

ABB' 型モノマーを出発物とした 芳香族ハイパーブランチポリイミドの合成

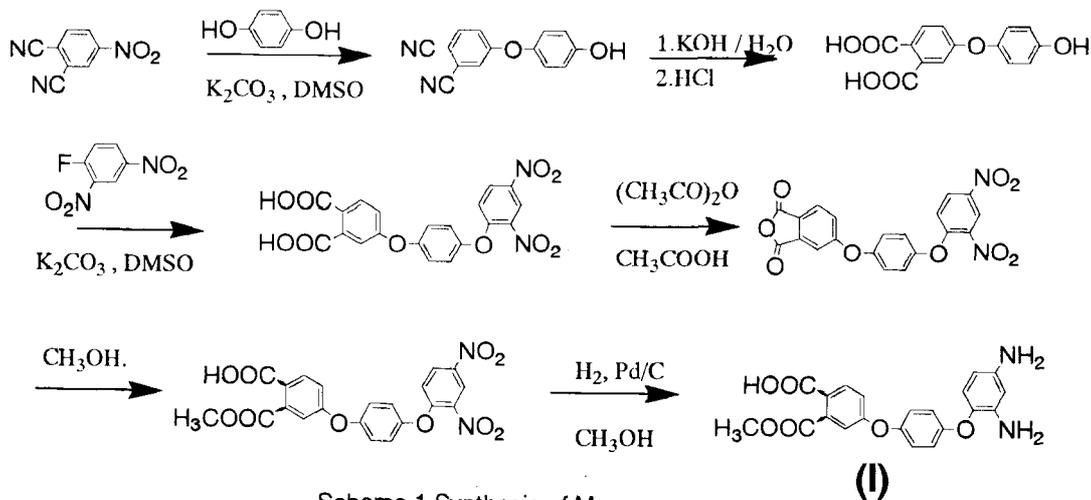
東工大院理工 ○汪 昆立、寺境 光俊、柿本 雅明

ABSTRACT: A hyperbranched polyamic acid methyl ester precursor (PAME) was prepared from self-polycondensation of the ABB' monomer (4-(2,4-diaminophenoxy) diphenyl ether-3',4'-dicarboxylic acid methyl ester) in the presence of (2,3-dihydro-2-thioxo-3-benzoxazolyl)phosphonic acid diphenyl ester (DBOP) as a condensing agent. The degree of branching (DB) determined by ¹H-NMR measurements was 0.24. The low DB was caused by the reactivity difference between B and B' amino groups. PAME was chemically or thermally converted to hyperbranched polyimides. The chemically imidized polyimide was soluble in organic solvents and a brown thin film was prepared by casting N-methyl-2-pyrrolidone solution onto a glass plate.

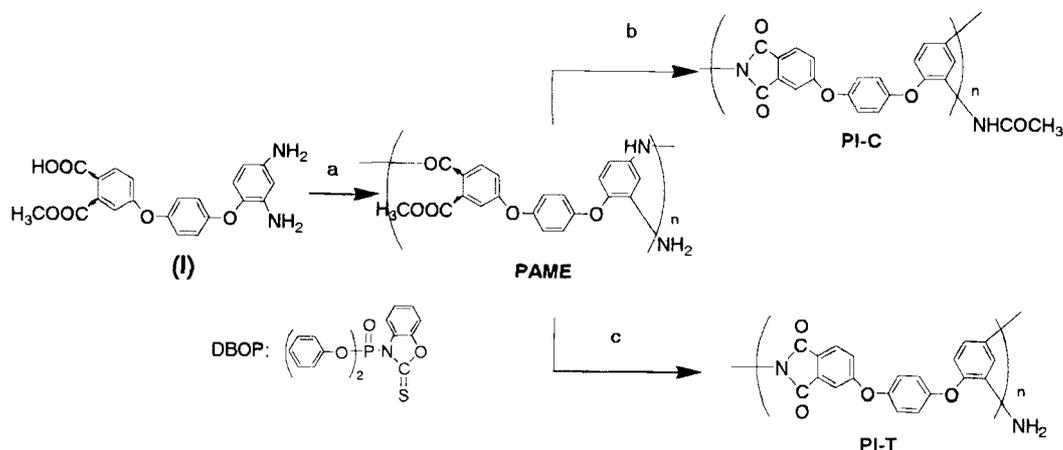
1) 緒言 デンドリティックポリマーは枝分れ構造と多数末端官能基を有することで、一般的な線状高分子や架橋高分子とは異なる性質を示し、第三の高分子として盛んに研究されている。ハイパーブランチポリマーはデンドリマーと粘度、熱特性、化学的性質なども類似している点が多く、合成面では一段階で重合できるため、幅広い分野への応用が期待されている。通常、ハイパーブランチポリマーは異なる2種の官能基をもつ、いわゆる AB₂ 型モノマーの一段階重合により合成される。二つの B 官能基の反応性が等しい場合、生成重合体の分岐度は統計的に予想される 0.5 に近い値となることが知られている。本研究では、A 官能基にフタル酸メチルエステル基、B 官能基に異なる反応性のアミノ基を有する ABB' 型モノマー（異性体）を合成し、このモノマーの自己縮合反応によりポリアミド酸メチルエステル前駆体を合成し、イミド化を経る二段階反応でハイパーブランチポリイミドを得た。生成重合体の溶解性、熱的性質を評価するとともに、B 官能基の反応性差が重合体構造、特性に与える影響について検討した。

2) 実験 4-ニトロフタロニトリルを出発物として、6 段階反応で ABB' 型モノマー、4-(2,4-ジアミノフェノキシ)ジフェニルエーテル-3',4'-ジカルボン酸モノメチルエステル異性体混合物 (I) を合成した (Scheme 1)。

ABB' モノマーから縮合剤(DBOP)を用いて室温でポリアミド酸メチルエステル前駆体 (PAME) を合成し、さらに、化学イミド化(PI-C)または加熱イミド化(PI-T)により末端基の異なるハイパーブランチポリイミドを得た。(Scheme 2)



Scheme 1 Synthesis of Monomer



Scheme 2. Preparation of hyperbranched polyimides

a. DBOP, TEA, NMP, r.t., 4hr; b. pyridine, acetic anhydride, 120°C; c. 100°C, 1hr, 200°C, 1hr, 300°C, 1hr

3)結果と考察 ABB'型モノマー、4-(2,4-ジアミノフェノキシ)ジフェニルエーテル-3',4'-ジカルボン酸モノメチルエステル異性体混合物 (I) の全収率は45%であり、構造は元素分析、IR、NMRより確認した。中間生成物である酸無水物とメタノールを反応させると異性体混合物が生成する。¹H-NMRスペクトル解析から求めたモノメチルエステル置換

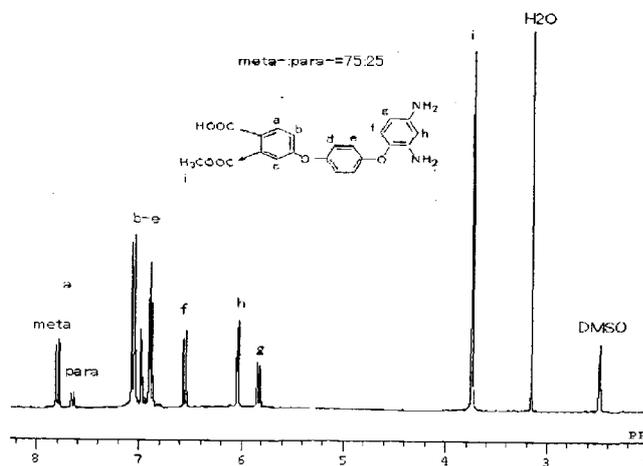


Fig 1 ¹H-NMR Spectrum of Monomer (I)

体の異性体混合比（メタ：パラ）は75:25であった(Fig 1)。

このモノマーを、縮合剤 (DBOP) を用い、室温での直接重縮合により、前駆体ポリマー (PAME) を合成した。PAME の¹H-NMR を Fig 2 b に示す。

9.45- 10.40ppm 付近に3種類のアミドプロトンが観察された。モデル化合物の¹H-NMR (Fig 2a) により、10.00ppm 付近のピークはパラ-アミノ基のみ反応したアミドプロトン

(リニアユニット:Lp) であることが分かった。9.45ppm と10.40ppm のピークは二つのアミノ基とも反応したアミドプロトンピーク (デンドリチックユニット:D) であると考えられる。オルト-アミノ基のみ反応したピークは観察されなかった。これはパラ-アミノ基の反応性はオルト-アミノ基より大きいためであると考えられる。アミドプロトンの積分比から計算した分岐度は0.24 と低い値となった。また、IR 測定 (Fig 3) では1654cm⁻¹ のアミド酸基由来の吸収が確認された。

無水酢酸、ピリジンを用いた化学イミド化反応により、末端アセチル化したハイパーブランチポリイミドを合成した。IR 測定で

はPAME で観察された1654cm⁻¹ のアミド酸基由来の吸収が消失し、新たに1775cm⁻¹ にイミド基の吸収が観察された (Fig 3)。¹H-NMR では9.45、10.00、10.40ppm のアミドピークと4.5ppm のアミンピークがともに消失し、9.67ppm に新たなピークが現れた(Fig 2c)。これは末端基のアセチルアミドに由来するピークである。また、PAME 溶液をキャストし加熱することによる、加熱イミド化反応を行った。得られたポリマーのIRは化学イミド化したハイパーブランチポリイミドと一致した (Fig 3のPI-T)。

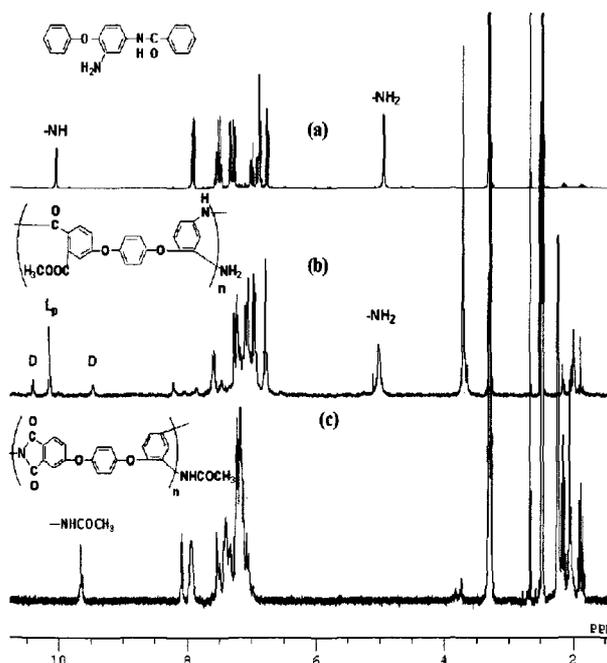


Fig 2 ¹H-NMR of (a)Model compound (b)PAME (c)PI-CT

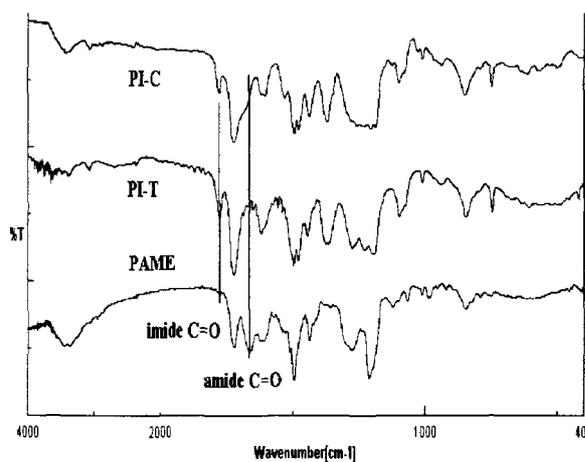


Fig 3 IR spectra of Hyperbranched Polymers

得られたポリマーの性質を
 は Table 1 に示す。前駆体
 PAME はアミド系溶媒に溶解
 するが、クロロホルムに溶け
 なかった。化学イミド化した
 ハイパーブランチポリイミド
 はアミド系溶媒に可溶であり、
 ガラス転移温度が 224°Cであ
 り、5%の分解温度は 383°C

Table1. Properties of Resulting Hyperbranched Polymers

Polymer Code	T _g ^a (°C)	T ₅ ^b (°C)	Solubility ^c		
			DMSO, DMF, DMAc, NMP	CHCl ₃	THF
PAME	-	-	+	-	-
PI-T	n.o. ^d	398	-	-	-
PI-C	224	383	+	+-	-

a)Determined by DSC at a heating rate of 10°C/min in nitrogen.
 b)Determined by TG at a heating rate 10°C/min in nitrogen.
 c))(+)soluble, (+-)partial soluble, (-)insoluble d)not observed

であった。加熱イミド化したハイパーブランチポリイミドはほとんど溶媒に溶けず、ま
 た、ガラス転移温度も観察されず、5%分解温度は約 400°Cであった。

キャスト法により、薄膜の作製を試作したところ、自己支持性の膜ができた。これは
 モノマー中に存在するアミノ基の大きな反応性差により、分岐度の低い重合体が生成し、
 結果として分子鎖の絡み合いが発生したためであると考えられる。

4)結論

異なる反応性のアミノ基を有する ABB' 型モノマー、4-(2,4-ジアミノフェノキシ)ジ
 フェニルエーテル-3', 4' -ジカルボン酸モノメチルエステル異性体混合物を合成した。
 縮合剤 (DBOP) を用いた直接重縮合法により、前駆体ポリアミド酸メチルエステルを合
 成し、化学的または加熱イミド化によりハイパーブランチポリイミドを合成した。2つ
 アミノ基の反応性差により、得られたハイパーブランチポリイミド前駆体の分岐度は
 0.24 であった。化学イミド化で得られたハイパーブランチポリイミドのガラス転移温
 度は 224°C程度であった。得られたハイパーブランチポリイミド溶液からキャスト法に
 より自己支持性膜が作製できた。

5)参考文献

- 1) D. A. Tomalia, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **40**, 2719 (2002)
- 2) M. Jikei, and M-A. Kakimoto, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 1233 (2001)
- 3) S. M. Grayson and J. M. J. Frechet, *Chem. Rev.*, **101**, 3819 (2001)
- 4) M. Kakimoto et. al., *Macromolecules*, **33**, 6937 (2000)
- 5) M. Kakimoto et. al., *Macromolecules*, **34**, 3146 (2001)