

芳香族/脂肪族ジアミンによる芳香族系ポリアミド合成におけるブロック性発現機構の解明

東洋紡総合研究所 坂口佳充・加地篤・小長谷重次

Tel 077-571-0043, Fax 077-571-0120, E-mail yoshimitsu\_sakaguchi@kt.toyobo.co.jp

[背景]

耐塩素性逆浸透膜素材として設計した 4,4'-ジアミノジフェニルスルホン(DDS)、ピペラジン(PIP)、イソフタル酸クロリド(IPC)から合成される芳香族系ポリアミド(下記 Scheme)は、酸捕捉剤として使用する第三級アミンにより得られるポリマーの連鎖分布が異なる。<sup>1</sup>塩基性の高いトリエチルアミン(TEA)を酸捕捉剤とした場合はブロック性の高い連鎖分布を与えるが、求核性高いが塩基性の弱いピリジン(Py)の場合はランダム的な共重合体となる。一方、酸捕捉剤を使用しない場合においては、ランダム的な重合体ではなくブロック性のある共重合体を与え、第三級アミンの影響から予測されるものとは異なる結果を示す(表 1)。本報告では、(1)DDS/PIP//安息香酸クロリド(BC)=1/1/2(モル比)の一官能性酸クロリドモデル反応、(2)DDS//テレフタル酸クロリド(TPC)=2/1(モル比)および PIP//TPC=2/1(モル比)の単独ジアミンモデル反応、を用いてその生成物の NMR 解析を行い、各重合条件において連鎖分布が決定されるメカニズムを考察することにした。

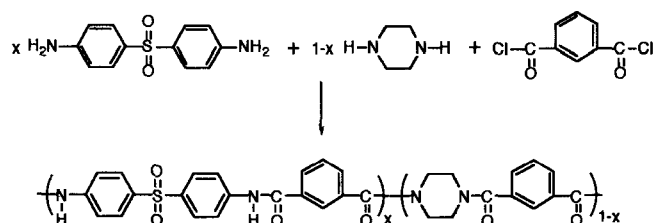


Table 1. Polymerization of DDS/PIP/IPC with tertiary amine

Tertiary amine	pKa	$\eta_{inh}$	Degree of randomness(B)*
Triethylamine(TEA)	10.7	0.98	0.58
Pyridine(Py)	5.3	0.78	0.90
None	-----	0.37	0.61

\*B=1 when the sequence distribution is random, and B decreases with increase in block length, and finally B=0 for a homopolymer mixture.

[実験]

一官能性酸クロリドによるモデル反応

DDS(1.00g,  $4.03 \times 10^{-3}$  mole), PIP(0.35g,  $4.03 \times 10^{-3}$  mole), TEA(0.82g,  $8.06 \times 10^{-3}$  mole)を N-メチルピロリドン 15ml に窒素気流下で溶解し、氷冷後 BC(1.13g,  $8.05 \times 10^{-3}$  mole)を添加

して、3時間攪拌させることでモデル化合物を合成した。反応溶液はそのまま NMR 測定試料とした。TEA の代わりに同モルの Py を使用したもの及び三級アミン未使用のモデル反応物も同様に合成した。

#### 単独ジアミンによるモデル反応

DDS(1.00g,  $4.03 \times 10^{-3}$  mole), TEA(0.41g,  $4.03 \times 10^{-3}$  mole)を N-メチルピロリドン 15ml に窒素気流下で溶解し、テレフタル酸クロリド(0.41g,  $2.02 \times 10^{-3}$  mole)を添加して、3時間攪拌させることでモデル化合物を合成した。反応溶液はそのまま NMR 測定試料とした。TEA の代わりに同モルの Py を使用したもの及び三級アミン未使用のモデル反応物も同様に合成した。

#### $^1\text{H}$ NMR 測定

モデル化合物反応液を直接 DMSO- $d_6$  で希釈した試料について  $^1\text{H}$ -NMR(500MHz)を Varian 社 Unity-500 を用いて 80°C で測定した。

#### [結果]

第三級アミンの存在により、芳香族酸クロリドの DDS および PIP に対する反応性がどう変わるかを比較するため、一官能性の BC を用いてジアミン過剰系となる DDS/PIP/BC=1/1/2(モル比)のモデル反応を行った。第三級アミンとして TEA, Py を添加した場合および無添加系における各生成物の  $^1\text{H}$ -NMR スペクトルを図 1 に、結合様式に関する解析結果を表 2 に示す。反応はいずれの系も均一溶液として進行した。TEA および Py 添加系では主に PIP と BC の反応が優先したが、TEA 添加系では重合的な反応が優先するのに対し、Py 添加系では片末端が未反応で残る PIP が多く残る傾向がみられた。未添加系では DDS と PIP の反応量は同程度であり、反応様式もランダムに近いものであった。

また、DDS および PIP 各ジアミンにおいて、未反応分子のアミノ基と片方が反応した分子の残りのアミノ基の反応性を比較する目的で、それぞれ単独ジアミンと TPC によるモデル反応を、ジアミン過剰となる DDS(または PIP)/TPC=2/1(モル比)の条件で行った。上述の共重合ポリアミドは酸クロリドモノマーとして IPC を用いたものであるが、モデル反応においては  $^1\text{H}$ -NMR の解析を明瞭にするために TPC を用いた。第三級アミンとして TEA, Py を添加した場合および無添加系における各生成物の  $^1\text{H}$ -NMR スペクトルを図 2 に、結合様式に関する解析結果を表 3, 4 に示す。PIP/TPC=2/1(モル比)の反応はいずれも重合時に沈殿が生成した。NMR 測定でも沈殿が一部残る場合は、TPC は 100%反応するものとして、解析結果を補正した。TEA 添加系ではモル比のずれにも関わらず重合が進んだが、酸捕捉剤なしでは PIP 末端化合物が多く生成し、Py 系はその中間的挙動を示した。一方、DDS/TPC=2/1(モル比)の反応は均一反応で進行し、酸捕捉剤によらずいずれもランダム的な生成物が得られた。

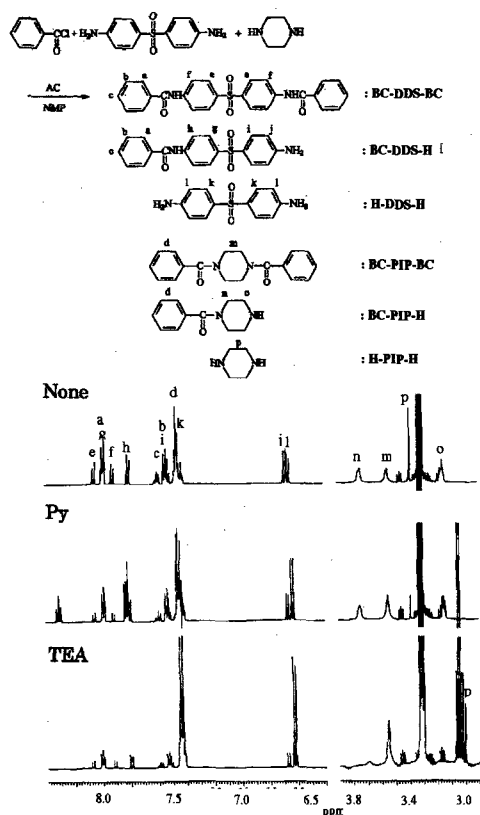


Figure 1. <sup>1</sup>H NMR spectra for DDS/PIP/BC Model compounds

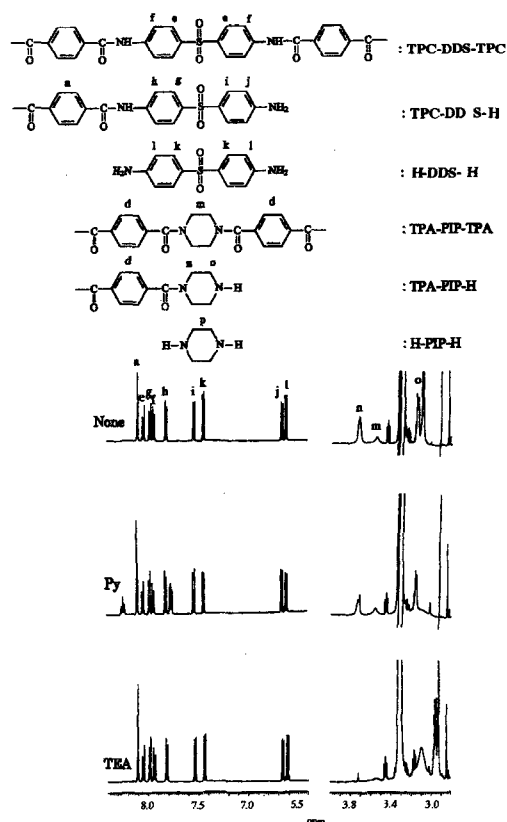


Figure 2. <sup>1</sup>H NMR spectra for DDS/TPC and PIP/TPC Model compounds

Table 2. Microstructure of DDS/PIP/BC Model Compound

Microstructure		TEA	Py	None
BC	BC-DDS	0.16	0.29	0.48
	BC-PIP	0.84	0.71	0.52
DDS	BC-DDS-BC	0.06	0.07	0.19
	BC-DDS-H	0.20	0.42	0.56
	H-DDS-H	0.74	0.51	0.26
PIP	BC-PIP-BC	0.68	0.41	0.25
	BC-PIP-H	0.18	0.55	0.53
	H-PIP-H	0.14	0.05	0.22

Table 3. Microstructure of DDS/TPC Model Compound

Microstructure		TEA	Py	None
DDS	TPC-DDS-TPC	0.24	0.22	0.24
	TPC-DDS-H	0.53	0.56	0.52
	H-DDS-H	0.23	0.21	0.24

Table 4. Microstructure of DDS/PIP Model Compound

Microstructure		TEA	Py	None
PIP	TPC-PIP-TPC	0.55	0.29	0.18
	TPC-PIP-H	0.00	0.37	0.62
	H-PIP-H	0.45	0.34	0.19

### [考察]

以上のモデル反応から得られた結果に基づき、DDS と PIP の芳香族/脂肪族混合ジアミンと芳香族酸クロリドによる芳香族ポリアミドの重合において、ポリマー連鎖分布に第三級アミンの存在がどのような機構で影響を与えているかを考察した。

TEA を添加した場合において、表 2 の結果をみると圧倒的に BC は DDS より反応性が大きい PIP と反応している。反応した PIP 分子は両アミノ基とも反応しているものが大部分で、BC がジアミン溶液に添加され溶解拡散が進む過程で、界面重合

的に PIP ブロック連鎖を形成していると言える。TEA の塩基性が高いので、反応で副生した塩酸分子は PIP と塩を作ることなく、選択的に TEA に捕獲されている効果が働いている。このことは、表 4 の PIP//TPC 単独ジアミンモデル反応においても確認されている。これより、TEA 添加系における重合では、DDS が反応する前に PIP によるブロック連鎖が形成されるためにブロック性の高い共重合ポリマーが形成されると言える。

Py 添加系では、一官能性 BC は表 2 において TEA 添加系と同様に PIP と優先的に反応していることがわかるが、PIP の結合様式をみると片方のアミノ基が未反応で残っているものが多いことがわかる。この未反応基は塩酸塩となっていることが NMR スペクトルよりわかる。Py は酸クロリドと PIP の反応を活性化しているが、PIP よりも塩基性が弱いので、副生した塩酸ガスの捕捉には働いていない結果と考えられる。表 4 の PIP//TPC の単独ジアミンモデル反応でも、PIP の結合様式はランダムに近いものになっており、PIP と酸クロリドの反応自体は速いが、未反応 PIP アミノ基が塩酸塩を形成するために、TEA 添加系のような界面重合的なブロック鎖形成は起こっていない。DDS の反応も Py で活性化され、未反応アミノ基が塩酸塩を作ることはないが、表 3 の DDS//TPC 単独ジアミンモデル反応の結果にみられるようにブロック性連鎖を作るほどの反応速度にはなっていないと言える。以上のように、Py 添加系における重合では、PIP の反応速度は高くなっているはずであるが、未反応 PIP が酸捕捉剤として働いてしまうため、結果としてランダムに近い共重合体を与えていると考えられる。

TEA 添加系と Py 添加系の傾向をみると、第三級アミン未添加系では反応促進効果がなく、未反応 PIP が優先的に副生塩酸分子と塩形成すると考えられるので、ブロック性のある共重合体を得られたことは、別の影響要因があることを示している。表 2 にみられる一官能性 BC によるモデル反応では、BC は DDS と PIP とも同程度に反応しており、両ジアミンの結合様式ともランダムである。PIP のほうが DDS より反応性自体は高いと考えられるが、塩酸との塩形成のために結果的に反応性の差がでない結果になるものと考えられる。表 4 の PIP//TPC 単独ジアミンモデル反応の結果をみると、PIP はランダムな反応から少し片端のアミノ基のみ反応したものの割合が多くなっている傾向が伺える。一官能性 BC のモデル反応の場合は均一反応として進むが、ジカルボン酸クロリドの場合は沈殿生成が起こりやすく、PIP 分子と TPC 分子の初期反応が起こった時点で沈殿し、残った溶液成分の反応が落ち着いた後でゆっくり重合が進むのではと考えている。この系では、反応性だけでは説明できず、重合途中での沈殿生成挙動も共重合体の連鎖分布に影響しているようである。

1) S. Konagaya, O. Watanabe, A. Kaji, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 921 (2000)