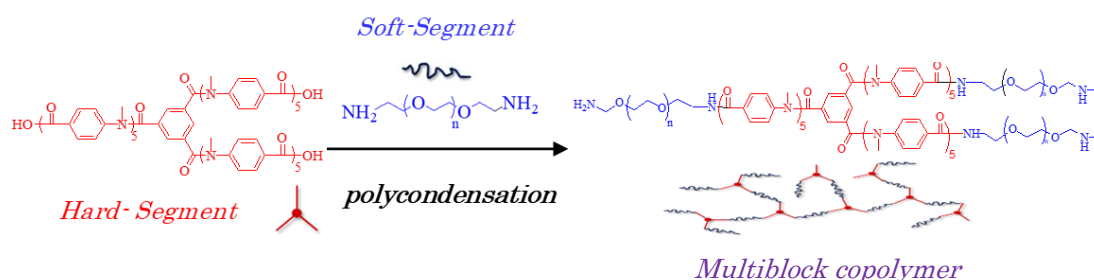


1P208 ポリカルボキシ基を有するオリゴアミドとポリエチレングリコールからなる新規ブロック共重合体の合成と特性

岩手大学院理工¹ ○工藤 僚二¹、塚本匡¹・大石 好行¹・芝崎 祐二¹

【緒言】ハードセグメントとソフトセグメントからなる共重合体は相分離により特異な性質を示し、熱可塑性エラストマー及び形状記憶ポリマーなどの機能性材料を与える。単分散ハードセグメントは多分散ハードセグメントよりも迅速で確実な相分離構造体を形成し、その特性を大きく向上させることが知られている。当研究室ではパラ型の *p*-N-メチルベンズアミド(MAB)リニアオリゴマーをハードセグメント、ポリエチレングリコールをソフトセグメントとする直鎖型ブロック共重合体の合成を行い、その相分離挙動と物性について研究を行った。本研究では、直鎖型ブロック共重合体の欠点であった分子量の向上と機械特性の改善を思考し、分子鎖長の制御された星型ベンズアミドセグメント (TMA-3MAB₅) をハードセグメント、ポリエチレングリコール (PEG) をソフトセグメントとする新規ハイパーブランチ型高分子を設計し、その物性を明らかにすることを目的とした。



【実験および結果と考察】ハードセグメントの合成：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用いて、4 メチルアミノ安息香酸と反応した後、塩化チオニルを用いて活性化、4 メチルアミノ安息香酸との反応を 4 回繰り返して、合成した (収率 92%)。ソフトセグメントの合成：両末端ヒドロキシ基の PEG をメタンスルホンクロリドで活性化した後、アンモニア水と反応させることで両末端アミン官能基化 PEG を得た。重合：TMA-3MAB₅、リン系縮合剤である DBOP、トリエチルアミンを蒸留 NMP に溶解させた。ここに NH₂-PEG-NH₂ (M_n = 3350, 8000)を加え、重合した。反応後溶液をジエチルエーテルに沈殿し、デカンテーション、クロロホルムに溶解し、45°C のヘキサンに再沈殿した。45 °C で 12 時間減圧乾燥を行った。

ハードセグメントである TMA-3MAB₅ は白色粉末として収率 92% で得た。構造は IR, ¹HNMR、¹³CNMR、元素分析、MALDI-TOF MS スペクトルを用いて決定した。この重合系は A3+B2 型であることから、通常の重合条件ではゲル化する。そこで、Table 1 に示すように、重合温度、モノマー濃度を詳細に検討した。その結果、TMA-3MAB₅ : PEG を 1 : 2 のモル比で仕込み、PEG の分子量が 8k の場合、モノマー濃度が 0.03 mol/L 以下、3k の場合、0.1 mol/L 以下で重合を行うことで、溶媒可溶なポリマーが得られることを明らかにした。これらのポリマーは GPC 測定より、最大で M_n = 96,000 となり、分子量分布は 3.6 と、分岐型ポリマーであるためやや広い値となった。得られたポリマーを溶媒キャストし作製したフィルムは、直鎖型ポリマーと比べて、引張強度 124%、引張弾性率 510%と、機械特性が大幅に改善した。

Table 1. Synthesis of multiblock copolymer.

Run	PEG (M _n)	NMP (ml)	Temp (°C)	Yield (%)	M _n ^{a)}	M _w /M _n ^{a)}
1	8000	5	35	gel	-	-
2	8000	5	70	gel	-	-
3	8000	10	35	86	96,000	3.6
4	8000	10	70	gel	-	-
5	8000	13	70	90	53,000	2.7
6	3350	3	35	64	17,000	2.0
7	3350	3	70	44	53,000	4.7
8	3350	5	35	55	26,000	2.0
9	3350	5	70	91	59,000	4.7
10	3350	10	35	77	22,000	2.8

^{a)} Determined by GPC (NMP containing 0.01 M of LiBr, PSt standard). ^{b)} DBOP(0.72 / mmol), Feed (COOH : NH₂ = 3 : 4). ^{c)} TMA-3MAB₅(0.1 / mmol), PEG(0.2 / mmol), TEA(0.36 / mmol),

Synthesis and properties of block copolymer from oligoamide with polycarboxy group and polyethylene glycol.

Ryoji KUDO¹, Tadashi TUKAMOTO¹, Yoshiyuki OISHI¹, Yuji SHIBASAKI¹. ¹ Department of Chemistry & Biosciences, Faculty of Science & Engineering, Iwate University, 4-3-5 Ueda, Morioka 020-8511, Japan. Tel&Fax: +81-19-621-6322, E-mail: yshibasa@iwate-u.ac.jp.