

重合相変化を利用した芳香族ポリエステル共重合体の調製 — せん断流動速度と印加時間が共重合組成に及ぼす影響 —

岡山大学院環境 ○市森俊充・山崎慎一・木村邦生

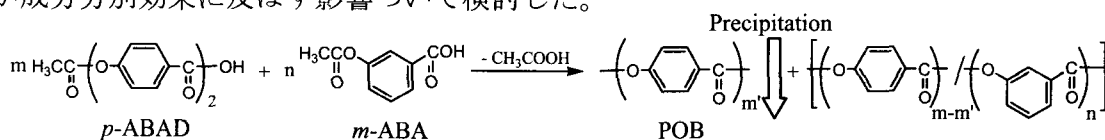
要旨

流動パラフィン中高温下で 4-(4-アセトキシベンゾイルオキシ)安息香酸(*p*-ABAD)と *m*-アセトキシ安息香酸(*m*-ABA)を重合すると、オリゴマーの結晶化を経由して、仕込み比率に比べて著しく *p*-オキシベンゾイル(*p*-OB)共重合比率(χ_p)の高いポリマーが選択的に生成した。例えば、*p*-OB 成分の仕込み組成比(χ_f)が 40mol%の場合、得られたポリマー中の χ_p 値は 82.5mol%であった。この成分分別重縮合では、まず *p*-ABAD と *m*-ABA との反応速度差と量体数効果により *p*-OB ホモオリゴマーが溶液内で優先的に生成し、溶解性が低いために結晶化する。続いて、生成した結晶内で固相重合が進行し、ほぼ *p*-OB 成分のみからなるポリマーが生成する。液相中で *m*-オキシベンゾイル(*m*-OB)成分を含んだコオリゴマーも生成するが、溶解性が高いために析出することができず、結晶中には含まれない。 χ_f 値が 40mol%の重合系に重合開始時から流動速度 489s⁻¹のせん断流動を印加すると、 χ_p 値は 93.7mol%と向上し、成分分別効果が増大した。せん断流動を印加すると、*p*-ABAD と *m*-ABA の反応速度はいずれも増大したが、*m*-ABA の反応速度がより増大するために、両者の反応速度差は低下した。しかし、せん断流動の印加により、*p*-OB ホモオリゴマーの結晶化が促進され、コオリゴマーの結晶化は僅かに抑制されることによって、成分分別効果が増大することが分かった。この結果を踏まえて、 χ_f 値が 40mol%において、静置下で重合を開始し、オリゴマーの結晶化開始後から 489s⁻¹のせん断流動を印加して重合したところ、 χ_p 値が 96.1mol%にまで増大し、成分分別効果がさらに向上することを見出した。流動速度に加えてせん断を印加する時間を変えることによって共重合組成を制御することが可能である。

1 諸言

p-アセトキシ安息香酸(*p*-ABA)と *m*-ABA との二元共重合を貧溶媒中で行うと、殆ど共重合成分を含まないポリ(*p*-オキシベンゾイル)(POB)結晶を選択的に調製できることを見出し、成分分別重縮合法として報告してきた^{1,2}。この成分分別重縮合は以下の機構により発現する。まず、モノマーの反応速度差によって、重合初期では *p*-OB ホモオリゴマーがコオリゴマーより優先的に生成する。このホモオリゴマーは溶解性が低いために析出し、結晶を形成する。その後、液相中で *m*-OB 成分を含むコオリゴマーも生成するが、溶解性が高いために析出しにくい。分子量の増大等によってコオリゴマーが析出しても、偏斥効果により *p*-OB ホモオリゴマーの結晶には取り込まれない。ホモオリゴマー結晶内で固相重合が進行し、POB が生成する。

p-ABA の 2 量体である *p*-ABAD を用いて *m*-ABA との共重合を同様に行ったところ、量体数効果に加えて両者の反応速度差が増大するために、成分分別効果が著しく向上することも見出している(Scheme)³。また、*p*-ABA と *m*-ABA との共重合にせん断流動を印加すると、反応速度やオリゴマーの溶解性にせん断流動速度依存性が現れ、共重合組成の制御が可能であることも明らかにしてきた⁴。これらの結果を踏まえて、本研究では、せん断流動場での *p*-ABAD と *m*-ABA の共重合において、せん断の流動速度や印加時間が成分分別効果に及ぼす影響について検討した。



Scheme Selective synthesis of POB

2 実験

円筒型攪拌翼を備えた筒型重合管(クリアランス 3mm)に流動パラフィンを仕込み、微弱な窒素気流下で昇温した。330°C に到達した時点で、*p*-ABAD と *m*-ABA を所定のモル比になるように添加した。重合濃度は 1.0% とした。以下、*p*-OB 成分の仕込みモル比を χ_f として表す。その後、所定のタイミングでせん断流動を印加し、330°C で 6 時間重合を行った。析出したポリマーは熱時濾過により回収した。得られたポリマーを加水分解し、ガスクロマトグラフィーによる共重合組成分析によってポリマー中の *p*-OB 成分含有率(χ_p)を算出した。

3 結果と考察

重合開始時からせん断流動を印加した場合の、析出したポリマー収率と χ_p 値を Figure 1 に示す。せん断流動を印加することによって、収率に減少傾向が見られた。析出したポリマー中の χ_p 値は、いずれの場合も χ_f 値よりも高く、成分別効果を確認した。静置下において共重合を行うと、量体数効果により成分別効果が向上するが、せん断流動を印加すると χ_p 値が更に増大し、成分別効果が著しく向上した。特に、せん断流動速度(γ)が 489s⁻¹ では、 χ_f 値が 50mol% まで *p*-OB 成分のみからなるホモポリマーが生成し、 χ_f 値が 40mol% においても χ_p 値は 93.7mol% と、ほぼ *p*-OB 成分からなるポリマーが生成した。

前述したように、成分別重縮合はモノマーの反応速度差とオリゴマー相分離挙動の共重合組成依存性により発現する。そこで、各せん断流動速度における *p*-ABAD と *m*-ABA の反応速度を調べた。いずれの反応も 2 次反応速度式に従い、重合初期における反応速度定数 k_2 を算出した。その結果を Table にまとめる。いずれのせん断流動速度においても、*p*-ABAD の方が *m*-ABA よりも反応が速いことが分かった。せん断流動速度の増大とともに *p*-ABAD と *m*-ABA とともに反応速度が増大したが、*m*-ABA の反応速度は *p*-ABAD よりもせん断流動速度依存性が高く、せん断流動速度の増大とともに反応速度差は低下した。しかし、せん断流動を印加することによって *p*-OB ホモオリゴマーの結晶化はより促進され、コオリゴマーの結晶化は僅かに抑制された。この効果により、成分別効果が向上することが分かった。せん断を印加するとホモオリゴマーの結晶化は促進されるが、反応速度差は減少する。よって、反応速度に関してはせん断流動が負の効果をもたらしている。相分離が起こるまでの重合初期においては、ホモオリゴマーが生成しやすいようにせん断を印加せず、相分離が起こる前後からせん断を印

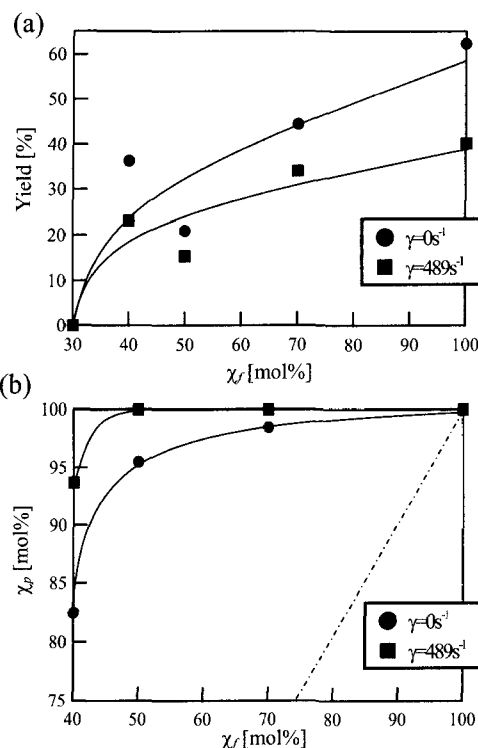


Figure 1 Plots of (a) yield and (b) χ_p of precipitated polymers as a function of χ_f at shear rate of 0 and 489s⁻¹.

Table Second-order kinetic constants under shear flow ^a			
Monomer	Shear rate [s ⁻¹]	k_2 [L·mol ⁻¹ ·min ⁻¹]	Ratio of k_2 ^b
<i>p</i> -ABAD	0	0.24	8.0
	147	0.37	7.4
	489	0.56	4.3
<i>m</i> -ABA	0	0.03	-
	147	0.05	-
	489	0.13	-

^a Measurements were carried out in LPF at 330°C and a conc. of 1.0%

^b k_2 of *p*-ABAD / k_2 of *m*-ABA

加しホモオリゴマーの結晶化を促進させることによって、更なる成分分別効果の向上が期待できる。

そこで、 χ_f 値を 40mol% とし、溶液が白濁する 35 分より 5 分前の 30 分からと白濁 35 分後である 70 分からせん断流動を印加した。

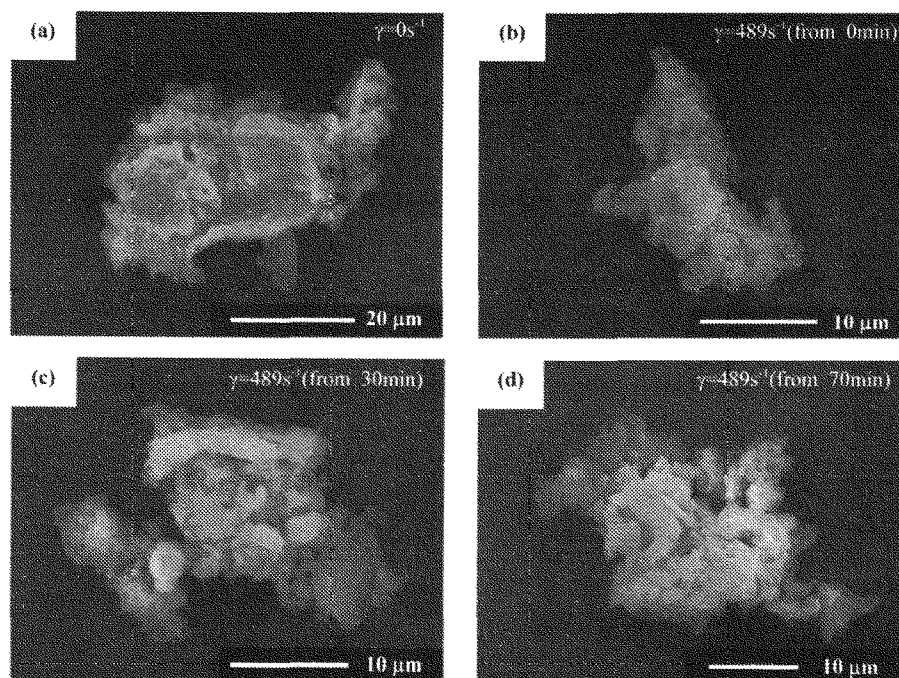


Figure 2 Morphology of the precipitated polymers prepared for 6h at χ_f of 40 mol% at (a) $\gamma=0s^{-1}$ (without shearing), (b) $\gamma=489s^{-1}$ (from 0 min), (c) $\gamma=489s^{-1}$ (from 30 min) and (d) $\gamma=489s^{-1}$ (from 70 min).

流動速度 $489s^{-1}$ において各印加時間の下で析出したポリマーの形態を静置下の場合と併せて Figure 2 に示す。静置下では、 χ_f 値が 100mol% の場合、針状のポリマーが結晶として生成する。 χ_f 値が 40mol% の共重合を静置下で行うと、共重合組成の増加により板状やスラブ状の形態が見られたが、重合初期からせん断流動を印加した場合には、生成したポリマーの形態は不明瞭となった。しかし、白濁前からせん断流動を印加した場合には、析出ポリマーの形態は静置下のものに近づき、白濁後からせん断流動を印加すると、より明瞭な形態のポリマーが生成した。このことから、せん断の印加時間が長くなるとポリマー結晶の形態は不明瞭となるが、印加時間の長短だけではなく印加を開始する時間も形態に影響を及ぼすと考えられる。

せん断流動の印加時間が χ_p 値に与える影響を Figure 3 にまとめた。せん断流動速度 $147s^{-1}$ では、重合開始時からせん断流動を印加すると、 χ_p 値は 81.4mol% であったが、白濁前から印加すると、 χ_p 値が 90.7mol% に増大した。さらに、白濁後から印加すると、 χ_p 値が 95.5mol% にまで増大した。また、 $489s^{-1}$ では、重合開始時からせん断流動を印加した場合と白濁前から印加した場合には χ_p 値の増大は殆ど見られなかったが、白濁後から印加すると 96.1mol% にまで増大した。いずれのせん断流動速度においても、溶液が白濁した後からせん断流動を印加することで、成分分別効果を著しく向上させることができた。

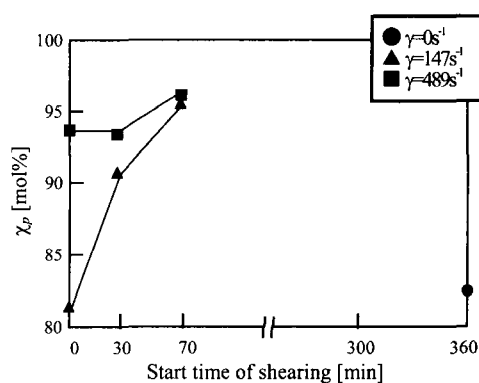


Figure 3 Plots of χ_p of precipitated polymers prepared for 6h at χ_f of 40mol% under shear flow.

4 まとめ

p-ABAD と *m*-ABA との共重合をせん断流動場で行うと χ_p 値が増大し、高い選択性で POB が生成した。せん断流動が重合速度とオリゴマー相分離の組成依存性に及ぼす影響を考察し、オリゴマーの相分離が起こった後からせん断流動を印加することで、更に選択性が向上することを見出した。

5 参考文献

- [1] K. Kimura, Y. Yamashita, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **34**, 739, 1996.
- [2] K. Kimura, S. Kohama, J. Kuroda, Y. Shimizu, T. Ichimori, Y. Yamashita, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **44**, 2732, 2006.
- [3] K. Kimura, Y. Shimizu, T. Ichimori, S. Kohama, S. Yamazaki, Y. Yamashita, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**, 1598, 2008.
- [4] K. Kimura, T. Ichimori, K. Wakabayashi, S. Kohama, S. Yamazaki, *Macromolecules*, **41**, 4193, 2008.