

側鎖にデンドロンを有するポリアミドの合成とその性質

群馬大工 ○鈴木智典・米山 賢

【緒言】

一般的に芳香族ポリアミドは機械的性質、耐摩耗性、耐熱性に優れているが、溶解性に乏しく、成形性に劣っている。この改善策として①ポリアミド主鎖への柔軟な構造の導入②非対称な構造の形成③ポリアミド側鎖にかさ高い構造の導入がある。本研究では上記③に着目し、側鎖に樹木状でかさ高いデンドロン分子を導入する事で高分子鎖同士の絡み合いを減少させて、これらの性質を改善する事を目的に、Pd触媒カルボニル重縮合法を用いて側鎖にデンドロンを有するポリアミドを合成し、その性質について検討した。

【実験】

デンドロンは5-アミノイソフタル酸ジメチルと5-ニトロイソフタル酸クロリドを反応させ、さらに還元する事により合成した。このアミド型デンドロンと3,5-ジブromo安息香酸クロリドを反応させる事によりモノマー2を収率78%で合成した。また3,5-ジヒドロキシ安息香酸と4-ブromoベンジルブロミドから得られた3,5-ビス(4-ブromoフェノキシ)安息香酸を酸クロリドとした後、アミド型デンドロンと反応させる事によりモノマー3を収率33%で合成した。得られたモノマー2または3を芳香族ジアミン1と一酸化炭素とパラジウム触媒重縮合法により反応させる事で目的とするポリアミド4、5を得た。また比較検討の為に、デンドロンの代わりにカルボキシル基やN-フェニルカルバモイル基を有するポリアミドも同様方法により合成した。

【結果と考察】

重合部位と側鎖のデンドロンが同じベンゼン環に結合したモノマー2とベンジルオキシ基を介して結合するモノマー3を合成し、それらを各種ジアミンと一酸化炭素とパラジウム触媒存在下で反応させる事で目的のポリアミド4、5を合成する事とした。その結果を表1、2にそれぞれ示す。

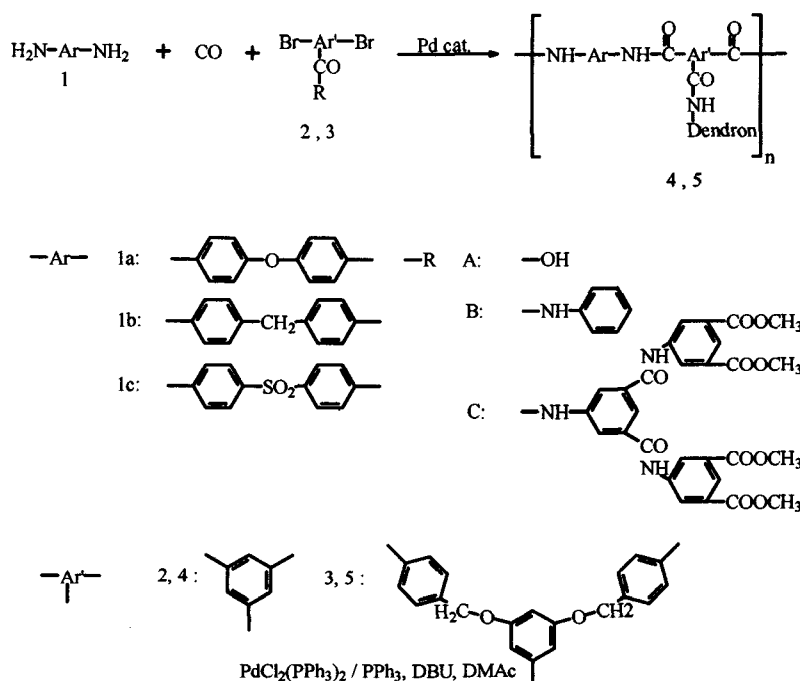

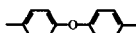
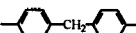
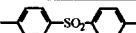
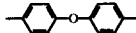

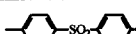


Table 1 Synthesis of Polyamides **4** from **1** and **2** ^{a)}

1 \ 2	R: -OH (A)		R: -NH-  (B)		R: -Dendron (C)	
	Yield (%)	η_{inh} (dL/g) ^{b)}	Yield (%)	η_{inh} (dL/g) ^{b)}	Yield (%)	η_{inh} (dL/g) ^{b)}
	78	0.20	89	0.36	54	0.08
	99	0.21	100	0.18	43	0.10
	77	0.10	95	0.11	69	0.07

a) Polymerization condition; Diamine 3.06mmol, Dibromide 3.00mmol, PdCl₂(PPh₃)₂ 0.30mmol, PPh₃ 0.60mmol, DBU 6.90mmol, DMAc 5.00ml.
b) Measured at a concentration of 0.5dL/g in concentrated sulfuric acid at 30°C.

Table 2 Synthesis of Polyamides **5** from **1** and **3** ^{a)}

1 \ 3	R: -OH (A)		R: -Dendron (C)	
	Yield (%)	η_{inh} (dL/g) ^{b)}	Yield (%)	η_{inh} (dL/g) ^{b)}
	97	0.13	39	0.04
	116	0.13	44	0.05
	87	0.05	45	0.06

a) Polymerization condition; Diamine 3.06mmol, Dibromide 3.00mmol, PdCl₂(PPh₃)₂ 0.30mmol, PPh₃ 0.60mmol, DBU 6.90mmol, DMAc 5.00ml.
b) Measured at a concentration of 0.5dL/g in concentrated sulfuric acid at 30°C.

デンドロンを有したポリアミド **4**、**5** は他の置換基を導入したものよりも収率、粘度が共に低く、その値は 0.07~0.10 及び 0.04~0.06dL/g であった。重合反応部位をデンドロンと離れたにもかかわらず、その立体障害が大きく影響してきている為であると考えられる。カルボキシル基や N-フェニルカルバモイル基を有するポリアミドでは収率が高く、その粘度は 0.05~0.36 であった。しかし、両置換基のかさ高さによる違いははっきりしなかった。また側鎖にカルボンキシル基を有するポリアミド **5** では、ジアミンの構造にかかわらず全て重合中にゲル化した。

なお、以下ではポリアミドの構造を **4xX**、**5xX** で表す事とする。ここで、**x** は用いるジアミンの構造を示しており、**a** が 4,4'-ジフェニルエーテル、**b** が 4,4'-ジフェニルメタン、**c** が 4,4'-ジフェニルスルホンに有するジアミンを用いた場合である。また、**X** は側鎖の構造を示しており、**A** がヒドロキシル基、**B** が N-フェニルカルバモイル基、**C** がデンドロンを表している。

以下に得られたポリアミド **4**、**5** の性質を示していく。

表 3 にポリアミド **4** の溶解性を示す。

Table 3 Solubility of Polyamides **4** ^{a)}

Polymer	solvent							
	DMAc	NMP	DMF	DMSO	Pyridine	CHCl ₃	THF	HMPA
4aA	++	++	++	++	-	-	-	-
4aB	++	++	++	++	-	-	-	+
4aC	++	++	++	++	++	-	-	++
4bA	++	++	++	++	++	-	-	+
4bB	++	++	++	++	++	-	-	-
4bC	++	++	++	++	++	-	-	++
4cA	++	++	++	++	-	-	-	+
4cB	++	++	++	++	++	-	-	+
4cC	++	++	++	++	++	-	±	++

a) ++: soluble, +: soluble on heating, ±: partially soluble, -: insoluble

全てのポリアミド **4** は非プロトン性極性溶媒である DMAc、NMP、DMF、DMSO に溶解した。

Pyridine や HMPA に対しては側鎖に導入する置換基がかさ高くなるにつれて、その溶解性は向上した。これは、よりかさ高い置換基を導入することにより分子相互作用が変化して分子鎖同士の絡み合いが減少した為である。

表 4 にポリアミド 5 の溶解性を示す。

Table 4 Solubility of Polyamides 5 ^{a)}

Polymer	Solvent							
	DMAc	NMP	DMF	DMSO	Pyridine	CHCl ₃	THF	HMPA
5aA	-	-	-	-	-	-	-	-
5aC	++	++	++	++	++	-	-	±
5bA	-	-	-	-	-	-	-	-
5bC	++	++	++	++	±	-	-	+
5cA	-	+	-	±	-	-	-	-
5cC	++	++	++	++	±	-	-	+

a) ++ : soluble, + : soluble on heating, ± : partially soluble, - : insoluble

カルボン酸を導入したポリアミド 5xA は重合中にゲル化してしまい、粘度の低い 5cA を除いていずれの有機溶媒にも不溶なポリマーしか得られなかった。デンドロン導入したポリアミド 5xC では、用いたジアミンの構造によらず、いずれも THF やクロロホルム以外の極性溶媒に溶解した。

ポリアミド 4、5 を比較した場合、デンドロンを導入した場合には溶解性に大きな差が現れずに極性溶媒に溶解したが、カルボキシル基を導入した場合には大きな差が現れ、ポリアミド 5 ではまったく溶解しなくなった。

以上より、ポリアミドの側鎖に置換基を導入することにより溶解性が向上し、その効果はよりかさ高いデンドロンほど大きくなることが分かった。

Table 5 Thermal Properties of Polyamides 4

	T _d [°C] ^{a)}	T ₁₀ [°C] ^{a)}	T _g [°C] ^{b)}
4aA	258	394	-
4aB	259	439	-
4aC	261	331	-
4bA	251	389	-
4bB	333	448	238
4bC	248	382	-
4cA	225	341	-
4cB	260	392	-
4cC	294	384	-

a) T_d and T₁₀ were measured by TGA at a heating rate of 10 °C/min in N₂.

b) T_g were measured by DSC at a heating rate of 10 °C/min in N₂.

表5にDSC、TGA測定より得られたポリアミド4の熱的性質を示す。いずれのポリアミドの熱分解開始温度も250～300度付近であり、導入した置換基の違いによる差は見られなかった。また、メチレンジアニリン1bとN-フェニルカルバモイル基を有するモノマー2Bより得られたポリアミド4bBのみガラス転移温度が238度で観測された。

表6にDSC、TGA測定より得られたポリアミド5の熱的性質を示す。

Table 6 Thermal Properties of Polyamides 5

	T_d [°C] ^{a)}	T_{10} [°C] ^{a)}	T_g [°C] ^{b)}
5aA	218	382	—
5aC	263	376	—
5bA	295	340	—
5bC	244	385	—
5cA	219	359	—
5cC	257	394	—

a) T_d and T_{10} were measured by TGA at a heating rate of 10 °C/min in N₂.

b) T_g were measured by DSC at a heating rate of 10 °C/min in N₂.

いずれのポリアミドも200～300度付近で熱分解が始まり、側鎖に導入された置換基のかさ高さによる違いは見られなかった。また、いずれのポリアミドでもガラス転移温度は観察されず、非晶性高分子であった。

ポリアミド4、5を比較しても熱的性質には大きな差が無く、柔軟なエーテル構造を導入したことによる効果はなかった。

以上まとめると、全芳香族ポリアミドの側鎖へかさ高いデンドロンを導入することにより、ポリマーに溶解性を付与することができたが、パラジウム触媒重縮合法では側鎖部分が反応の障害となり、十分に高分子量のポリアミドを得ることができなかった。今後、異なる重合法を用いてより高分子量で同様な構造の高分子を得ることができれば、成形性を持った耐熱性高分子になるものと期待できる。

Synthesis and Characterization of Polyamides with Dendron as side substituents

Tomonori SUZUKI and Masaru YONEYAMA

Faculty of Engineering, Gunma University, 1-5-1 Tenjin-cho, Kiryu, Gunma 376-8515, JAPAN

Tel 0277-30-1482, Fax 0277-30-1401, e-mail : yoneyama@bce.gunma-u.ac.jp