

トリス(*N*-メチルベンズアミドペンタマー)とポリエーテルの クルチウス転位を利用する形状記憶ポリアミドエーテルの開発

岩手大理工 ○工藤 僚二¹・塚本 匡¹・大石 好行¹・芝崎 祐二¹

Abstract

In this study, we synthesized a well-defined COOH-terminated three-armed oligoamide pentamers, and use it as a A₃-type monomer for the synthesis of a thermosetting polyether block amide (PEBA) with NH₂-terminated polyethers utilizing Curtius rearrangement. The poly(ethylene glycol) segment in the PEBA film interestingly behaved reversible character of amorphous-crystalline phase transformation even in the cross-linked state, which realized an excellent shape memory character (Rf> 99%, Rr> 99%).

【要旨】

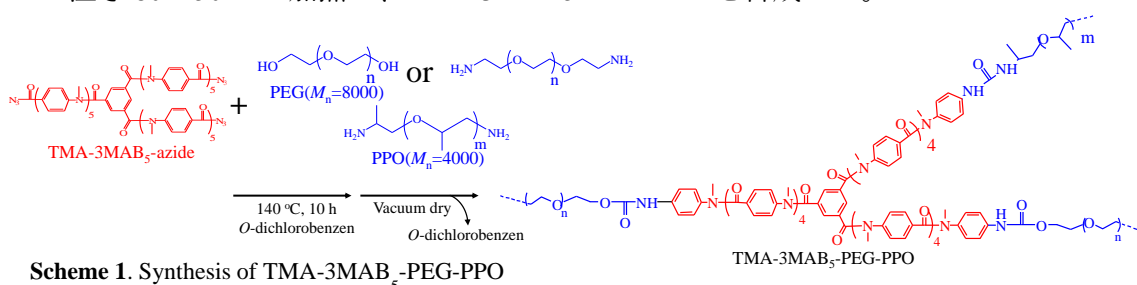
本研究では、トリメシン酸を中心化合物とする *N*-メチルベンズアミドペンタマーを逐次法にて合成し、カルボキシ末端をアジド化したオリゴアミドを A₃ モノマーとし、これを末端にアミノ基を有するポリエーテルと共重合させることで、新規熱硬化型ポリエーテルブロックアミド (PEBA) を開発した。硬化後のポリマーのポリエチレングリコール (PEG) セグメントは熱に応答して非晶-結晶構造体を可逆的にとることが可能であり、その結晶化度は最大 99% に達した。さらにこれらの性質を活かしてフィルムは優れた形状記憶特性 (Rf>99%、Rr>99%) および機械的特性 (T_S=24.1 MPa, T_M=5.5 GPa) を示すことを明らかとした。

1. 緒言

形状記憶ポリマーは、成型後に一時的な形状を記憶でき、刺激により成型時の形状に復元できる材料である。我々は、*N*-メチルベンズアミドを繰り返し単位とする種々のブロック共重合体の開発を行ってきた。その中で分子量分布のない *N*-メチルベンズアミドペンタマー (ハードセグメント) とポリエチレングリコール (PEG) (ソフトセグメント) からなる鎖式ブロック共重合体が形状記憶特性を示すことを見出した。また、ハードセグメントを三本鎖とするトリス (*N*-メチルベンズアミドペンタマー) を用いたハイパーブランチ型共重合体では、鎖式共重合体よりもすぐれた機械特性を有する形状記憶樹脂となることを見出した。一方で、これらの重合体は熱可塑であり、重合後に用いた縮合剤を生成ポリマーから除去する煩雑な工程が必要であった。また、マクロモノマーを用いる鎖式ポリマーの合成では、鎖を十分に伸長させることが難しく、成型後のフィルムの強度の確保が課題であった。これらを考慮して、本研究では、ポリエーテルブロックアミド (PEBA) を基本骨格として、高分子量化が容易であり、且つ、重合とともに成型可能な形状記憶樹脂の開発を目指し、末端にアジド基を有するハードセグメントと PEG 及び PPO からなる架橋型ポリマーの開発を行ったので報告する。

2. 実験

ハードセグメントである3官能性オリゴアミド (TMA-3MAB₅)は、トリメシン酸クロリドを出発物質として、4-メチルアミノ安息香酸と反応後、塩化チオニルを用いて活性化、4-メチルアミノ安息香酸を再度反応、この工程を4回繰り返して合成した。さらに末端カルボン酸をNMP中、トリエチルアミン存在下、ジフェニルリン酸アジドと反応させることで、アジド化し、TMA-3MAB₅-azide を合成した。TMA-3MAB₅-azide と PEG (M_n=8000) および PPO(M_n=4000)を *o*-ジクロロベンゼンに溶解させ、テフロンシャーレに注ぎ 80~150°C に加熱し、TMA-3MAB₅-PEG-PPO を合成した。



3. 結果と考察

TMA-3MAB₅ は白色粉末として収率 92% で得た。構造は IR, ¹H-NMR、¹³C-NMR、元素分析、MALDI-TOF MS スペクトルを用いて決定した。また、末端アジド化した TMA-3MAB₅-azide は白色粉末として収率 92% で得た。¹H-NMR より末端のカルボン酸由来のシグナルの消失と TMA-3MAB₅ の末端

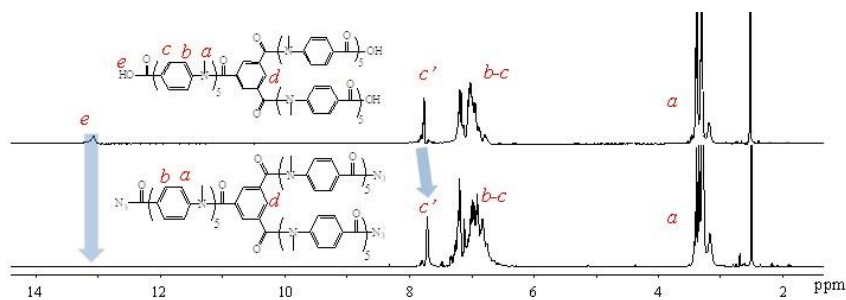


Figure 1. ¹H NMR spectra of TMA-3MAB₅-azide in DMSO-*d*₆ (500MHz).

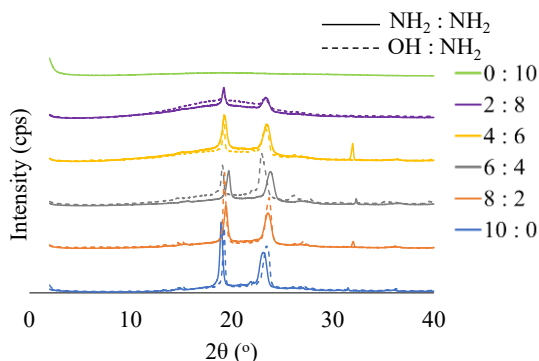


Figure 2. WAXD profiles of TMA-3MAB₅-PEG-PPO

のベンゼン環のシグナルが反応後には高磁場側にシフトしていることから、完全なアジド化の進行を確認した。また、IR 測定により新たにアジド基に由来するシグナルが生じていることと 140°C での加熱によりアジド基が消失したことも確認した。そこで、TMA-

Table 1. Gel fraction of TMA-3MAB₅-PEG-PPO

PEG : PPO	Gel fraction (%)	
	NH ₂ : NH ₂	OH : NH ₂
10 : 0	83.1	82.5
8 : 2	77.5	68.1
6 : 4	84.6	66.6
4 : 6	84.0	71.6
2 : 8	27.2	62.0
0 : 10	58.3	

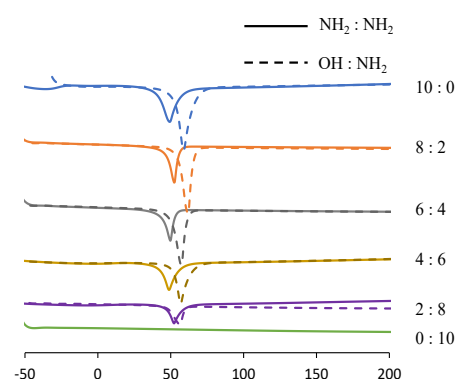


Figure 3. DSC curves of TMA-3MAB₅-PEG-PPO

3MAB₅-azide とポリエーテルの混合溶液を型に注ぎ、140°C に加熱し、最後に溶剤を除去することで硬化フィルムを作製した。硬化物のゲル分率は、溶媒であるジクロロベンゼンに再溶解させ、不溶分を計算した。その結果、硬化物のゲル分率は 58~83% であった。硬化後のフィルムでは、TG 測定によりクルチウス転位の見られる 110°C 付近の重量減少が見られなかったことからクルチウス転位の完全な進行を確認した。

ポリマーの内部構造を解析する目的で、TMA-3MAB₅-PEG-PPO の広角 X 線回折を行った。その結果、結晶解説に由来する鋭い反射が $2\theta = 19.5^\circ, 23.3^\circ$ に認められた。これは PEG の典型的な結晶構造体であることを示しており、合成した、架橋構造体中に PEG の結晶相が存在していることを示唆するものである。また、DSC 測定より架橋後のポリマーの結晶化度を融解エンタルピーから算出した¹⁾。その結果、ポリマーの結晶化度は OH 末端の PEG を用いたポリマーより NH₂ 末端の PEG を用いたポリマーのほうが低く、融点も低く見られた。これは、NH₂ 末端の PEG ではウレア結合が生じ、OH 末端の PEG のウレタン結合に対して凝集力が強く、ポリマー鎖の自由度が低くなることで結晶化が抑制されたと考えられる。加えて、OH 末端の PEG を用いた場合、PPO のみがウレア結合となるため PPO 末端が凝集し、相分離したことによって PEG 相が結晶化しやすくなったと考えられる。しかしながら、結晶サイズを偏光顕微鏡により観察したところ、異方性ドメインが観察されなかった。これは架橋構造であるため、PEG の結晶化ができる範囲は限定され、結晶サイズが顕微鏡限界を超えたためと考えられる。DMA の測定結果では、ポリマーの軟化温度が NH₂ 末端の PEG を用いたポリマーのほうが低くなり、初期彫像弾性率も低い値となった。この結果は DSC 測定の結果とも一致してお

Table 2. thermal property and crystalline of TMA-3MAB₅-PEG-PPO

Sample PEG : PPO	T _m ^{a)} (°C)	ΔH _m ^{b)} J/g	X _c ^{b)} (%)
10 : 0	40	103	52
8 : 2	47	115	58
NH ₂ : NH ₂ 6 : 4	44	106	54
4 : 6	43	104	53
2 : 8	47	122	62
0 : 10	-	0	0
10 : 0	52	199	>99
8 : 2	54	165	84
OH : NH ₂ 6 : 4	51	119	60
4 : 6	52	176	83
2 : 8	48	126	64

a) Determined by DSC. b) Degree of crystallization of PEG segment determined by ΔH values and that of 100% crystallized PEO of ΔH of 196.8 J/g.

Table 3. Mechanical properties of TMA-3MAB₅-PEG-PPO

Sample PEG : PPO	T _g ^{a)} (MPa)	T _M ^{b)} (GPa)	E _b ^{c)} (%)
10 : 0	12.4	3.6	328
8 : 2	11.5	2.3	582
NH ₂ : NH ₂ 6 : 4	7.0	1.5	455
4 : 6	9.1	0.71	863
2 : 8	2.5	0.42	468
0 : 10	2.7	0.13	599
10 : 0	24.1	5.5	174
8 : 2	6.5	1.4	224
OH : NH ₂ 6 : 4	4.2	0.84	228
4 : 6	5.0	0.38	707
2 : 8	1.7	0.15	409

り、結晶化度の低下により軟化温度及び貯蔵弾性率が低下したと考えられる。

硬化後の TMA-3MAB₅-PEG-PPO 機械的強度は、最大応力 24.1MPa、弾性率 5.5GPa と優れた値を示した(Table 3.)。PEG の含有量が減少していくにつれて機械的強度も低下していることが分かる。これは PEG の結晶化が機械的強度に影響しているといえる。一方で、OH 末端の PEG を使用したポリマーのほうが結晶化度が高いにもかかわらず、機械的強度は 8 : 2 ~

4 : 6 の比率において NH₂ 末端のポリマーのほうが高い。この結果は、table1.に示しているゲル分率に由来する。OH 末端のポリマーのほうがゲル分率が低く、ゲル分率が低いことでポリマーの架橋構造の欠陥が多くなり、構造中で束縛されていない PEG 鎖分率が増加し、高い結晶化度になったと考えられる。したがって、ネットワークに欠陥を持つ OH 末端の PEG を使用したポリマーの機械的強度は低下した。

硬化後のポリマーを 60°C に加熱し、PEG 相を溶解させて引張歪を与え、その歪のまま冷却すると PEG が結晶化して歪は記憶された。このフィルムを再度 60°C に加熱することで PEG 結晶相が溶解してフィルムは元の形状に回復した(Figure 3.)。形状記憶率及び形状回復率を評価したところ形状記憶率は PEG の末端に関わらず、10 : 0 ~ 6 : 4 まで形状記憶率 95~99%、形状回復率は 80~99% となり、優れた形状記憶特性を示した。一方で形状記憶特性の低かった 4 : 6 や 2 : 8 は PEG の含有量が少なく形状保持に必要な結晶化が十分に進行しなかったため、形状が保持できなかった。

4. 結論

本研究では、3 本鎖アミドペンタマーと PEG からなる熱硬化性樹脂の設計を行った。得られたポリマーは、架橋構造中でも PEG 相が結晶化し、結晶化によって優れた機械特性とともに、優れた形状記憶特性を示すことを明らかとした。

5. 参考文献

1) Pielichowski, K.; Flejtuch, K. *Polym. Adv. Technol.* **2002**, *13*, 690-696.

Table 4. Shape memory properties of TMA-3MAB₅-PEG-

Sample	Cycle 1		Cycle 2		Cycle 3		
	R _f	R _r	R _f	R _r	R _f	R _r	
PEG : PPO							
OH-NH ₂	10 : 0	99	99	99	97	99	96
	8 : 2	99	96	99	96	99	96
	6 : 4	98	90	98	80	99	98
	4 : 6	99	77	99	91	93	95
	2 : 8	59	81	70	99	48	96
NH ₂ -NH ₂	10 : 0	99	99	96	95	99	99
	8 : 2	99	87	97	95	94	99
	6 : 4	99	93	99	99	99	99
	4 : 6	88	94	93	99	65	99
	2 : 8	52	79	55	74	35	95

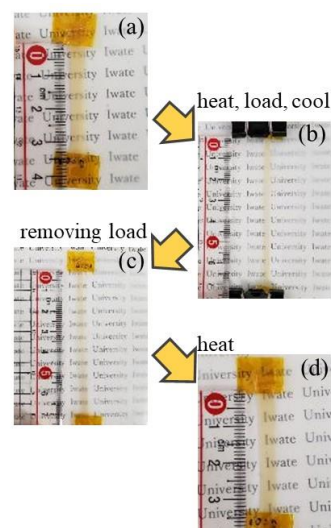


Figure 4. Shape memory properties of TMA-3MAB₅-PEG-PPO NH₂-NH₂ 10 : 0