

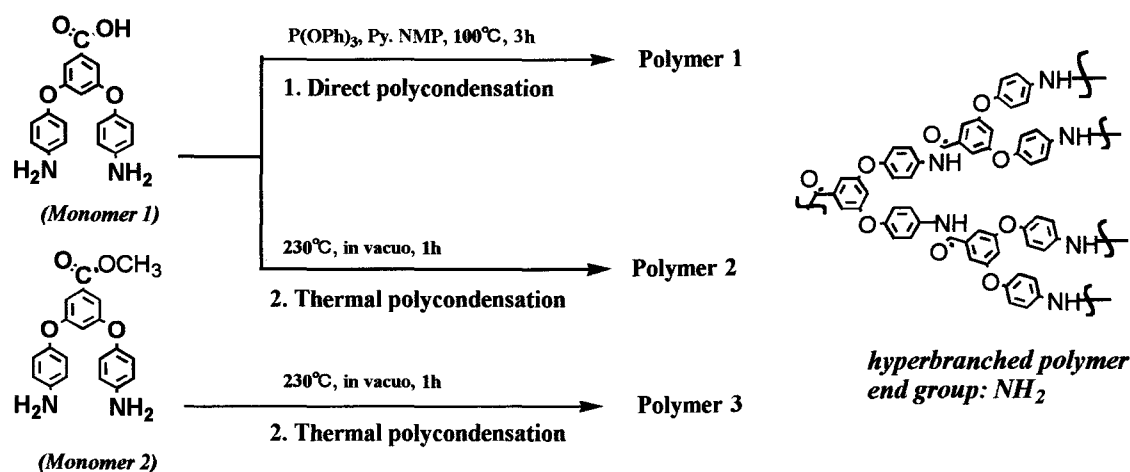
全芳香族高分枝ポリアミドの合成と性質

東工大・工 ○楊剛 ・ 寺境光俊 ・ 柿本雅明

1. 目的

Dendritic macromolecules (デンドリマー、高分枝高分子) は特別な構造により、様々な性質をもつことから、新しい材料として広い分野に応用することが期待できる。一般的に、デンドリマーは、反応基の保護と脱保護の反応を繰り返すことにより合成されるが、高分枝高分子は AB_2 型モノマーの一段階重合により簡便に合成できる。また、ポリアミドは高い耐熱性、機械的性質、耐薬品性などをもつため、高性能高分子材料として広い分野で応用されており、通常、ジアミンとジカルボン酸の直接重縮合法や、ジアミンと二酸塩化物の縮合反応により合成される。本研究では、 AB_2 型モノマーとして 3,5-bis(4-aminophenoxy)benzoic acid と 3,5-bis(4-aminophenoxy)benzoic acid methyl ester を合成し、直接重縮合法、熱重合法により全芳香族高分枝ポリアミドの合成を行った。

2. 実験



2-1: モノマーの合成

3,5-bis(4-aminophenoxy)benzoic acid (monomer 1) は、4-fluoronitrobenzene と 3,5-dihydroxybenzoic acid を縮合させた後、ニトロ基を還元することにより合成した。3,5-bis(4-aminophenoxy)benzoic acid methyl ester (monomer 2) は、4-

fluronitrobenzene と 3,5-dihydroxybenzoic acid methyl ester を縮合させた後、ニトロ基を還元することにより合成した。

2-2: ポリマーの合成

直接重縮合法： 3,5-bis(4-aminophenoxy)benzoic acid (monomer 1)を、垂リン酸トリフェニルとピリジンを縮合剤として、NMP 溶媒中、100 °Cで、3時間反応させて、高分枝ポリアミド 1 を合成した。反応溶液をメタノールに投入、ポリマーを沈殿させた。沈殿したポリマーをろ別して DMF に溶解し、また塩化ナトリウム 0.1%を含むメタノールに再沈殿することによりポリマーを精製した。90°Cで重量が一定になるまで減圧下に乾燥した。

熱重合法—A： 3,5-bis(4-aminophenoxy)benzoic acid (monomer 1)を真空下で 230°Cで 1時間加熱し、高分枝ポリアミド 2 を合成した。得られたポリマーは DMF に溶解し、塩化ナトリウム 0.1%を含むメタノールに再沈殿することによりポリマーを精製した。

熱重合法—B： 3,5-bis(4-aminophenoxy)benzoic acid methyl ester (monomer 2)を真空下で 230°Cで 1時間加熱し、高分枝ポリアミド 3 を合成した。得られたポリマーは DMF に溶解し、塩化ナトリウム 0.1%を含むメタノールに再沈殿することによりポリマーを精製した。

3. 結果と考察

直接重縮合法と熱重合法により、高分枝ポリアミド 1, 2 またポリアミド 3 を合成した。得られたポリマー 1, 2, 3 の IR, NMR スペクトルが一致したことにより生成重合体の構造が同一であることを確認した。

Table 1. Synthesis of the Hyperbranched Aromatic Polyamide from AB₂ Monomers

Monomer	Method	Polymer	Yield (%)	Mw ^{a)}	(Mw /Mn)	$\eta_{inh}^b)$ (dL/g)
1	Solution	1	92	64000	2.0	0.19
1	Thermal	2	75	70000	1.9	0.19
2	Thermal	3	77	58000	2.7	0.17

a) Measured by GPC in DMF containing lithium bromide (0.01 mol /L) as an eluent.

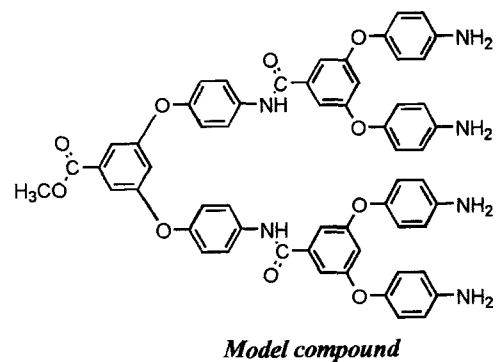
b) Measured in DMF at a concentration of 0.5g /dL at 30°C

これまで、芳香族アミンの求核性が低いため、アミノカルボン酸の熱重合では高分子量ポリアミドが得られていない。今回、2種類のAB₂型モノマーの熱重合法により溶液重合と同等の芳香族高分枝ポリアミドを合成することができた。反応機構、重合可否の要因について現在検討中である。

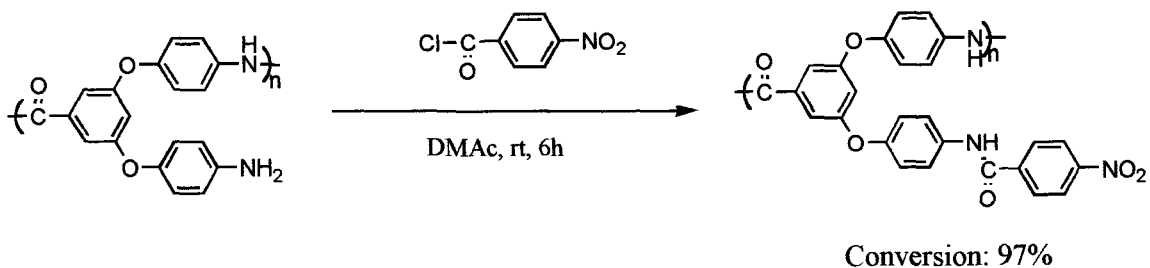
一般的に、高分枝高分子の構造は dendritic unit, linear unit, terminal unit の3つに分けられる。分枝度 (degree of branching) は以下の式により定義される

$$DB(\%) = \frac{\sum(\text{No. of Dendritic Units}) + \sum(\text{No. of Terminal Units})}{\sum(\text{No. of Total Units})} \times 100$$

¹H-NMR では、各ユニットのピークは重なっており、分枝度の決定はできなかった。一方、¹³C-NMR では一部の炭素に対して3つのユニットに対応する3本のピークが観察された。モデル化合物を合成してピークの同定を行い、¹³C-NMR 定量測定法により、分枝度を算出したところ、ポリマー 1, 2 どちらも分枝度はほぼ 50%であった。



AB₂モノマーからの高分枝高分子は数多くの未反応官能基 (B) を持ち、高分子量体では官能基 (B) の数は繰り返し単位の数と同じになる。4-nitrobenzoyl chloride を用いてポリマー 1 の末端修飾反応を行い、末端のポリマーの性質に対する影響を検討した。反応率をニトロ基のオルト位のプロトンと全体の芳香族プロトンとの積分比から計算したところ、アミノ基の転化率は 97%であった。



得られたポリマーの分子量、TGA, DSC でポリマーの熱特性、溶解性を調べた。生成重合体は非プロトン極性溶媒、m-cresol、2-methoxyethanol に可溶であった。

得られたポリマー 1, 2 のガラス転移温度は、DSC 分析により 200°C であり、ポリマー 3 の T_g は、polymer 1, 2 と比較して、20°C 低くなった。これはポリマー 3 の広い分子量分布のためと考えられる。

直接重縮合法により得られたポリマー 1 は、熱重合法により得られたポリマー 2, 3 と比較して、低い T_0 (310°C) と高い T_{10} (530°C) が観察された。これは、直接重縮合法により得られたポリマー 1 中に少量の不純物（おもに縮合剤）が混入していると考えられる。

末端修飾反応の前後で、ポリマーの熱的性質、溶解性が変化した。末端修飾後のポリマーは 2-methoxyethanol に不溶だが、新たに THF に可溶となった。また、ガラス転移温度 (T_g) は約 20°C 上昇した。

Table 2. Molecular weight and properties of resulting polymers

	Mw ^{a)} (Mw/Mn)	Inherent viscosity ^{b)} (dL/g)	T_g	T_0	T_{10}	Solubility ^{c)}			
						DMF, DMAc, NMP, DMSO, m-cresol	2-methoxyethanol	THF	MeOH, CHCl ₃ Acetone
Polymer 1	64000 (2.0)	0.19	200	310	530	+	+	-	-
Polymer 2	70000 (1.9)	0.19	200	400	480	+	+	-	-
Polymer 3	58000 (2.7)	0.17	180	400	475	+	+	-	-
End-capped Polymer 1 ^{d)}	83000 (1.9)	0.17	220	310	424	+	-	+	-

a) Measured by GPC in DMF containing lithium bromide (0.01 mol/L) as an eluent.

b) Measured in DMF at a concentration of 0.5g/dL at 30°C

c) + : Soluble; - : Insoluble

d) End-capped with 4-nitrobenzoyl chloride.

4. 結論

AB₂ 型モノマーの直接熱重合法、熱重合法により全芳香族高分枝ポリアミドを、合成した。¹H-NMR と IR が一致したことにより得られたポリマーの構造が同一であることを確認した。今回の AB₂ 型モノマーで従来困難であった熱重合が可能となった詳しい反応機構や反応挙動は現在研究中である。

Synthesis and Properties of Hyperbranched Aromatic Polyamide

Yang Gang, Mitsutoshi Jikei, Masa-aki Kakimoto *Meguro-Ku, Tokyo 152, Japan*

Tel: 03-5734-2429 Fax: 03-5734-2875 e-mail: gang@o.cc.titech.ac.jp