

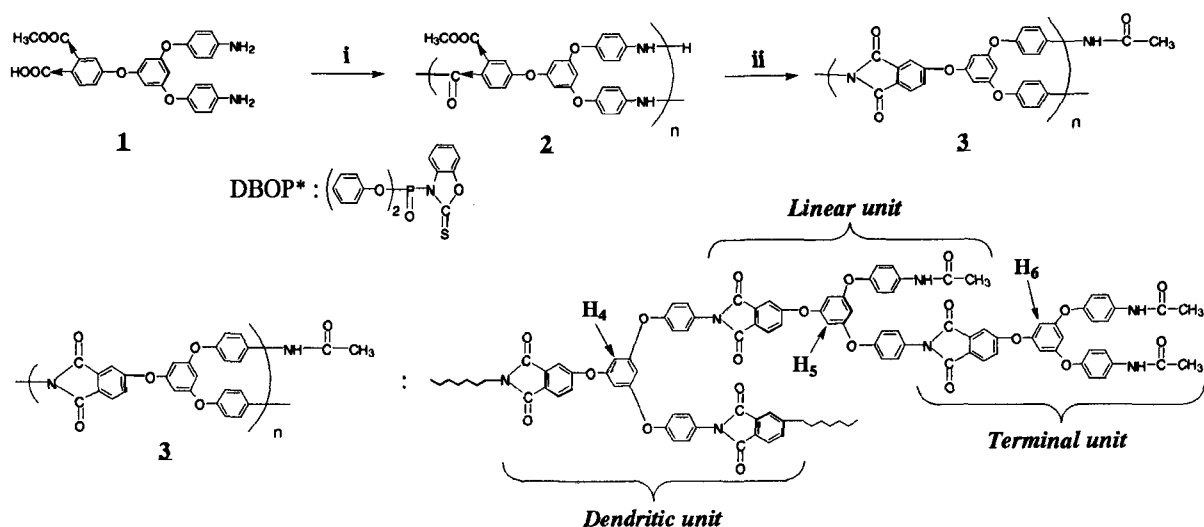
P-1 ポリアミド酸メチルエステル前駆体を経由した高分枝芳香族ポリイミドの合成

東工大院理工 ○山中一広・寺境光俊・柿本雅明

1. 緒言

近年、 dendritic 高分子はその特異な形状と化学的および物理的性質から注目を集めている。 dendritic 高分子は主に dendrimer と高分枝高分子 (ハイパーブランチポリマー) とに分類される。 dendrimer は明確な構造と単一の分子量を有するが、合成には煩雑な保護、脱保護および精製操作が必要とされる。一方、高分枝高分子は一般に AB_x 型モノマーの一段階重合反応により得られ、 dendrimer に比べて構造および分子量の制御に劣るが、 dendrimer 類似の性質を示すことが知られている。既に我々の研究室では、高分枝芳香族ポリアミド¹⁾、ポリフェニレンスルフィド²⁾の合成について報告している。複素環を導入した例では、キノキサリン³⁾、カルバゾール⁴⁾、イミド環⁵⁾を主鎖骨格中に有する高分枝高分子が合成されており、優れた溶解性と熱的性質を示すことが報告されている。これらの高分枝高分子は、複素環を有する AB_2 型モノマーから他の結合生成を生長反応として一段階で合成されたものである。本研究では、2つのアミノ基と1つのフタル酸モノメチルエ

Scheme 1



i: DBOP*, $(CH_3CH_2)_3N$, NMP, r.t., 3 h; ii: $(CH_3CO)_2O$, pyridine, DMSO, 100 °C, 24 h

Synthesis of Hyperbranched Aromatic Polyimides via Polyamic Acid Methyl Ester Precursor

Kazuhiro Yamanaka, Mitsutoshi Jikei, and Masa-aki Kakimoto

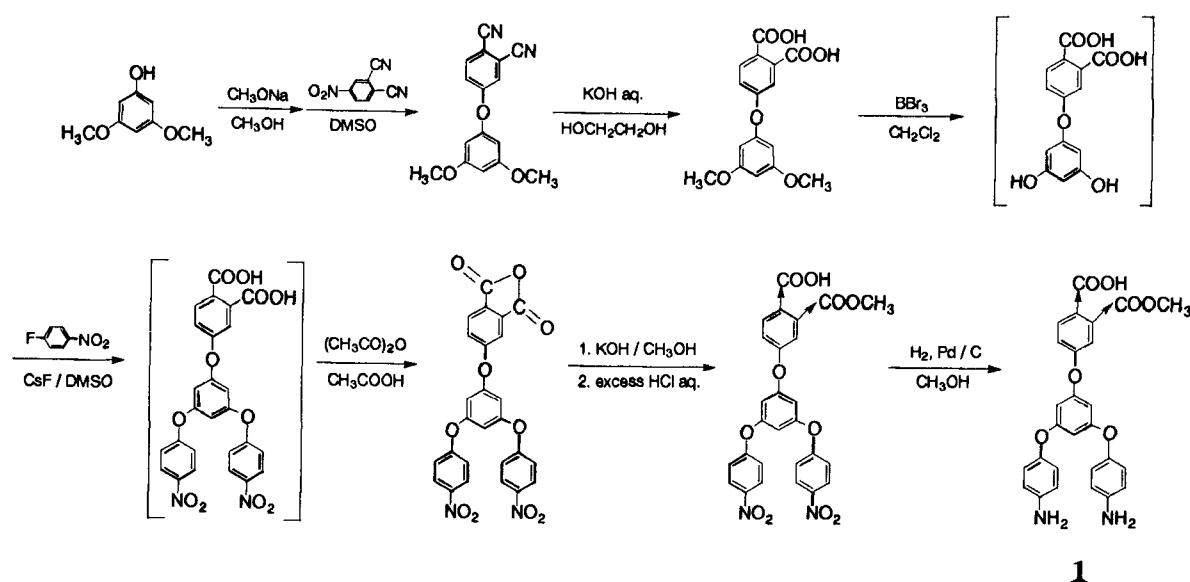
Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan Tel: 03-5734-2429 Fax: 03-5734-2875 e-mail: kyamanak@o.cc.titech.ac.jp

ステル部位を有する AB₂ 型モノマー **1** から縮合剤を用いた自己縮合反応により高分枝芳香族ポリアミド酸メチルエステル前駆体 **2** を合成し、イミド化を経る二段階反応で高分枝芳香族ポリイミド **3** を合成した(Scheme 1)。併せて生成重合体の溶解性、熱的性質を評価した。

2. 結果と考察

AB₂ 型モノマー **1** は 3,5-ジメトキシフェノールを出発物質として 8 段階で合成した(Scheme 2)。その構造は ¹H-NMR および IR 測定により確認し、元素分析により同定を行った。¹H-NMR 解析から求めた *para*- : *meta*-メチルエステル置換体の異性体混合比は 21 : 79 であった。

Scheme 2



1 の直接自己縮合反応を、リン系縮合剤 DBOP[®] の存在下、トリエチルアミンを塩基として用い、NMP 中、室温下、3 時間行った(Scheme 1)。重合反応は見かけ上、均一系で進行した。反応後、反応溶液を 0.1 wt% の塩化リチウムを含むメタノール(0.1 wt% LiCl/CH₃OH)中に投入し沈殿させて回収したポリマー **2** は、白色粉末で収率は 86 % であった。**2** の IR 測定から、1660 cm⁻¹ にアミド結合に由来する吸収の出現を確認できたが、**2** は NMP、DMF、DMSO 中でゲル化し、THF、クロロホルムなどの有機溶媒に対し不溶であったので、GPC および粘度測定による分子量に関する情報は得られなかった(Table 1)。

得られた **2** のイミド化を加熱および化学処理により行った。**2** を減圧下、300 °C で 1 時間加熱処理したところ、黄色に変色した生成物が得られた。IR 測定から、1721、1779 cm⁻¹ にイミド環に由来する吸収の出現を確認できたが、この生成物は硫酸を含む各種有機溶媒に対して不溶であった。

ポリマー **2** の化学イミド化を無水酢酸とピリジンの存在下、DMSO 中、100 °C で 24 時間行った。反応直後はゲル化したが、開始後 1 時間で均一な反応溶液が得られ、反応後 0.1 wt%

LiCl/CH₃OH 中で沈殿処理した。再沈殿処理後、淡黄色粉末のポリマー **3** を 86 % の収率で得た。**3** は NMP、DMF および DMSO に可溶であったことから、反応中に分子内および分子間での架橋反応が起こっていないことがわかった。光散乱検出器を備え付けた GPC 測定により求めた **3** の M_w は 188000 で M_w/M_n は 3.0 であった。0.5 g/dL の NMP 中、30 °C での固有粘度 (η_{inh}) は 0.29 dL/g であった (Table 1)。¹H-NMR および IR による構造解析から、定量的にイミド化が進行しているのと同時に、末端アミノ基が無水酢酸により化学修飾されアセトアミド基に変換されていることがわかった。別途合成したモデル化合物 **4** (Scheme 3) を用いて、**3** の分岐度 (Degree of Branching) を求めた。**4** (spectrum A in Figure 1) と **3** (spectrum B) の ¹H-NMR スペクトルを比較したところ、H₄、H₅、H₆ をそれぞれデンドリティック、リニア、ターミナルユニットに帰属できた。積分値から算出した **3** の分岐度 ($= (H_4 + H_6) / (H_4 + H_5 + H_6)$) は 0.48 であった。

Scheme 3

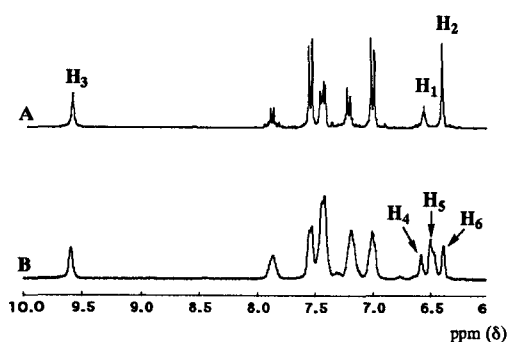
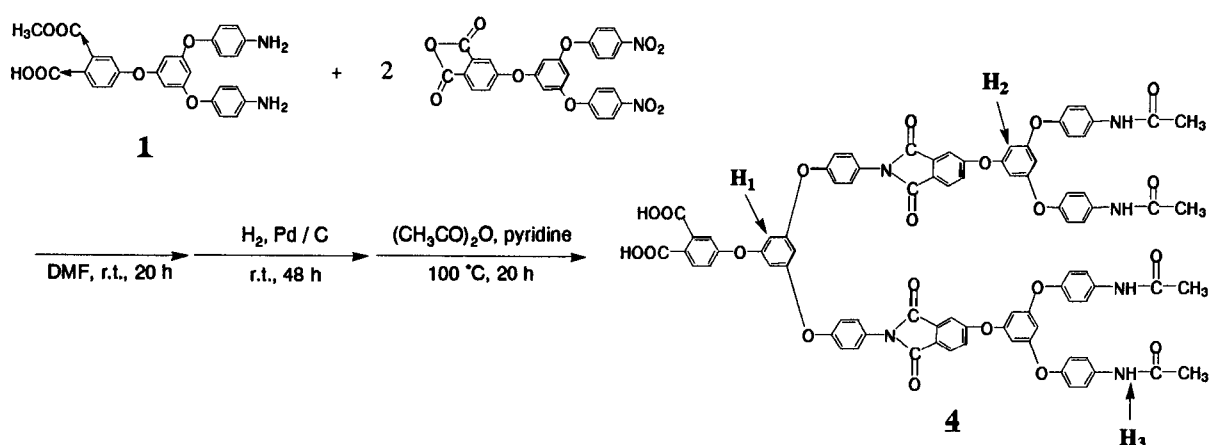


Figure 1. ¹H-NMR spectra of (A) model compound **4** and (B) polymer **3** in DMSO-*d*₆ at 100 °C.

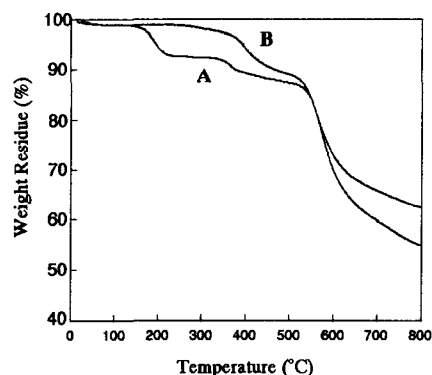


Figure 2. TG curves of (A) polymer **2** and (B) **3** at a heating rate of 10 °C/min in nitrogen.

得られたポリマー **2** および **3** の熱的性質の評価を TG および DSC 測定により行った。窒素雰囲気下、昇温速度 10 °C/min における熱重量減少挙動を Figure 2 に示した。**2** には、180-230 °C の領域において、イミド化に伴うメタノールの脱離による 6.7 wt% の重量減少が観測され、計算値とほぼ一致している (curve A)。**3** の 10 wt% 重量減少温度 (T_{10}) は 470 °C、ガラス転移温度 (T_g) は 193 °C にそれぞれ観測され、十分な熱安定性を有しているといえる。

Table 1. Preparation and Properties of Hyperbranched Aromatic Polyamic Acid Methyl Ester Precursor and Polyimide.

Polymer	Yield ^a (%)	$M_w (M_w / M_n)^b$	η_{inh}^c (dL/g)	T_{10}^d / T_g^e (°C)	Solubility ^f		
					NMP	DMSO	THF
2	86	-	-	-	gel	gel	-
3	86	188000 (3.0)	0.29	470/193	+	+	-

^a Precipitation in methanol containing 0.1 wt% lithium chloride. ^b Determined by GPC measurements with a laser light scattering detector in DMF containing LiBr (0.01 mol/L). ^c Measured in NMP at a concentration of 0.5 g/dL at 30 °C. ^d T_{10} (10 wt% loss temperature) was determined by TG at a heating rate of 10 °C/min in nitrogen. ^e Determined by DSC at a heating rate of 10 °C/min in nitrogen on second heating. ^f (+); soluble, (-); insoluble.

3. 結論

2 つのアミノ基と 1 つのフタル酸モノメチルエステル部位を有する AB₂ 型モノマーから縮合剤 (DBOP) を用いた自己縮合反応により高分枝芳香族ポリアミド酸メチルエステル前駆体を合成した。この前駆体に無水酢酸とピリジンを作用させることで、アミド系溶媒に可溶性な高分枝芳香族ポリイミドを得た。IR、¹H-NMR および熱分析による高分枝芳香族ポリイミドの解析から、目的とする両オルト位でのイミド化が定量的に進行していることを確認すると共に、未反応末端アミノ基が無水酢酸により化学修飾されアセトアミド基に変換されていることがわかった。高分枝芳香族ポリイミドの分岐度は 48% で、十分な熱安定性を有している。

References

- 1) Yang, G.; Jikei, M.; Kakimoto, M. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5964. Yang, G.; Jikei, M.; Kakimoto, M. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2215. Jikei, M.; Chon, S.; Kakimoto, M.; Kawauchi, S.; Imase, T.; Watanabe, J. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2061.
- 2) Jikei, M.; Hu, Z.; Kakimoto, M.; Imai, Y. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1062.
- 3) Hedrick, J. L.; Hawker, C. J.; Miller, R. D.; Tweieg, R.; Srinivasan, S. A.; Trollsås, M. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7607.
- 4) Tao, X.; Zhang, Y.; Wada, T.; Sasabe, H.; Watanabe, T.; Miyama, S. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 226.
- 5) Kricheldorf, H. R.; Bolender, O.; Wollheim, T. *High Performance Polymers* **1998**, *10*, 217.
- 6) Ueda, M.; Kameyama, A.; Hashimoto, K. *Macromolecules* **1988**, *21*, 19.