

AB₂型モノマーの自己縮合による ハイパーブランチポリエーテルニトリルの合成

東工大院理工 ○吉田 憲弘・寺境 光俊・柿本 雅明

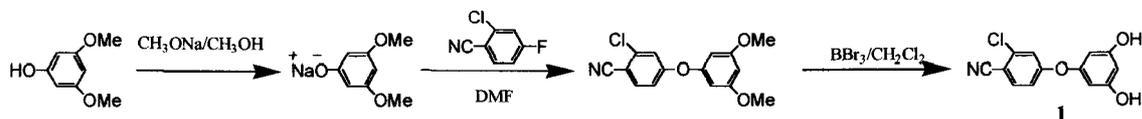
(要旨) 2-クロロ-4-(3,5-ジヒドロキシフェノキシ)ベンゾニトリルの自己重縮合によりハイパーブランチポリエーテルニトリルを合成した。末端ヒドロキシル基をアセチル化したポリマーの数平均分子量は 4100~39500 であり、固有粘度は 0.021~0.044 dL/g であった。分子量分布は、11.1~55.3 と幅広い値を示したが、メタノール可溶部分を除去することで分子量分布の狭いポリマーを得ることができた。ポリマーは、非プロトン性極性溶媒、THF、クロロホルム等に可溶であり、ハイパーブランチポリマー特有の高い溶解性を示した。

(目的)

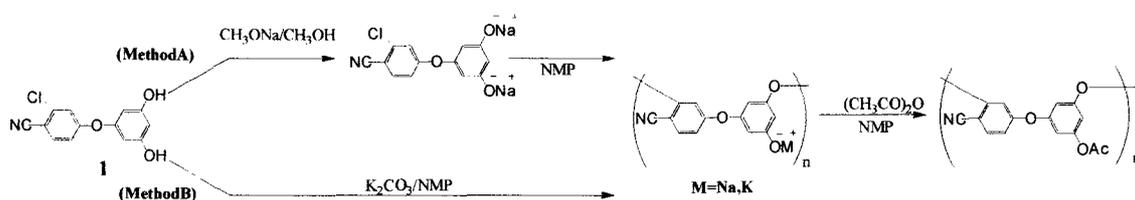
不規則かつ多くの枝分かれを持つハイパーブランチポリマーは、AB_x型モノマーの一段階重合により合成され、線状高分子に比べて、低粘性、高溶解性、多数の末端官能基を持つことから注目を集めている。本研究では、一つのクロロ基と二つのヒドロキシル基を持つ AB₂型モノマーの自己縮合によりハイパーブランチポリエーテルニトリルを合成し、その構造と性質を調べた。

(実験)

3,5-ジメトキシフェノールを 2-クロロ-4-フルオロベンゾニトリルと縮合させた後、メトキシ基をヒドロキシル基に変化させることにより、新規な AB₂型モノマー、2-クロロ-4-(3,5-ジヒドロキシフェノキシ)ベンゾニトリル **1** を合成した(全体収率 65%)。 **1** の自重縮合反応は、室温で **1** をアルコキシドイオンとした後、加熱する方法(MethodA)と、 **1** と塩基を入れてすぐに加熱を始める方法(MethodB)の二つの方法で行った。反応終了後、重合液中に無水酢酸を加え、100 °Cで 1 時間反応させ、反応溶液を 10 wt%NaCl 水溶液に投入することにより、末端にアセチル基を有するハイパーブランチポリエーテルニトリルを回収した。



Scheme 1 : Preparation of AB₂ type monomer (1)



Scheme 2 : Self-polycondensation of (1) to form hyperbranched poly(ethenitrile)s

(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、2段階で合成した。¹H-NMRより、ヒドロキシル基由来のプロトンを 9.6 ppm に、ベンゼン環に由来するプロトンを 5.9 ppm から 7.9 ppm に確認し、その積分比から (1)の構造が確認された。AB₂型モノマーの重合反応の結果を Table1 に示す。反応温度を上昇させることで、高い数平均分子量を持つポリマーが得られた。同じ温度条件下で、MethodA と MethodB によって合成されたポリマーの数平均分子量を比較すると MethodA の方が高い値を示した。MethodA を用い、160℃以上で合成したポリマーの数平均分子量は、約 40000 であったが、固有粘度は 0.044 dL/g と高分子量にもかかわらず低粘性というハイパーブランチポリマー特有の性質を示した。

Table1. polymerization of AB₂ monomer

Method	Temp. (°C)	Time (h)	Yield (%)	M _n ^a	M _w /M _n	η _{inh} ^b (dL/g)
A	100	4	100	5800	55.3	0.033
A	120	4	94	6100	31.7	0.021
A	160	4	90	39500	11.1	0.045
A	200	4	100	37300	18.1	0.044
B	160	8	96	4100	38.6	0.044
B	200	8	100	9200	24.3	0.045

a) Absolute molecular weight measured by GPC with a light scattering detector in DMF

b) C=0.5g/dL at 30 °C in NMP

末端アセチル化した生成重合体の FT-IR 分析よりアセチル基由来のカルボニルの吸収を 1780 cm⁻¹ 付近に、シアノのピークの吸収を 2200 cm⁻¹ 付近に観測した。¹H-NMR より末端アセチル基由来のプロトンを 2.2 ppm 付近に、ベンゼン環由来のプロトンを 6.5~7.9 ppm 付近に観測した。¹H-NMR から末端ヒドロキシル基由来のピークが 9.6 ppm 付近に観測されていないことから、完全に末端修飾が行われたことを確認した。

¹H-NMR を用いて、末端修飾後のポリマーの分岐度を算出した。合成したポリマーに数多く含まれる末端 COCH₃ 基中のターミナルユニットに由来するプロトンを 2.3 ppm に、リニアユニットに由来するプロトンを 2.1 ppm にそれぞれ観測した(Fig1)。これらの積分値を Frey の式 $DB_{Frey} = 2T / (2T + L)$ に代入することより分岐度は 0.88 と計算された。この高い分岐度は AB₂ 型モノマーの一方のヒドロキシル基が反応した後、もう一方のヒドロキシル基の反応性が高まることから起きていると考えられる。

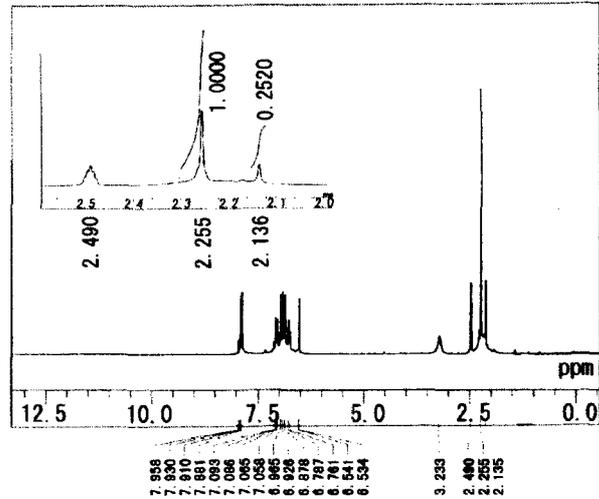
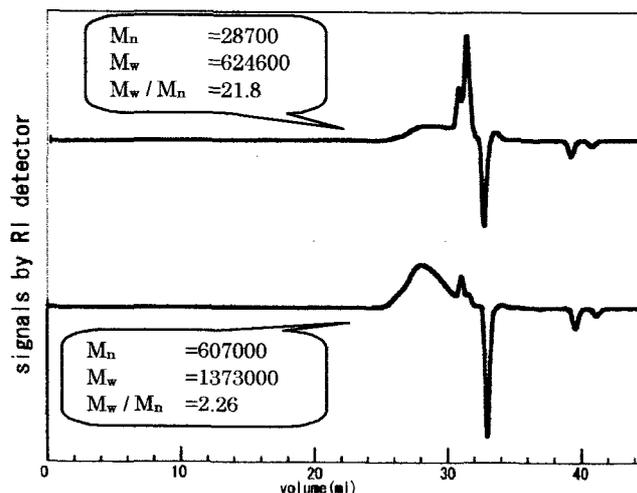


Fig1: ¹H-NMR spectrum of the crude polymer

NaCl 水溶液に投入して単離したポリマーの分子量分布は 11.1~55.3 と、非常に大きく、GPC 曲線から低分子量成分を多く含むことが示唆された(Fig2-upper curve)。未精製ポリマーの MALDI-TOF MS スペクトルを Fig3 に示す。Fig3 より等間隔かつ強いピークが 2200 近くまで観測された。このピークに由来する化合物は低分子量環状化合物であることがわかった。実際にピークとして観測された低分子量環状化合物は、環状 2~8 量体に相当する。以上より GPC 曲線中の低分子量成分は環状化合物であると考えられる。

合成したポリマーのメタノール可溶部分を除去したところ、分子量分布の狭い高分子量成分のポリマーを得ることができた(Fig2-lower curve)。精製操作で得られた高分子量成分の割合は 28%であった。



未精製ポリマー 0.5 g をアセトン 10 ml に溶解。

↓
メタノール(+1wt% LiCl)

350 ml に投入

↓
不溶成分をろ過、乾燥

Fig2 : GPC curves of crude (upper) and purified (lower) hyperbranched poly(ethernitrile)s

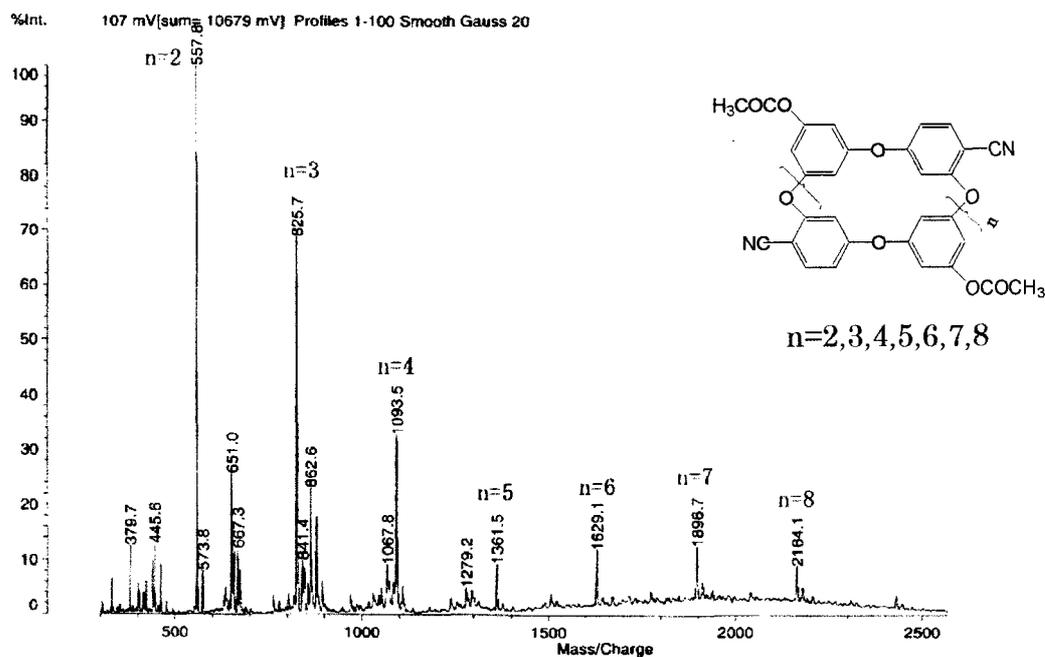


Fig3 : MALDI-TOF mass spectra of crude polymer

合成したポリマーは、アミド系溶媒、クロロホルム、THF 等の低沸点溶媒に可溶であり、高い溶解性を示した。DSC、TGA 測定から、未精製ポリマーのガラス転移温度は 115 °C、10 %重量減少温度は 300 °Cであることが明らかになった。一方メタノール可溶部分を除去した分子量分布の狭いポリマーのガラス転移温度は、115 °C、10 %重量減少温度は 332 °Cであり、重量減少温度の上昇が見られた。

Synthesis of Hyperbranched Poly(ethernitrile)s by self-polycondensation of AB₂ type monomer

Norihiro YOSHIDA, Mitsutoshi Jikei, and Masa-aki Kakimoto

(Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology, Meguro-ku, Tokyo 152-8550, Japan)

Tel:03-5734-2429 Fax:03-5734-2875 e-mail:nyoshida@mbox.op.titech.ac.jp