

高分枝芳香族ポリアミドを用いた付加重合性ポリマーとの複合材料の合成

東工大 理工 ○金子亮介・寺境光俊・柿本雅明

1) 緒言

近年高分子材料の性能、機能に関する要求が、最先端分野の高度化に伴って多様化している。このため、単独のポリマーで多様な要求を満足させるのは困難な状況であり、異なった高分子の複合化による多成分系高分子材料の研究が行われている。最近では dendritic polymer を一成分とした高分子材料の研究も行われており、 dendritic polymer を用いた新規機能材料の創成が期待できる。今回は、加熱溶融重縮合により得られた高分枝芳香族ポリアミドの末端基をアクリル酸クロリド、メタクリル酸クロリド、アリルグリシジルエーテルを用いて置換した付加重合性基を有するポリマーを合成した。得られた高分枝芳香族ポリアミドの硬化反応、付加重合性ポリマーとの複合材料の合成を試みたので報告する。

2) 実験

1. 高分枝芳香族ポリアミドの合成

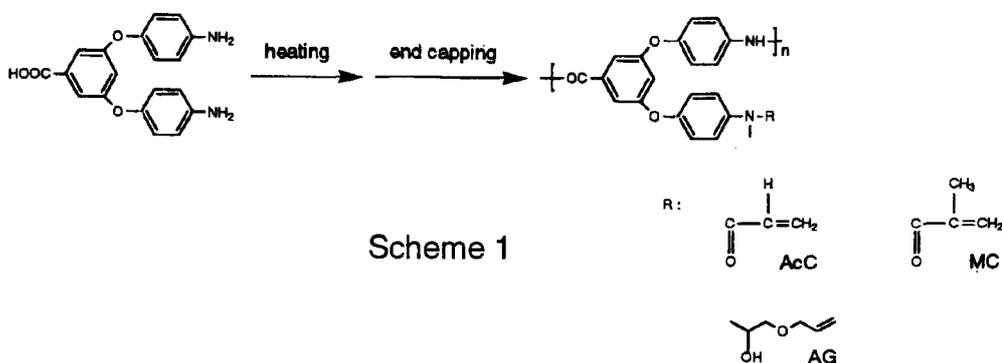
3,5-ジヒドロキシ安息香酸と4-フルオロ-1-ニトロベンゼンを出発物質として AB₂ 型モノマー、3,5-ビス(4-アミノフェノキシ)安息香酸を合成した^{1),2)}。このモノマーをセパラブルフラスコに投入し、アルゴン気流下、235°Cで5分間加熱して高分枝芳香族ポリアミドを合成した。

2. 高分枝芳香族ポリアミドの末端置換

得られたハイパーブランチポリアミドを DMAc に溶解し、アクリル酸クロリド (AcC)、メタクリル酸クロリド (MC) によるポリマーのエンドキャップ反応の場合、この溶液をドライアイス-アセトン浴で凍結後、6等量のエンドキャップ剤を添加し、窒素雰囲気下、室温で6時間攪拌した。一方、アリルグリシジルエーテル (AG) によるエンドキャップ反応の場合、この溶液にアリルグリシジルエーテル、ヒドロキノン、プロピオン酸を添加し、窒素雰囲気下、100°Cで24時間攪拌した (Scheme 1)。

3. 硬化反応および複合材料の合成

エンドキャップしたポリマーとラジカル開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を DMF 中に溶解し、その溶液を KBr 板およびガラスシャーレ上に展開した後、窒素雰囲気下 100°C で 24 時間加熱してフィルムを作成した。その後 160°C にて 3 時間真空乾燥を行いフィルムを乾燥した。コモノマーとしてメタクリル酸 (MA)、酢酸ビニルを用いることで共重合も行った。



3) 結果と考察

AB₂型モノマーを無触媒で加熱溶融重縮合して得られたハイパーブランチポリアミドのMnはモノマーの仕込み量に関わらず約10000、Mwは約14000でMw/Mnは約1.3であった。0.5g/dLのDMF中、30°Cでの固有粘度 (η_{inh}) は約0.12dL/gであった。またガラス転移温度 (T_g) は約175°Cに観測された。ポリマーの構造確認は¹H-NMRおよびIRにより行った。

合成した高分枝芳香族ポリアミド中に存在するアミノ基末端をアクリル酸クロリド (AcC)、メタクリル酸クロリド (MC)、アリルグリシジルエーテル (AG) を用いて置換した。¹H-NMRスペクトルにおいて、各々アクリル基、メタクリル基、アリル基のプロトン由来のピークと芳香環プロトン由来のピークの積分比から、末端基がほぼ100%エンドキャップ剤で置換されたAB₂ポリマーが得られたことを確認した (Fig.1)。ポリマーの分子量はいずれもエンドキャップ後に増加した。0.5g/dLのDMF中、30°Cでの固有粘度 (η_{inh}) はエンドキャップ前後で大きな変化は観測されなかった (Table1)。

アクリル酸クロリドおよびメタクリル酸クロリドでエンドキャップしたポリマーのキャストフィルムを作成し、窒素雰囲気下100°Cで24時間加熱することで硬化反応を行った。IRスペクトルから、加熱処理後では980cm⁻¹付近のアクリル基およびメタクリル基の吸収が減少しており、アクリル基およびメタクリル基が消費されたことを確認した (Fig.2)。またモノマーにメタクリル酸をさらに用いることで付加重合性ポリマーとの複合材料の合成を行った。単独重合の場合に比べてビニル基の転化が促進されたことをIRスペクトルにおいて確認した (Fig.2)。また得られたフィルムは、DMAc、DMFなどのアミド系溶媒、2-メトキシエタノール、THF、m-クレゾール、クロロホルムに溶解せず残存しており、架橋による不溶化が起きていることを確認した。

Table1. Properties of the end-capped AB₂ polymers

Run	temp. (°C)	time (hr)	ep ^{a2 (molar ratio)}	polym. yield (%)	Mn	Mw	Mw/Mn	η_{inh} (dL/g)
AcC	25	6	6	94	15000	20000	1.3	0.12
MC	25	6	6	87	14000	18000	1.3	0.12
AG ^b	100	24	80	100	25000	30000	1.2	0.11

a) ep: end capping reagent.

b) in the presence of propionic acid (150 equiv.) and a small amount of hydroquinone.

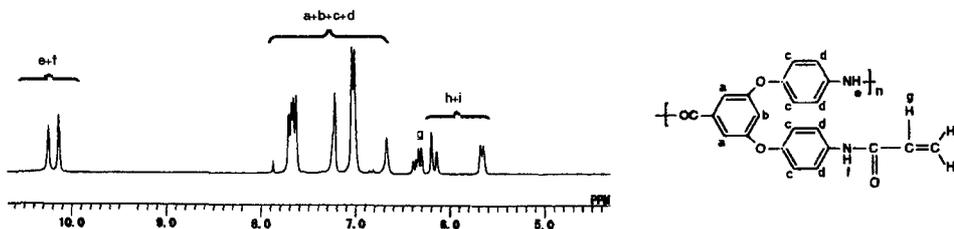


Fig.1. ¹H-NMR spectrum of AB₂ acryloyl chloride end-capped polymer.

アリルグリシジルエーテルの場合は、加熱処理前後におけるIRスペクトルの変化は観測されなかった。これはアリル基同士のカップリングが起こりにくいためと考えられる。この系にモノマーとして酢酸ビニルを用いると、IRスペクトルにおいてアリル基の減少がみられ、アリル基転化の促進が観測された。

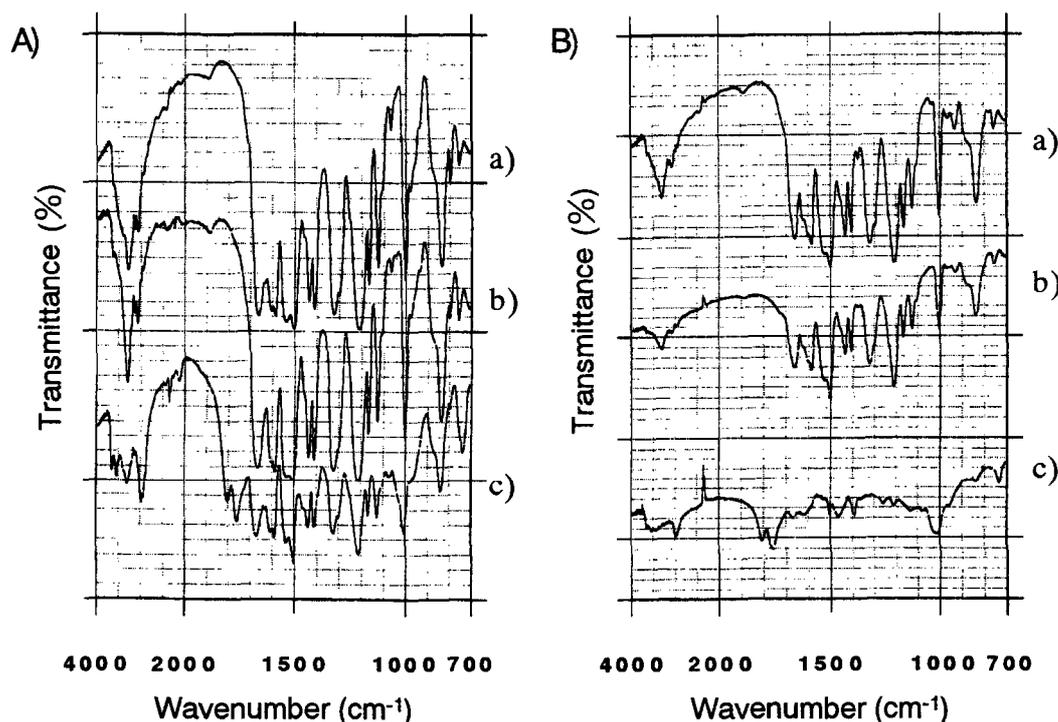


Fig. 2 Change in IR spectrum of AB₂ end-capped polymer with AIBN. A) acryloyl chloride end-capped polymer and B) methacryloyl chloride end-capped polymer. a) before polymerization, b) after homopolymerization, and c) after copolymerization.

また未修飾のハイパーブランチポリアミドからは自己支持性のフィルムは得られなかったが、メタクリル酸クロリドでエンドキャップしたポリマーとメタクリル酸を共重合して得た高分枝芳香族ポリアミドと付加重合性ポリマーとのコンポジットフィルムは、自己支持性のフィルムとなった。メタクリル酸と末端ビニル基の幅広い仕込みモル比 (<110) において、透明性のある黄色のフィルムであった。

得られたコンポジットフィルムの熱的性質をTGA、DSCおよびTMAを用いて検討した結果をFig.3,4に示す。TGA測定の結果においては、メタクリル酸クロリドでエンドキャップしたポリマーを用いたコンポジットフィルムの1wt%重量減少温度(T₁)は、メタクリル酸と末端ビニル基の仕込みモル比によらず、未修飾のハイパーブランチポリアミドのT₁より低い値となった。これは末端ビニル基およびモノマーであるメタクリル酸に由来する脂肪族炭化水素の熱分解によるものと考えられる。しかしながらメタクリル酸と末端ビニル基の仕込みモル比はガラス転移温度(T_g)および軟化点(T_s)に影響を与えた。メタクリル酸モノマーの添加に伴いコンポジットフィルムのガラス転移温度は2つの領域に区分できた。1つはガラス転移温度が観測されない領域であり、もう一方は未修飾のハイパーブランチポリアミドのガラス転移温度に比べ低い値を示す領域である。前者の領域においてはメタクリル酸モノマーの仕込み比が低いため、末端ビニル基を架橋点とする架橋点間のポリメタクリル酸の分子量が相対的に低くなる。このため架橋密度が相対的に高くなり、ポリマー鎖の運動性がより

抑制されてガラス転移温度が観測されなかったものと考えられる。一方、後者の領域においてはメタクリル酸モノマーの仕込み比が高いため、架橋点間のポリメタクリル酸の分子量が相対的に高く架橋密度が相対的に低くなり、ポリマー鎖の運動性が高まったものと考えられる。またコンジットフィルムの軟化点は、メタクリル酸とビニル基の仕込みモル比が1.45の場合177°Cであり、仕込みモル比が7.5では194°Cに増加した。その後モル比が増加するにつれてフィルムの軟化点は減少し、仕込みモル比が105では154°Cとなった。コンジットフィルムのガラス転移温度同様に軟化点にも、架橋点間のポリメタクリル酸の分子量に起因する架橋密度が関与していると考えられる。つまりメタクリル酸とビニル基の仕込みモル比が増加するにつれ架橋密度が高くなり、仕込みモル比が7.5において最も架橋密度が高くなり、その後モル比が増加するにつれて架橋密度が低くなりポリマー鎖の運動性が高まったと考えられる。

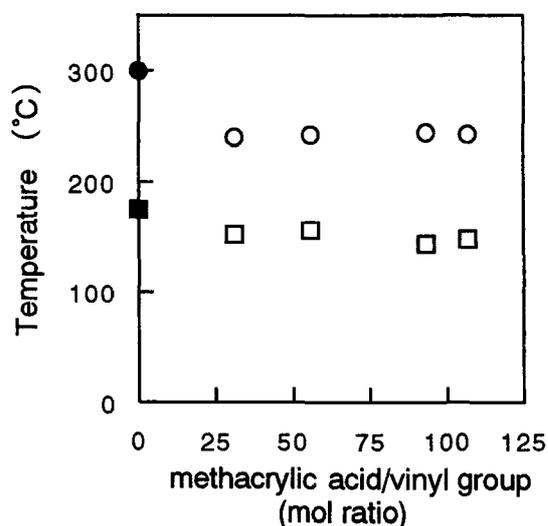


Fig.3 T₁ (○) and T_g (■) for MC-MA composite materials : (●) T₁ of AB₂ polymer ; (■) T_g of AB₂ polymer.

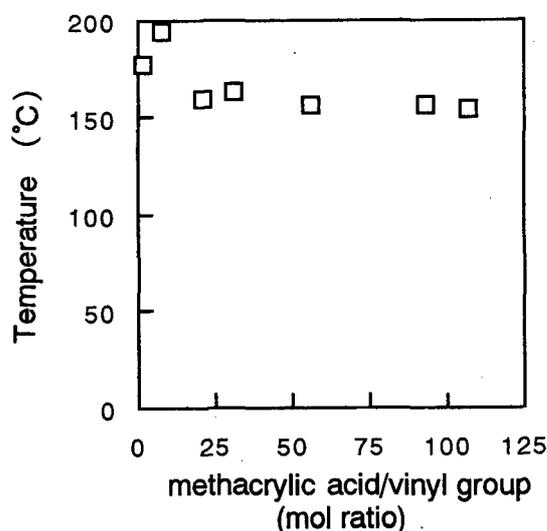


Fig. 4 Dependence of T_s of the MC-MA composite materials on the amount of methacrylic acid comonomer.

References

- 1) Yang, G.; Jikei, M.; Kakimoto, M. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5964.
- 2) Yang, G.; Jikei, M.; Kakimoto, M. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2215.

Preparation of Composite Materials Composed of Hyperbranched Aromatic Polyamide and Vinyl Polymers

Ryosuke Kaneko, Mitsutoshi Jikei, and 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: rkaneko@mail-o.cc.titech.ac.jp