

ベンゾイルオキシ基を有する新規芳香族ポリアミドの合成と性質

(福島高専) 井上和人・太田陽子・(元東工大)今井淑夫

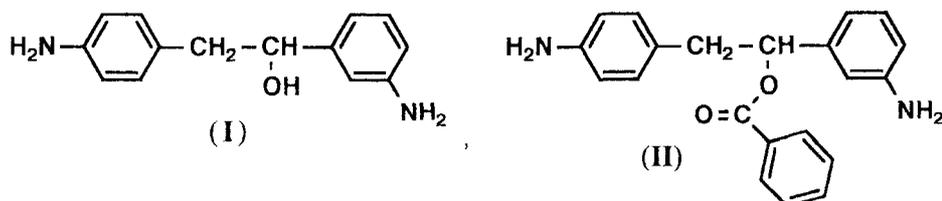
Tel:0246-46-0812, Fax:0246-46-0825, e-mail:kinoue@fukushima-nct.ac.jp

Abstract : Novel polyamides containing benzoyloxy group in the side chain were prepared by the low temperature solution method of 1-(3-aminophenyl)-2-(4-aminophenyl)ethyl benzoate with various aromatic dicarboxylic acid chloride such as terephthaloyl chloride. Their inherent viscosities were ranged from 0.4 to 2.0 dL/g. These polyamides were readily soluble in NMP, DMAc, dimethyl sulfoxide, pyridine, *m*-cresol, and *n*-butyrolactone at room temperature. They displayed glass transition temperature between 210 and 230°C. All polyamides obtained exhibited weight loss in the range of about 230 to 330°C, and changed to the high-performance polyamides containing stilbene structure.

1. 緒言

我々は、先にヒドロキシル基を含む新規な芳香族ジアミン、1-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)エタノール (I) を合成し、この3官能性塩基モノマーから側鎖にヒドロキシル基を含む線状のポリアミドやポリアミドが得られることを報告してきた。^{1, 2} 芳香族ポリアミドは一般に難溶性であるためフィルム成形しがたい場合が多いが、このポリアミドは極性のヒドロキシル基を有するためDMAcなどのアミド系溶媒の他、DMSOやピリジンに極めて良く溶解し、透明なフィルムにキャストできる。

竹市はヒドロキシル基を含むポリアミドの反応性に着目しウレタンプレポリマーとから熱安定性に優れたエラストマーの合成に成功している。^{3, 4} ヒドロキシル基の反応性を利用する研究の一環としてエステル化により嵩高いベンゾイルオキシ基(ベンゾキシ基)を導入したジアミン、1-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)エチルベンゾエート (II) を合成し、これから新規な重縮合系高分子を合成する研究を展開している。前報のポリアミド⁵につき本報では II を用いてポリアミドの合成をおこなったのでその合成結果と得られたベンゾイルオキシ基を含むポリアミド (III) の溶解性ならびに熱的性質について報告する。



2. 実験

2.1 1-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)エチルベンゾエート (II)

II は 1-(3-ニトロフェニル)-2-(4-ニトロフェニル)エチルベンゾエート (IV) をヒドラジンで還元して合成した。単離収率 65%。mp:124.2~125.8°C。

2.2 ポリアミド

ポリアミドは 100ml の四つ口フラスコ中に II を取り、これに DMAc を加えて溶解させた後、乾燥窒素気流下でドライアイス-メタノール浴を用いて溶液を固化させた。これに酸クロリドを固体のまま加えドライアイス-メタノール浴を氷-水浴に替えて 3 時間攪拌したのち多量の水中に注入してポリアミドをフレーク状沈殿として取り出した。水洗、ついで温エタノール洗浄を行った。

2.3 熱分析

ポリマーの熱分析はセイコー電子工業製 SSC-5000 シリーズ TG/DTA200 および DSC200 を用いて空気および窒素気流中で 10 °C/min の昇温速度で行なった。

3. 結果と考察

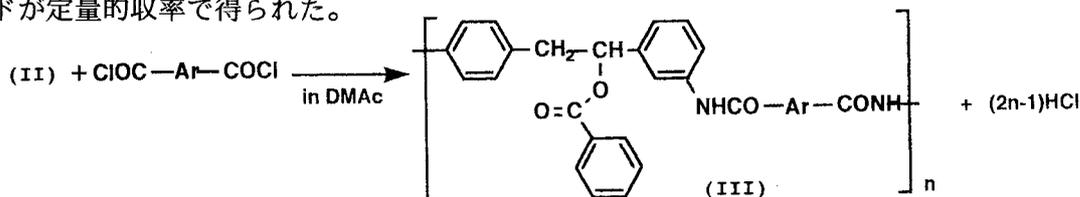
3.1 ジアミンの合成

ジニトロ体の 1-(3-ニトロフェニル)-2-(4-ニトロフェニル)エチルベンゾエート (IV) の合成は 1-(3-ニトロフェニル)-2-(4-ニトロフェニル)エタノールと塩化ベンゾイルとのエステル化反応を溶媒にピリジンおよび DMAc を用いて行なった。DMAc 中ではこのエステル化反応は全く進行しないが、ピリジンを溶媒に用いれば短時間で定量的に目的のエステル (IV) が得られることが反応生成物の HPLC 分析により明らかになった。すなわち、このエステル化反応には強い溶媒依存性があり DMAc 中ではヒドロキシル基は酸クロリドとも反応しないことから、I とジカルボン酸クロリドとの重合を DMAc 中で行った前報¹のポリアミド合成でヒドロキシル基を保護しなくとも選択的にアミノ基が反応してポリアミドが生成した結果を説明できる。

ベンゾイルオキシ基を含むジアミン (II) は対応するジニトロ体 (IV) のヒドラジン還元をエタノール中で行ない、ついで反応液を濃縮することにより白色結晶として得られた。⁵

3.2 ポリアミドの合成

新規なジアミン (II) とテレフタル酸クロリド (TPC)、イソフタル酸クロリド (IPC)、4,4'-オキシジベンゾイルクロリド (ODBC)、および 4,4'-スルホニルジベンジルクロリド (SDBC) との重縮合反応を DMAc 中に行なった結果を Table 1 に示す。重縮合反応はすべて均一系で進行し、0°C で 3 時間の反応で 0.36~1.96 dL/g の対数粘度を有するポリアミドが定量的収率で得られた。



3.3 溶解性

得られたフレーク状のポリアミドの定性的な溶解試験の結果を Table2 に示す。これによるとこれらのポリアミドは NMP のようなアミド系溶媒の他、*m*-クレゾールとピリジン、さらには γ -ブチロラクトンやシクロヘキサノンに室温で可溶であることがわかる。このことから側鎖に導入した嵩だかいベンゾイルオキシ基が溶解性を向上させる働きをしていることが明らかになった。

3.4 熱的性質

ポリテフタアルアミドの TG 曲線を Fig.1 に示す。これによると約 250~330°C で大きな重量減少を示すことがわかった。この重量減少値と側鎖のベンゾイルオキシ基が安息香として脱離した際の理論重量減少値を Table 3 に示す。いずれの構造のポリアミドも実測値と理論値が非常に良く一致していることからベンゾイルオキシ基を含むポリアミドは加熱により安息香酸を定量的に脱離してスチルベン構造を含むポリアミドに変化すると考えられる。このことは TG 測定で 230~350°C 域で発生する気体を捕集して得られた白色針状結晶の融点、HPLC、および IR スペクトルが安息香酸のそれらに一致したことから裏付けられた。ポリイソフタルアミドの DSC 曲線を Fig.2 に示す。これによるとガラス転移温度 (T_g) が 210°C に認められ、さらに昇温すると一回目の測定時のみ 230°C 付近から 330°C にわたり大きな吸熱ピークが観測された。

Table 1 Preparation of Polyamides containing Benzoyloxy Group

Diamine ^a	Monomer		Polymerization ^b			Polymer	
	Diacid chloride	Solvent	Temp, (°C)	Time, (h)	Appearance ^c	Yield, (%)	η_{inh}^d (dL/g)
II	IPC	DMAc	0	3	S	98	1.12
II	TPC	DMAc	0	3	S	98	1.96
II	SDBC	DMAc	0	3	S	96	0.36
II	ODBC	DMAc	0	3	S	97	1.10

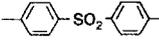
^a II denotes 1-(*m*-aminophenyl)-2-(*p*-aminophenyl)ethyl benzoate.

^b Polymerization was carried out with 3.5 mmol of the monomers in 30 mL of the solvent.

^c Appearance of the polymerization mixture; S=homogeneous solution.

^d Measured at a concentration of 0.5 g/dL in DMAc at 30.0 °C.

Table 2 Solubility of Aromatic Polyamides containing Benzoyloxy Group^a

Solvent	Ar:		
			
<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidone	++	++	++
<i>N,N</i> -Dimethylacetamide	++	++	++
<i>N,N</i> -Dimethylformamide	++	++	++
Dimethyl sulfoxide	++	++	++
Pyridine	++	++	+++
<i>m</i> -Cresol	++	++	++
Tetrahydrofuran	±	±	++
1,4-Dioxane	-	-	-
Ethyl acetate	-	-	-
γ -Butyrolactone	++	++	+++
2-Butanone	-	-	-
Cyclohexanone	++	++	++
Chloroform	-	-	-
Ethanol	-	-	-

^a Solubility: (+++) readily soluble at room temperature; (++) soluble at room temperature; (+) soluble on heating; (±) partially soluble or swelling; (-) insoluble.

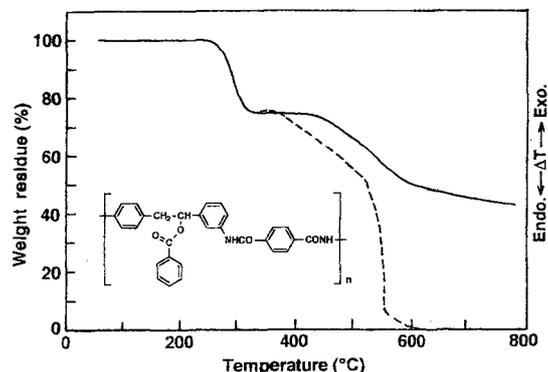


Fig. 1 TG curves of polyamide containing benzoyloxy group at a heating rate of 10 °C/min in nitrogen (—) and air (---).

Table 3 Weight loss values of polyamides containing benzyloxy group on heating up to 350 °C

Polyamide Acide component	Weight loss (%)	
	Observed ¹⁾	Theoretical
TPC	26.1	26.4
IPC	26.2	26.4
SDBC	20.3	20.3
ODBC	22.0	22.0

¹⁾ Observed by TG at a heating rate of 10 °C/min.

この大きな吸熱ピークは2回目以降の測定で全く認められないことから安息香酸の脱離によるものであることがDSCからも明らかになった。これに伴いT_gは270°Cに上昇し、これが繰り返し観測されることからベンゾイルオキシ基を含むポリアミドはT_g以上の温度で熱処理することによりスチルベン構造を含むポリアミドに変化すると考えられる。

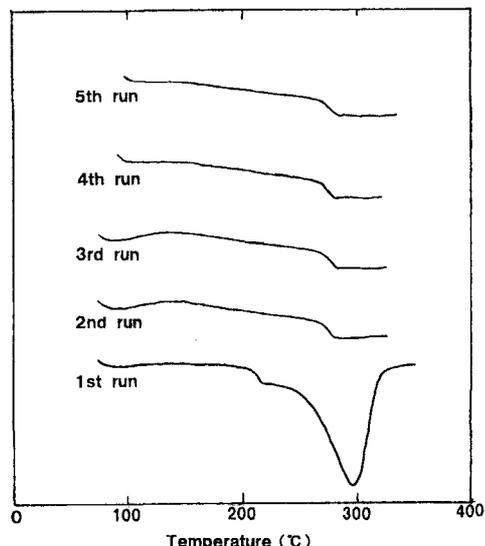


Fig. 2 DSC curves of polyisophthalamide containing benzyloxy group at a heating rate of 10 °C/min in nitrogen.

4. 結論

ベンゾイルオキシ基を有する新規なジアミン、1-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)エチルベンゾエートを合成し、これを用いて種々のジカルボン酸クロリドとから低温溶液重縮合法で対数粘度が2.0に達する高分子量のポリアミドを合成した。ベンゾイルオキシ基を含むポリアミドはNMP等のアミド系有機溶媒の他にピリジン、*m*-クレゾール、シクロヘキサノン、およびγ-ブチロラクトンに可溶であり、嵩だかいベンゾイルオキシ基を導入してポリアミドの溶解性を向上させる目的が達成された。

ポリアミドのT_gは210~228°Cに観測され、T_g以上の温度に加熱すると安息香酸を定量的に脱離して高性能なスチルベン構造を含むポリマーに変化することが明らかになった。

5. 参考文献

1. Inoue, Y. Imai, "International Symposium on Condensation Polymers", p83(1995).
2. 井上和人、今井淑夫、"ポリイミドの最近の進歩 2001"、p47(2001).
3. T. Takeichi, K. Suefuji, K. Inoue, *Polym. J.*, 34, 455(2002).
4. Takeichi, K. Suefuji, K. Inoue, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. Ed.*, 40, 3497(2002).
5. 井上和人、鈴木理恵子、今井淑夫、"ポリイミドの最近の進歩 2003"、p77(2003).