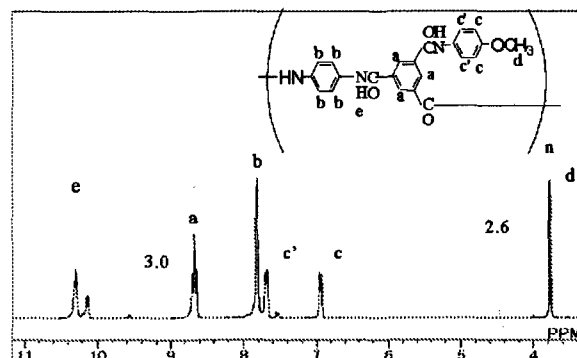


Figure2. ¹H-NMR spectrum of PD polyamide end-capped with *p*-anisidine

Table3. Thermal Properties of Polyamides

Code	DMA ^{a)} T _g (°C)	TMA ^{b)} T _s (°C)
PD3	259	267
PD3ec	—	237
ODA3	234	231
ODA3ec	—	217

a) : Determined by DMA at a heating of 3°C/min in air

b): Determined by TMA at a heating of 5°C/min in air

引っ張り試験により生成重合体の機械特性を評価した。PD ポリマー、ODA ポリマー共に破断強度は約 95MPa、ヤング率は約 2GPa とほぼ同等の値を示した。しかしながら破断ひずみは ODA ポリマーが 15.3%、PD ポリマーが 7.5%と ODA ポリマーの方が大きく、約 2 倍の値を示した。モノマー構造が *p*-phenylene diamine よりも 4,4'-oxyphenylene diamine の方がフレキシブルであるからと考えられる。

Table4. Mechanical Properties of the Polyamides

Polymer	Elongation at Break (%)	Tensile Strength (MPa)	Young's Modulus (GPa)
PD3 ^a	7.5	94	1.97
ODA3 ^b	15.3	97	2.04
ODA3ec	13.1	104	1.92

^aThe film was cast from polymer solution of NMP

^bThe film was cast from polymer solution of DMF

末端修飾後のポリマーはに固有粘度が 1.1dL/g を超えているにも関わらず、キャストフィルム作製は困難であった。PDec ポリマーから作製したフィルムは引っ張り試験を行うことのできない比較的にもろいフィルムであったが、ODAec ポリマーから作製したフィルムは末端修飾前のフィルムと同様、引っ張り試験を行うことが可能であった。その結果、破断ひずみは約 15%減少し、破断強度が約 7%増加、ヤング率が約 5%減少した。末端官能基がカルボキシル基からメトキシベンゼン基に置換されたことによって、より剛直な構造をしたために破断強度が増加し、末端修飾前に比べて若干破断ひずみが減少したと考えられる。

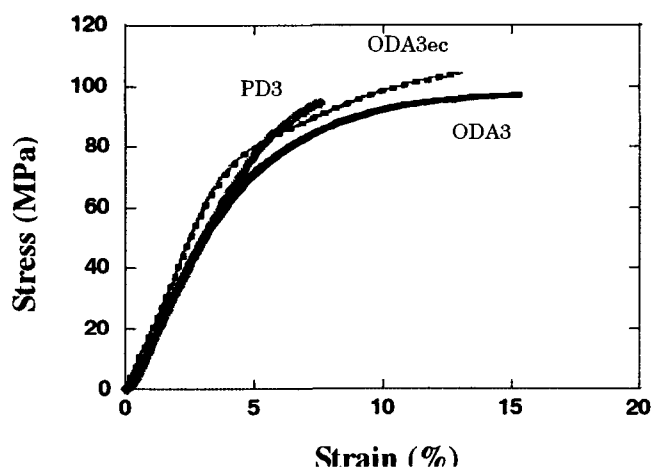


Figure4. Stress-Strain curves of polyamide films and end-capped polyamide film

Table3. Thermal Properties of Polyamides

Code	DMA ^{a)} Tg (°C)	TMA ^{b)} Ts (°C)
PD3	259	267
PD3ec	—	237
ODA3	234	231
ODA3ec	—	217

a): Determined by DMA at a heating of 3°C/min in air

b): Determined by TMA at a heating of 5°C/min in air

引っ張り試験により生成重合体の機械特性を評価した。PD ポリマー、ODA ポリマー共に破断強度は約 95MPa、ヤング率は約 2GPa とほぼ同等の値を示した。しかしながら破断ひずみは ODA ポリマーが 15.3%、PD ポリマーが 7.5%と ODA ポリマーの方が大きく、約 2 倍の値を示した。モノマー構造が *p*-phenylene diamine よりも 4,4'-oxyphenylene diamine の方がフレキシブルであるからと考えられる。

Table4. Mechanical Properties of the Polyamides

Polymer	Elongation at Break (%)	Tensile Strength (MPa)	Young's Modulus (GPa)
PD3 ^a	7.5	94	1.97
ODA3 ^b	15.3	97	2.04
ODA3ec	13.1	104	1.92

^aThe film was cast from polymer solution of NMP

^bThe film was cast from polymer solution of DMF

末端修飾後のポリマーは固有粘度が 1.1dL/g を超えているにも関わらず、キャストフィルム作製は困難であった。PDec ポリマーから作製したフィルムは引っ張り試験を行うことのできない比較的にもろいフィルムであったが、ODAec ポリマーから作製したフィルムは末端修飾前のフィルムと同様、引っ張り試験を行うことが可能であった。その結果、破断ひずみは約 15%減少し、破断強度が約 7%増加、ヤング率が約 5%減少した。末端官能基がカルボキシル基からメトキシベンゼン基に置換されたことによって、より剛直な構造をしたために破断強度が増加し、末端修飾前に比べて若干破断ひずみが減少したと考えられる。

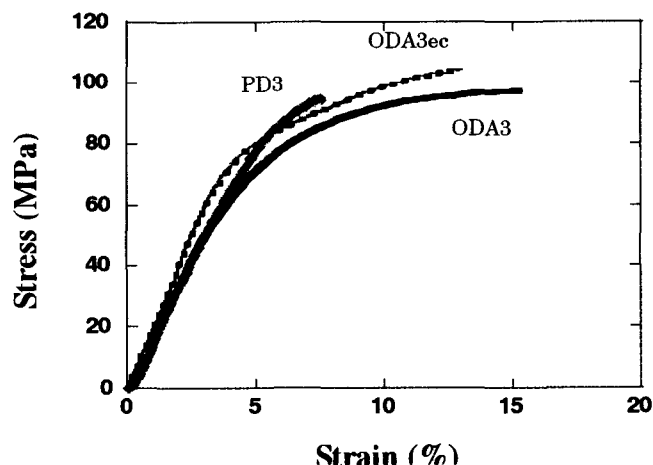


Figure4. Stress-Strain curves of polyamide films and end-capped polyamide film