

末端をフェニルエチニルフタルイミド基で修飾した 多分岐芳香族ポリアミドの合成と性質

宇宙航空研究開発機構 総合技術研究本部 ○石田 雄一・小笠原 俊夫

[目的] 一分子内に多数の枝分かれを有するハイパーブランチポリマー（多分岐ポリマー）は、その特異な形状から、非晶性、高溶解性、低粘度といった特徴を持つ。さらに、末端に多数の官能基を有しており、この末端官能基を容易に修飾でき、また、その修飾基の種類により生成物の性質は大きく変化する。多分岐ポリマーは一般的に AB_x 型モノマーの一段階重合によって得られるため、通常の直鎖状ポリマーと同様に容易に大量合成が可能であり、材料としては多段階反応を必要とする dendrimer に比べ非常に有利である。しかし、分子同士のからみあいが少ないために、機械的強度に劣る欠点を持つ。一方、芳香族ポリアミド（アラミド）やポリアイミドは耐熱性高機能高分子として広く知られているが、パラ型アラミドやポリアイミドは一般的に溶解性が低く、また熔融温度が高く熔融流動性も非常に乏しいため、成形体や複合材料のマトリックス材として用いることは難しい。近年、例えば PETI-5¹⁾ や TriA-PI²⁾ といった末端にフェニルエチニル基を有する熱付加型ポリアイミドが、熱硬化性樹脂としては高い靱性を有しており、成形性にも優れているため高耐熱炭素繊維複合材料のマトリックス材として有望視されている。硬化後樹脂の靱性が高い理由としては、フェニルエチニル基の反応が主に鎖延長反応であり三次元的架橋の割合が比較的少ないためと考えられている。多分岐ポリマーに熱硬化性のフェニルエチニル基を適量導入することにより、分子同士が共有結合化して多分岐ポリマーの欠点である機械的強度が改善できる可能性が高い。そこで、本研究では、多分岐ポリマーの易成形性（高溶解性および低粘度）、芳香族ポリアミドおよびポリアイミドの高耐熱性、フェニルエチニル基の導入による成形性、強度と靱性の向上を組み合わせ、3,5-ジアミノ安息香酸の自己縮合により得られた多分岐芳香族ポリアミドの末端アミノ基を、無水フタル酸および 4-フェニルエチニル無水フタル酸（PEPA）で修飾し、溶液加熱イミド化させて多分岐芳香族ポリアミドイミドを合成した。得られた生成物の分子量や末端架橋基密度が耐熱性などの性質に与える影響について検討した。

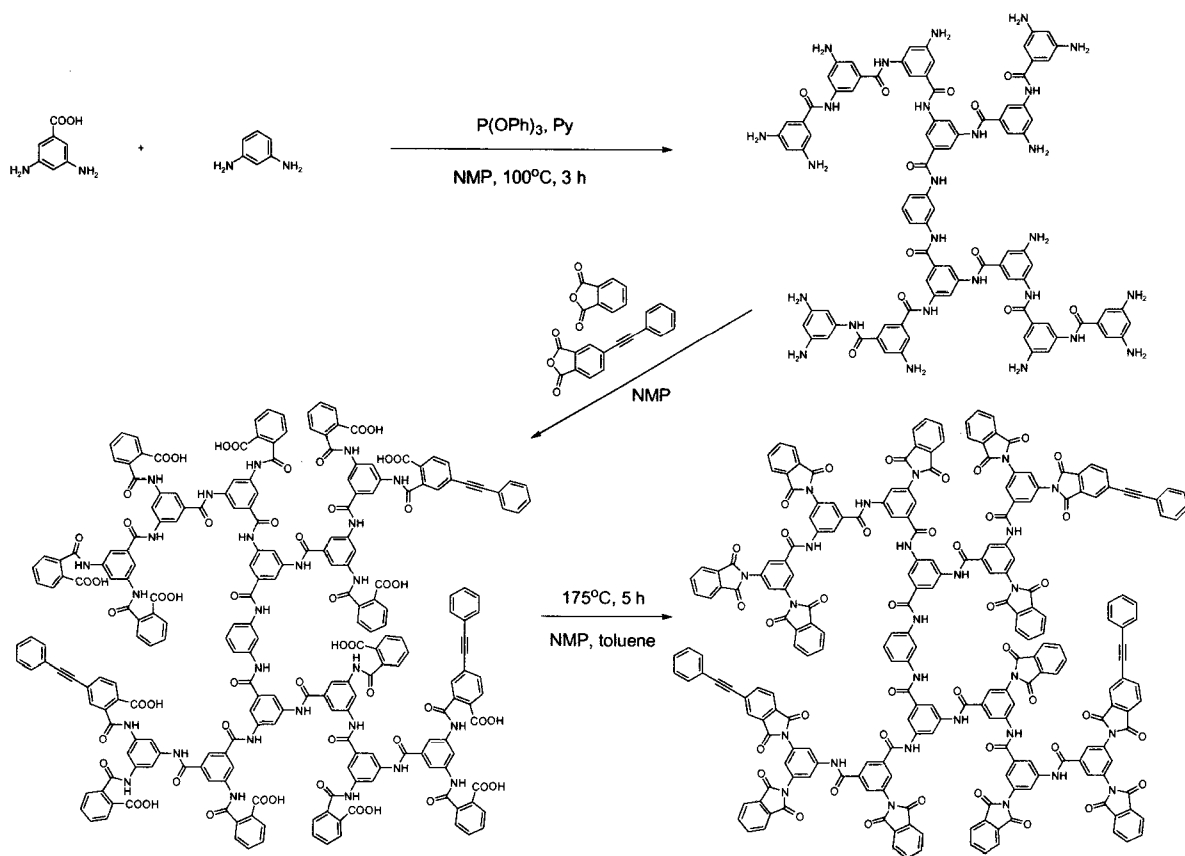
[実験] 反応経路を Scheme 1 に示す。多分岐芳香族ポリアミドは 3,5-ジアミノ安息香酸をモノマーとし、縮合剤として亜リン酸トリフェニル/ピリジンを用いた直接重縮合法により 100°C で 3 時間反応させて合成した³⁾。単離・乾燥後の多分岐ポリアミドの NMP 溶液に無水フタル酸/PEPA を加え、室温で 4 時間攪拌して末端アミド酸の多分岐ポリアミドを得た。この NMP 溶液をトルエンで水を共沸除去しながら、バス温 175°C で 5 時間加熱してイミド化を行った。

末端アミノ基を有する第 1 世代ポリアミド dendron は、*m*-フェニレンジアミンと 3,5-ジニトロ塩化ベンゾイルから得られるニトロ基末端第 1 世代 dendron を Pd-C を触媒とした水添反応により合成した⁴⁾ (Scheme 2)。末端修飾およびイミド化は上記と同様に行った。

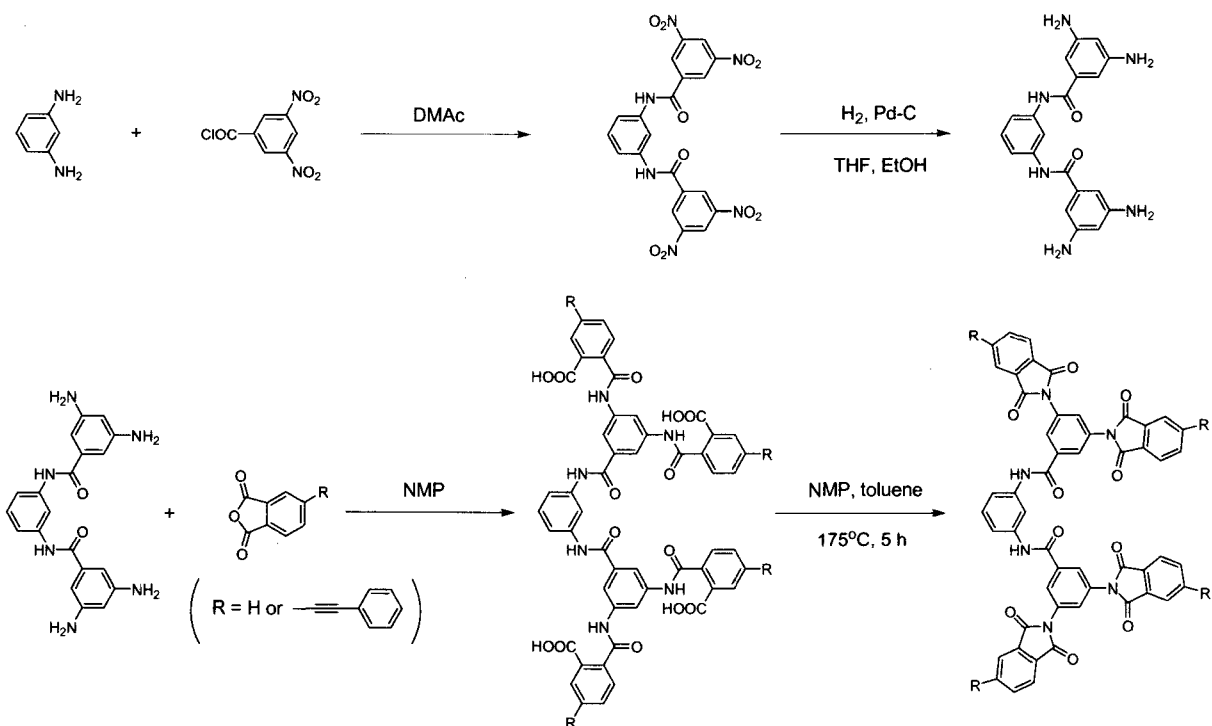
Synthesis and Properties of Hyperbranched Aromatic Polyamides with Terminal Phenylethynylphthalimide Groups

Yuichi Ishida and Toshio Ogasawara (Institute of Space Technology and Aeronautics, Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA), Mitaka-shi, Tokyo, 181-0015, JAPAN)

Tel: 0422-40-3044 Fax: 0422-40-3549 e-mail: ishida.yuichi@jaxa.jp



Scheme 1 Synthetic route of hyperbranched aromatic polyamides with terminal phenylethynylphthalimide groups



Scheme 2 Synthetic route of G1 aromatic polyamide dendrons with terminal phenylethynylphthalimide groups

[結果と考察] AB₂型モノマーである 3,5-ジアミノ安息香酸と、成長封止剤となる *m*-フェニレンジアミンを任意の割合で共重合することにより、生成するポリマーの分子量をある程度制御することができる。多分岐ポリマーでは重合度が大きくなるにつれ、末端官能基の数も同じ数だけ増える。従って、*m*-フェニレンジアミンと 3,5-ジアミノ安息香酸の比率を変えた場合、一分子が持つ末端アミノ基の数が異なるため、同じ PA:PEPA の仕込み比であっても、一分子中のフェニルエチニル基の数は異なることになる。

多分岐芳香族ポリアミドイミドの固有粘度は $\eta_{inh} = 0.04$ (ポリマー**1b**) – 0.20 (ポリマー**4b**) であり、非常に低い値を示した。芳香環とアミド、イミドおよびエチニレン基のみからなる剛直な骨格にもかかわらず、いずれの生成物も、イミド化後も DMAc、NMP、DMSO などの溶媒に可溶であった。直鎖状のパラ型アラミド、芳香族ポリイミド、ポリフェニレンエチニレンがいずれも有機溶媒に対する溶解性に乏しいことを考えると、剛直な結合であるポリマーでも、多分岐構造を導入することにより、溶解性が大幅に向上できることが確認された。

得られた多分岐芳香族ポリアミドイミドの熱的性質を表 1 に示す。*m*-フェニレンジアミンの比率を大きくする(すなわち分子量を小さくする)につれ、硬化前の T_g が下がっていくことが確認された。また、PEPA を混合して修飾したポリマーは、370°C 1 時間硬化させることにより T_g が上昇し、DSC 測定において 400°C 以下では T_g は検出されなかった。硬化後のポリマーの 5% 重量減少温度 (T_{d5}) は、アルゴンガス中で 470–530°C であり、末端未

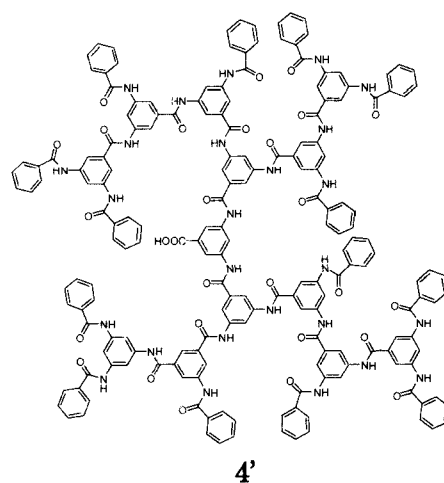


Table 1 Thermal properties of hyperbranched aromatic polyamides with terminal phenylethynylphthalimide groups

polymer	<i>m</i> -PDA : DABA ¹⁾	PA : PEPA ²⁾	M _n (calc.)	T _g ³⁾ (°C) (uncured)	T _g ³⁾ (°C) (cured) ⁵⁾	T _{d5} ⁴⁾ (°C) (cured) ⁵⁾
1b	1 : 6	75 : 25	2150	288	N. D. ⁶⁾	514
1c	1 : 6	50 : 50	2350	277	N. D. ⁶⁾	515
2a	1 : 12	100 : 0	3540	309	355	471
2b	1 : 12	80 : 20	3820	303	N. D. ⁶⁾	511
3a	1 : 48	100 : 0	13100	336	351	483
3b	1 : 48	80 : 20	14100	— ⁷⁾	N. D. ⁶⁾	505
3c	1 : 48	0 : 100	18100	— ⁷⁾	N. D. ⁶⁾	537
4a	0 : 1	100 : 0	—	349	354	469
4b	0 : 1	80 : 20	—	— ⁷⁾	N. D. ⁶⁾	503
4' ⁸⁾	0 : 1	BC ⁸⁾	—	308	—	375

1) *m*-PDA ; *m*-phenylenediamine, DABA ; 3,5-diaminobenzoic acid 2) PA ; phthalic anhydride, PEPA ; 4-phenylethynylphthalic anhydride 3) Determined by DSC at a heating rate of 10°C/min in argon. 4) Determined by TGA at a heating rate of 10°C/min in argon. 5) Cured T_g determined on samples held in the DSC or TGA pan at 370°C for 1 h. 6) Not detected less than 400°C by DSC. 7) T_g overlapped with an exothermic peak of crosslinking. 8) End-capped with benzoyl chloride.

修飾 ($T_{d5} = 285^\circ\text{C}$) や塩化ベンゾイルでの修飾 (全芳香族多分岐ポリアミド **4'**: $T_{d5} = 375^\circ\text{C}$) に比べ高い耐熱性を示した。特に、フェニルエチニル基を有する場合には、 T_{d5} は 500°C 以上を示した。内部・外周ともポリアミドである **4'** の T_{d5} が 375°C に対し、内部がポリアミド・外周がポリアミドの場合には T_{d5} が 470°C 以上と大幅に異なることから考えると、どちらも内部は同じアミド結合であることから、熱分解は内部と外周で同時に起こるのではなく、外周から優先的に起こっているものと推測される。

同様に、アミノ基を4つ有する第1世代芳香族ポリアミド dendron の末端アミノ基を、無水フタル酸および PEPA で修飾した。図1に示すレオロジー測定から、得られた dendron の最低熔融粘度は 1 Pa s 以下であり、熔融成形可能であることが示唆された。また、表2に示すように、架橋密度の高い **5b** では、耐熱性の高い硬化物が得られた。

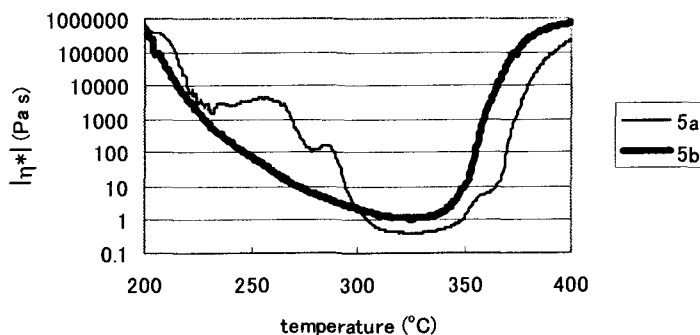


Fig. 1 Dynamic melt viscosity of G1 amide dendrons with terminal phenylethynylphthalimide groups.

Table 2 Solubility and thermal properties of G1 aromatic amide dendrons with terminal phenylethynylphthalimide groups

dendron	Mn (calc.)	PA : PEPA ¹⁾	Solubility ²⁾			T _g ³⁾ (°C)	T _g ³⁾ (°C)	T _{d5} ⁴⁾ (°C)
			THF	DMAc	NMP	(uncured) ⁵⁾	(cured)	(uncured) ⁵⁾
5a	1097	50 : 50	—	+	+	188, 258, 292	339	508
5b	1197	25 : 75	—	+	+	186	N. D. ⁶⁾	537

1) PA ; phthalic anhydride, PEPA ; 4-phenylethynylphthalic anhydride 2) +: Soluble, -: Insoluble 3) Determined by TGA at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ in argon. 4) Determined by DSC at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ in argon. 5) Determined on samples held in the TGA or DSC pan at 370°C for 1 h. 6) Not detected less than 400°C by DSC.

[まとめ] 多分岐芳香族ポリアミドの末端アミノ基をフタルイミド基で修飾することにより、高耐熱性の生成物が得られた。芳香環、アミド、イミド、エチニレンのみからなる剛直な骨格にもかかわらず、生成物はイミド化後も NMP や DMAc といった非プロトン性極性溶媒に可溶であった。末端に熱硬化性のフェニルエチニル基を導入することにより、硬化後の生成物のガラス転移温度および熱分解温度が上昇した。第1世代アミド dendron を修飾した場合には熔融流動性を示し、熔融成形可能であることが示唆された。

参考文献

- 1) P. M. Hergenrother and J. G. Smith Jr., *Polymer*, **35**, 4857 (1994)
- 2) R. Yokota, S. Yamamoto, S. Yano, T. Sawaguchi, M. Hasegawa, H. Yamaguchi, H. Ozawa and R. Sato, *High Perform. Polym.*, **13**, S61 (2001)
- 3) Y. Ishida, A. C. F. Sun, M. Jikei and M. Kakimoto, *Macromolecules*, **33**, 2832 (2000)
- 4) Y. Ishida, M. Jikei and M. Kakimoto, *Macromolecules*, **33**, 3202 (2000)