縮重合による一次構造制御

東 福次

Fukuji Higashi, 東京農工大学工学部

1. はじめに

縮合系ポリマーの合成の際にモノマーの種類を変化させて新しい物性を引き出そうとする研究例は多いが、一定のモノマー種で一定のモノマー比の共重縮合反応でコポリマー中のモノマーシーケンスを意図的に制御したり、また、その目的に適した反応を開発しようとする研究例は比較的少ないようである¹⁾。そのなかで熱液晶性を示すポリエステルについてはコポリマー中のモノマーシーケンスが熱液晶性にどのような影響を与えるかについての研究例はあるが、これらにおいては一定のシーケンスをもつコモノマーを合成し、これを重縮合させるという方法である。

ここで述べるのは重縮合の過程で反応を種々の操作によって、また選択性を有する反応を利用することによってコポリマー中のモノマーシーケンスを制御しようとする試みについてであり、比較的评价の容易な物理量としての熱液晶性を一つの基準としてコポリエステルに的をしぼり、モノマーシーケンス制御との関係についての筆者らの研究を中心に述べてみたい。

2. コポリエステル化反応制御

ポリエステルの合成には通常エステル交換反応を用い、高温で反応させるためにモノマーの反応性に差異をもたせることは困難である。

2-1. 反応操作による方法

われわれが開発したジフェニルクロロホスフェート/ピリジンや *p*-トシルクロリド/DMF/ピリジン系縮合剤を用いた重縮合反応を用いると、求核試薬との反応のさせ方を工夫してコポリマー中のモノマー配列を制御することが可能となる。

この重縮合法は図1のようにジカルボン酸の活性化とビスフェノールなどの求核試薬との反応を別々に行うことができ、求核試薬との反応は逐次 (Path A) および同時 (Path B) の2つの方法で行うことができる。

例えば、上記のリン化合物縮合剤とジカルボン酸から生成するジカルボン酸活性体 **1** に第1のジオール、 $R^1(OH)_2$ を加えて反応させ、その後に第2のジオール、 $R^2(OH)_2$ を加えて共重合させコポリエステルを合成した場合 (Path A)、 $R^1(OH)_2$ との反応時間や $R^2(OH)_2$ の滴下などによって R^1 や R^2 鎖長を変化させることが可能で、モノマー配列を任意に変えることとなり、したがって、同一組成のモノマーから異なる性質をもつコポリマーの合成が可能となろう。

同様に Path B の場合に、 $R^1(OH)_2$ と $R^2(OH)_2$ の間に反応性に大きな差がある場合でも、一時にそれらの混合物を加えればそれら反応性の差が表われる競走反応となるが、ゆっくりと滴下しながら加えれば結果的には過剰な **1** に対して少量のジオールとの反応となり選択性の小さい反応となる。したがって、それら混合物の滴下時間を変化させることによってモノマージオールの配列、コポリマーの性質を変化できるであろう。

表1の結果は2種のビスフェノールとしてメチルヒドロキノン (MeHQ) とフェニルヒドロキノン (PhHQ) を選び、イソフタル酸 (IPA) とテレフタル

東 福次 東京農工大学工学部物質生物工学科 (184 小金井市中町 2-24-16) 教授、工博。1967 年阪大大学院修士課程修了。同年鉄興社 (株) (現東洋曹達) 入社。1973 年東工大大学院博士課程修了。1975 年より東農工大勤務。〈趣味〉スポーツ (野球、テニス)、ごろ寝

Control of the Primary Structure of Polymers by Polycondensation

図 1 コポリエステルの合成ルート

表 1 IPA/TPA-MeHQ/PhHQ コポリエステルの合成

Path	R¹(OH)₂ 添加		R²(OH)₂ 添加		反応系	液晶温度 (>°C)
	種類	時間(分)	種類	時間(分)		
A	MeHQ	5	PhHQ	5	沈殿	270
A	PhHQ	5	MeHQ	5	溶液	210
B	MeHQ/PhHQ	0			溶液	210
		10			沈殿	270

表 2 IPA/TPA-MeHQ/ODA コポリエステルアミドの合成

MeHQ との反応		生成コポリマーの液晶温度	
滴下時間(分)	aging (分)	(>°C)	
0		225	
10	0	240	
20	0	290	
0	0	225	
	10	260	
	20	290	

酸 (TPA, 50 モル %) から生成する **1** を用いた共重合を行い, 反応系の状態 (生成コポリマーの溶解性の示唆) と熱液晶形成温度から検討したものである。表から明らかなように, Path A で MeHQ を先に反応させるか, PhHQ を先に反応させるかによって沈殿系から均一溶液系に変わることに見られるように生成コポリマーの溶解性に大きな変化が認められるとともに, 熱液晶温度も著しく変化している。

Path B において滴下時間を変化させると, 予想したように反応系の状態および液晶温度にも著しい変化が見られた。

Aging のポリエステルセグメント鎖長への効果についてより明解にするために, それ自体では液晶形成能がなくエステルセグメントを蝶つがいのような形で結びつけるコモノマーとしてジアミンを選び検討した。

ジアミンとして 4,4'-オキシジアニリン (ODA) を 20 モル % 含有する IPA, TPA (50 モル %) および MeHQ 80 モル % からなるコポリエステルアミドについて検討した結果を表 2 に示した (Path A)²⁾。MeHQ の滴下時間および aging 時間により液晶形成温度が著しく影響を受けており, これらの反応操作によるポリエステルセグメントの鎖長とそれらの存在割合による効果と考えられる。

2-2. モノマーの反応性の制御による方法

2 種類のジカルボン酸と 1 種類のジオールからコポ

リエステルを合成する場合に, 2 種類の活性の異なるジカルボン酸活性体を用いればコポリマー中のモノマーシーケンスの制御は原則的には可能である。最近, われわれは同一反応系, で 2 種の反応活性を有するカルボン酸活性体を形成できる反応系を見出した³⁾ (1) 式。

オキシ塩化リンを **2** のような *N*-ホスホニウム塩に変換すると多様な副反応が抑えられ, 2 官能性試薬として作用し, 確実に 2 当量のカルボン酸と段階的に反

6

7

8

表 3 IPA/TPA-MeHQ コポリエステル合成

ジカルボン酸との初期反応			液晶温度 (>°C)	η_{inh}
種類	滴下時間(分)	aging(分)		
IPA	0	10	283	3.31
		30	284	2.86
	10	10	284	4.86
IPA/TPA	10	0	275	1.13
	30	0	258	1.09

応して定量的に **4** が生成し、アミンおよびアルコールとそれぞれ定量的にアミドおよびエステルを与え、高分子量ポリマーの合成に利用できる。この反応で重要なことはカルボキシル基との反応は段階的に進行し、しかも、**4** と **5** のカルボキシル基の活性が異なることである。

2 との反応に 2 種類のジカルボン酸、例えば、IPA ($I-(COOH)_2$) と 50 モル % TPA ($T-(COOH)_2$) を用いた場合には 3 種類の活性中間体 **6**, **7**, **8** の形成が可能で、IPA を先に十分反応させた後、TPA を反応させた場合には **3** に相当する中間体の生成が優先するために **6** の生成が有利となり、IPA と TPA を同時に反応させた場合にはこれらの混合物となり、そのなかでも **7** と **8** の生成割合が増すことが予想される。このことを検討するために表 3 に示すような実験を行った⁴⁾。IPA と TPA の混合物をゆっくり加えてゆくと、**7** と **8** の存在割合が増し、ランダムに近いコポリマーの形成が予想されるが、液晶形成温度が大きく低

下していることがわかる。**6** の形成を有利に進めるために、IPA と TPA を逐次的に反応させると、液晶形成温度には変化が認められないものの、粘度では大きな差異が見られた。

これは分子量の差とは考えにくく、モノマーシーケンスの差異による溶媒中でのコンホメーションによるものと考えられ、液晶形成だけからの評価の限界を示す結果である。しかしながら、一官能性の *p*-クレゾールを用いた競走反応において、IPA のジエステルと TPA のジエステルの生成割合がジカルボン酸の逐次反応ではほぼ同量なのに対して、同時反応では IPA ジエステルの割合が増加し、その量は滴下時間とともに大きく増加することが明らかになっており、ジカルボン酸中間体の選択的形成とそれによるシーケンス制御がほぼ確実なので、別法による評価を検討中である。

一方、2 種類のジオールを用いてコポリエステルを合成しようとする場合、それぞれのジオールの相対反応性比によって生成コポリマー中のモノマーシーケンスがほぼ決ってしまうため、今後の検討が必要である²⁾。

フェノール類は DMF などのカルボキサミド類と水素結合にもとづくコンプレックスを形成することが知られており、コンプレックス化したビスフェノール類を用いて反応性を変化させると、反応が促進され、生成ポリエステル分子量が著しく増大することが判明している⁵⁾。もし、2 種のビスフェノールの相対反応

9

表 4 IPA/TPA-MeHQ/PhHQ (20 モル %) の
コポリエステル合成に及ぼすカルボキサミド
の添加効果

カルボキサミド		液晶温度 (°C)
種類	量 (当量)	
DMAc	0	200
	0.3	220
	1.0	240
NMP	1.0	230
	2.0	260

性比をコンプレックス化によって変化させることができれば、コンプレックス化剤のカルボキサミド類の種類とその量によって任意の相対反応性比を設定でき、したがって生成コポリエステル中のモノマーシーケンスを容易に変えることが可能となる。

ジカルボン酸活性体 **9** を用いた IPA, 50 モル % TPA, MeHQ および 40 モル % PhHQ の共重合において、モノマーシーケンスに及ぼすコンプレックス化の効果を生成コポリマーの液晶形成温度から検討した⁶⁾。表 4 から明らかなように、コンプレックス化剤のカルボキサミドの種類とその量によって生成コポリマーの液晶形成温度に著しい変化が認められ、コンプレックス化などの手法によってジオール成分の相対反応性を制御することが可能で、そのことによってコポリマー中のモノマーシーケンスの制御が可能であるこ

とを示している。

3. おわりに

ポリエステルを中心に筆者の研究を中心に述べたが、一次構造の評価が熱液晶温度からだけの定性的なものであり、今後、モノマーセグメント鎖長などを含めて NMR などの分光学的な分析手段を用いたより定量的な研究が必要である。さらにまた、反応系中により確実に一次構造を制御できる新しい反応系の開発研究も必要である。重縮合の分野では、従来あまり興味の対象になりにくかったこのような分野への読者の興味と関心を期待するとともに、この稿が読者の研究の参考になれば幸いである。

文 献

- 1) 讃井浩平: ミクロシンポジウム 77/2 講演要旨集, 9 ~11 (1977)
- 2) F. Higashi, H. Arikawa, A. Mochizuki: *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **26**, 3071 (1988)
- 3) F. Higashi, A. Kobayashi: *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **27**, 507 (1988)
- 4) F. Higashi, H. Shimazaki, A. Kobayashi: *Polym. Prepr. Jpn.*, **38**, 2 (1989)
- 5) F. Higashi, T. Mashimo: *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **23**, 2999 (1985)
- 6) F. Higashi, T. Kubo: *Polym. Prepr. Jpn.*, **36**, 335 (1987)

掲示板

石川賞公募について

1. 趣旨: 故石川一郎氏 [(財)日本科学技術連盟の初代会長] の日本産業界の発展に尽くされた多大な功績を記念し、企業の経営近代化に資するため、(財)日本科学技術連盟理事会の決議にもとづき昭和 45 年に設けられたものです。企業経営の近代化、国際化をいっそう推進していくために「企業」ならびに「個人またはグループ」の 2 つの部門を授賞対象としています。

2. 対象

〔A〕「企業」部門: 企業・団体等において経営の近代化または製品やサービスの品質の向上を目的として新たに開発また適用することにより、顕著な業績をあげたシステムや手法

〔B〕「個人またはグループ」部門: 個人または小人数のグループで開発した新しい手法やシステム等で経営の近代化または製品品質の向上に寄与すると考えられるもの
3. 企業部門は賞状牌とメダル, 個人またはグループ部門は賞状牌とメダルおよび副賞

4. 応募期間 6 月 15 日~7 月 15 日

〒151 東京都渋谷区千駄ヶ谷 5-10-11 (財)日本科学技術連盟内・石川賞委員会事務局

☎ 03-5379-1226 Fax 03-3225-1814