

## 1) 緒言

芳香族ポリアミドは耐熱性、耐薬品性などの機能を有する有用なポリマーである。しかしながらその合成において、脂肪族ポリアミドにおいて用いられている加熱溶融による重合は、その結晶性と芳香族ジアミンモノマーの低い反応性のためにむかひないとされてきた。しかし以前に 3,5-bis(4-nitrophenoxy)benzoic acid の加熱溶融重縮合による高分枝芳香族ポリアミドの合成についての報告<sup>1)</sup>がなされている。本研究では 8 種の AB<sub>2</sub> 型モノマーを用いて加熱溶融重縮合を行い芳香族ハイパーブランチポリアミドを合成し、モノマー種の加熱溶融重縮合への反応性の関与について調べた。

## 2) 実験

3,5-ジアミノ安息香酸をメタノール中で硫酸を用いてメチルエステル化しモノマー 1b を収率 58% で得た。3,5-ジアミノ安息香酸に 4-ニトロ安息香酸クロリドを導入しこれを Pd/C を用いた水素の接触還元法により収率 50% でモノマー 2 を得た。3,5-ジヒドロキシ安息香酸と 1-フルオロ-4-ニトロベンゼンより 3,5-ビス(4-ニトロフェノキシ)安息香酸を得、これを接触還元することで収率 56% でモノマー 3a を得た。3,5-ジヒドロキシ安息香酸メチルエステルを出発物質として同様に収率 70% で 3b を得た。3a および 3b に 4-ニトロ安息香酸クロリドを導入しこれを接触還元することでモノマー 4a, 4b を得た。収率は 23% ならびに 22% だった。5b は 1b に 4-(4'-ニトロフェノキシ)安息香酸を導入しこれを接触還元することで得た。収率は 17% であった。モノマーはそれぞれ <sup>1</sup>H-NMR を用いて構造を確認した。

全てのモノマーはガラス反応容器中で減圧下 100℃ で 1 時間の予備加熱を行った後、攪拌(80rpm)しながら反応させた。反応物を回収後 100℃ 減圧下で一晩乾燥させた。1a と 1b はアルゴン気流下 240℃ で反応させた。反応終了後 DMF 10ml に溶解し、リチウムクロライド 0.05% を含む酢酸エチル 600ml に沈殿させて得た。2 は grass tube oven を用いて減圧下で反応させた。反応後 DMF 10ml に溶解しリチウムクロライド 0.1% を含むメタノール 700ml にて沈殿させ回収した。3a 及び 3b は反応終了後 THF にて溶解し THF を蒸発させる

---

Preparation of Hyperbranched Aromatic Polyamides by Thermal Polymerization

Masaki Takeuchi, Mitsutoshi Jikei, 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: mtakeuch@o.cc.titech.ac.jp

ことで得た。4a はアルゴン雰囲気下で反応を進めた後、5 分間減圧下でさらに反応させた。その後 DMF10ml に溶解しリチウムクロライド 0.1%を含むメタノール 700ml にて沈殿させ回収した。4b および 5b はアルゴン雰囲気下で反応を進めた後、DMF10ml に溶解しリチウムクロライド 0.1%を含むメタノール 700ml にて沈殿させ回収した。

### 3) 結果と考察

重合結果を Table.1 に示す。すべてのモノマーで加熱のみにより重合が進行し、ポリスチレン換算の重量平均分子量で 12000 から 210000、 $\eta_{inh}$  で 0.12 から 0.46 のポリマーが得られた。

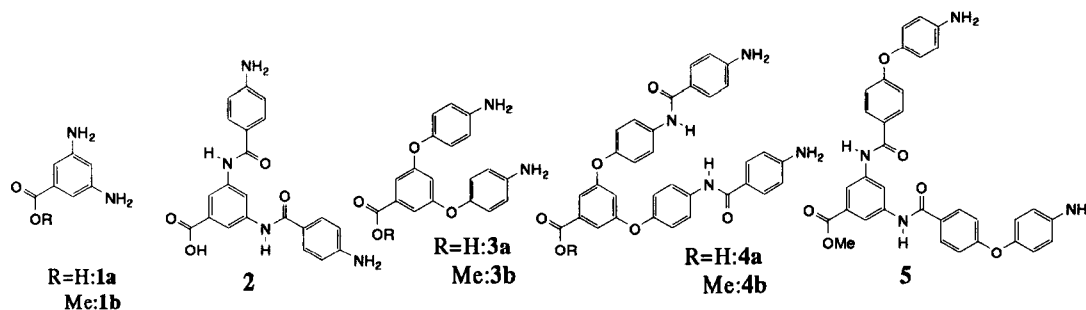
3a と 3b はカルボン酸とそのメチルエステルと反応末端基 A のみが異なる構造をもつモノマーであるが、同条件の重合において 3b から重合したポリマーと比較して 3a からのポリマーが分子量で 7 倍、粘度で 2.5 倍程度大きいものが得られた。<sup>1</sup>H-NMR および <sup>13</sup>C-NMR において大きな差は見られなかったことより、3a の反応性が 3b よりも高いと考えられる。

このことを確認するために、反応時間を 5-45 分と変化させ、得られた反応物を THF に溶解させて全回収しその粘度(Fig.1)および <sup>1</sup>H-NMR より求めた反応

Table 1. Preparation and Properties of Hyperbranched Aromatic Polyamides

Monomer	Reaction Time (min)	Temp. (°C)	Yield <sup>a</sup> (%)	Mw(PDI) <sup>b</sup>	$\eta_{inh}$ <sup>c</sup>
1a	30	240	87	3.3x10 <sup>4</sup> (3.1)	0.14
1b	30	240	118	1.3x10 <sup>4</sup> (2.1)	0.12
2	20	270	39	2.8x10 <sup>4</sup> (1.9)	0.20
3a	45	235	91	2.1x10 <sup>5</sup> (6.0)	0.32
3b	40	235	67	2.8x10 <sup>4</sup> (3.1)	0.14
4a	40	270	77	2.1x10 <sup>5</sup> (4.5)	0.46
4b	40	255	42	3.0x10 <sup>3</sup> (1.5)	0.19
5	40	255	52	5.2x10 <sup>4</sup> (4.2)	0.19

<sup>a</sup> Precipitation in ethyl acetate containing 0.01wt% lithium chloride. <sup>b</sup> Based on polystyrene standard. <sup>c</sup> Measured in NMP at a concentration of 0.5g/dL at 30°C.



率(Fig.2)を比較した。反応開始直後はほぼ同様に増加するが、3bは反応時間 20 分程度で反応の進行が停止するのに対し、3aは反応が停止せずに重合が進行することが示された。一方、残留末端基より反応進行度を求めた Fig.2 では、3aと3bで大きな違いは見られなかった。このことは重合反応後期に差が生じていることを示している。主な原因は3aの脱離基である水が反応系中に残存しやすいため反応物の流動性が向上しポリマー鎖が生長しやすくなるためであると考えられる。

また、脱離基による構造の違いを1a及び1bより得られたポリマーの<sup>1</sup>H-NMRによる分岐度の測定を行ない検討した。分岐度は何れも43%前後であり大きな差は見られなかった。1aおよび1bはエーテル結合を含まないモノマーであり、その剛直な構造のため他のモノマーに比べ分子量が伸びなかった。

3aおよび4aより、末端アミンの反応性により得られるポリマーへの影響を考察した。3aを235℃、4aを270℃で反応させた結果、反応温度は異なるがともに分子量200000程度のポリマーが得られ、末端アミンの求核性が弱くとも十分な分子量のポリマーが得られることが示された。

末端アミンの*p*-位の結合を入れ替えた4b及び5bを用いて類似の骨格を持つポリマーを合成した。融点が異なるため5bは温度を変えて重合した。4bから合成したものは $\eta_{inh}=0.19$ で5bと同程度であり、反応基である末端アミンの求核性による粘度の差は見られなかった。

Table 2に重合したポリマーの熱的性質及び溶解性を示した。1a及び1bから合成したポリマーは10%分解温度が他のポリマーに比べ極端に低いだが、これは分析中に重縮合反応が進行したためと思われる。4a,4b,5bはほぼ等しい骨格構

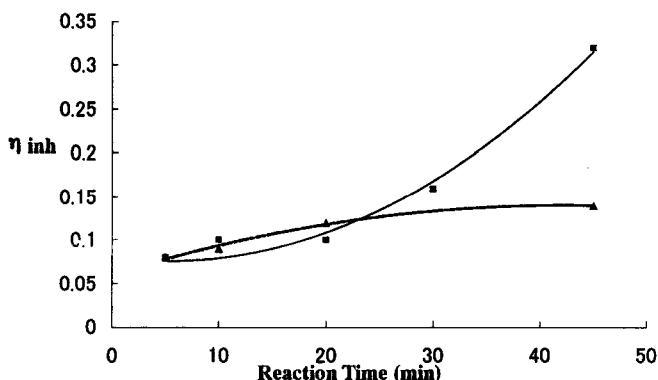


Fig.1 Time dependence of viscosity on the polymerization.

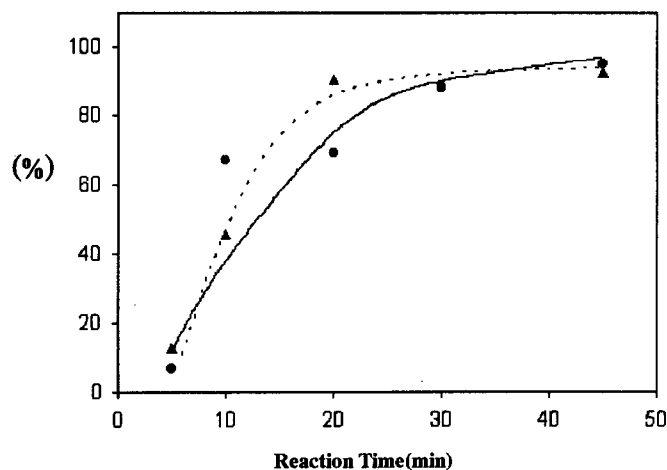


Fig. 2 Time dependence of conversion on the polymerization

造を持つため熱的性質に大きな差は見られなかった。全体的にメチルエステルから合成したものの耐熱性が低く溶解性が高いが、分子量が小さいためであると考えられる。4a および 4b から重合したポリマーは Tg が 230℃前後と高く、またアミド系溶媒、DMSO、*m*-cresol などに良好な溶解性を示した。

Table 2 Thermal properties and solubility of polymers.

Monomer	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>10</sub> (°C)	Solubility			
			NMP, DMF, DMSO	<i>m</i> -cresol	2-methoxyethanol	THF
3a	168	474	+	+	+	±
3b	142	445	+	+	+	+
1a	239	301	+	-	-	-
1b	222	300	+	±	+	-
2a	311	411	+	-	-	-
4a	226	447	+	+	+	-
4b	236	441	+	+	+	-
5b	230	440	+	-	+	-

a) + : soluble, +- : partially soluble, - : insoluble

## Reference

- 1) Yang, G.; Jikei, M.; Kakimoto, M. *Macromolecules* 1999, 32, 2215