

側鎖に長鎖アルキル基を有する全芳香族ポリアミドの精密合成と結晶化挙動

岩手大工 ○阿部 陽子・大石 好行・芝崎 祐二

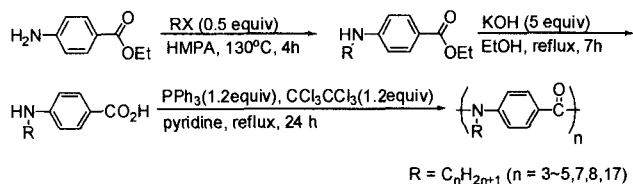
山形大院理工 佐藤 夏樹・藤森 厚裕

【緒言】

櫛形高分子は、主鎖と側鎖の性質の違いにより様々な特異的パッキング状態を取る。中でも、主鎖と側鎖がともに結晶性で、主鎖に芳香環を含む櫛形高分子は、パッキングが各セグメントにより影響を受けるため興味深い。Shi 等はポリベンズアミドに高分子反応でアルキル側鎖を導入して櫛形ポリマーとし、そのパッキングに関する研究を行っている。しかしこの場合、側鎖の導入が完全ではなく、側鎖の結晶化度は予想よりはるかに低い。本研究では、アルキル基を有するアミノ安息香酸誘導体の直接重縮合により、対応する櫛形ポリマーを合成し、そのパッキング挙動に関して検討を行った。これにより、真のポリベンズアミドの結晶化挙動を理解することが可能になると期待される。

【実験】

p-アミノ安息香酸エチルを出発物質とし、*N*-モノアルキル化、エステルを加アルカリ分解によりモノマーを高い収率で合成した。合成したモノマーをトリフェニルホスフィンヘキサクロロエタン-ピリジン縮合剤を用いて直接重縮合を行った (式 1)。



Scheme 1. Preparation of poly(N-alkylbenzamide)

ポリマーの高次構造解析はFT-IR、示差走査熱量計 DSC、広角 X 線回折測定 WAXD により行った。

【結果と考察】

アルキル鎖長 $n=0$ から 17 までのポリマーをアルキル側鎖を有するモノマーの直接重縮合により合成した。*N*-アルキル化されたポリ(*p*-ベンズアミド) (PABA $_n$) (n : アルキル側鎖の炭素数) は薄い黄色、収率 46-87% で得られ、生成は IR、NMR、元素分析により確認した。

表 1 にポリマーの粘度及び熱特性を示した。得られたポリマーの対数粘度は 0.1-0.7 dL/g (濃硫酸 0.5 g/dL, 30°C) であり、十分に高分子量であった。熱特性の結果から、窒素中の 10% 重量減少温度は 400°C 以上を有し、高い熱安定性を有するポリマーを合成できた。

表 2 にポリマーの溶解試験の結果を示した。側鎖が長い PABA $_n$ ($n > 3$) はクロロホルム、硫酸、*m*-クレゾールに高い溶解性を示した。

Table 1. Thermal properties and crystallinity of PABAs

Polymer	η_{inh} dL/g	M_{wLS}	T_g (°C) ^a	T_c (°C) ^a	T_m (°C) ^a	T_{d5} (air) (°C) ^b	T_{d10} (air) (°C) ^b	T_{d5} (N ₂) (°C) ^b	T_{d10} (N ₂) (°C) ^b	ΔH (Jg ⁻¹) ^c	ΔH (kJ mol ⁻¹) ^c
PABA ₀	1.18 ^d	-	-	-	-	412	444	412	450	-	-
PABA ₁	0.61 ^d	-	197	-	-	394	425	408	432	-	-
PABA ₃	0.65 ^d	-	136	227	319	404	421	426	437	-18.0	-2.9
PABA ₄	0.42 ^d	-	124	189	281	399	412	424	435	-28.2	-4.9
PABA ₅	0.29 ^d	-	83.5	135	291	399	417	428	437	-58.7	-11.1
PABA ₇	0.15 ^d	47,800	45.9	-	-	386	403	419	433	-	-
PABA ₈	0.06 ^d	20,600	30.0	-	-	382	400	417	430	-	-
PABA ₁₇	0.34 ^e	93,400	-	-	30.9	325	350	432	444	-36.8	-13.2

Abbreviations: T_g , glass transition temperature; T_c , crystallized temperature at the highest peak; T_m , melting temperature; T_{d5} , 5% weight-loss temperature; T_{d10} , 10% weight-loss temperature.

^a T_g , T_c and T_m were measured by differential scanning calorimetry (DSC) (20 °Cmin⁻¹, N₂).

^bDetermined by thermogravimetric analysis (10°Cmin⁻¹).

^cHeat of fusion determined by DSC (20 °Cmin⁻¹, N₂).

^dMeasured in concH₂SO₄ (0.5 g/dL, 30 °C).

^eMeasured in chloroform (0.5 g/dL, 30 °C).

Table 2. Solubility of PABAs

Polymer	Solvent ¹⁾										
	NMP	DMAc	DMSO	CHCl ₃	THF	H ₂ SO ₄	C ₆ H ₅ Cl	C ₆ H ₄ Cl ₂	C ₆ H ₅ NO ₂	<i>m</i> -cresol	Py
Me	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-
Pr	±	-	-	- ²⁾	-	+	- ³⁾	-	- ²⁾	±	±
Bu	+	-	-	++	-	++	+	+	+	++	±
Pen	±	-	-	++	-	++	+	-	-	++	±
Hep	++	++	-	++	++	++	++	++	++	++	++
Oct	++	++	-	++	++	++	++	++	++	++	++
Ste	+	-	-	++	++	+	++	++	++	++	++

Determined using 1 mg of the polymer sample in 1 mL of solvent. ++: soluble at room temperature; +: soluble on heating; ±: partially soluble; -: insoluble even on heating. ¹⁾ NMP: *N*-methyl-2-pyrrolidone; DMAc: *N,N*-dimethylacetamide; DMSO: dimethyl sulfoxide; THF: tetrahydrofuran; C₆H₄Cl₂: 1,2-dichlorobenzene; Py: pyridine. ²⁾ swell at r.t. ³⁾ swell on heating.

図1に合成したポリマーのIRスペクトルを示した。アルキル鎖が短い場合 ($n=1$ から 5) にはアミドの吸収が 1640cm^{-1} 付近に観測され、アルキル鎖がこれ以上では吸収は高波数側にシフトした。これは、アルキル鎖が短い場合にはアミドの双極子-双極子相互作用がポリマー鎖を強く凝集させ、アルキル鎖が長い場合には立体障害のためその相互作用が弱められていることを示している。

図2にDSCプロファイルを示す。 $n=0$ の場合、 350°C までの測定で大きな熱遷移は観測されなかったが、 n が 1 以降ではガラス転移温度に由来する熱遷移、および結晶化、融解に由来するピークが見られた。 $n=3, 4, 5, 17$ の PABAn においては融点に対応する吸熱のピークが観測された。図3にガラス転移温度 T_g とアルキル側鎖の長さの関係性をまとめた。ガラス転移温度 T_g はアルキル鎖長が長くなるにつれ低下した。

IR、DSCの結果から、 $n=7$ および 8 のポリマーはアモルファスであった。よって、この前後で結晶構造の大きな変化が考えられる。

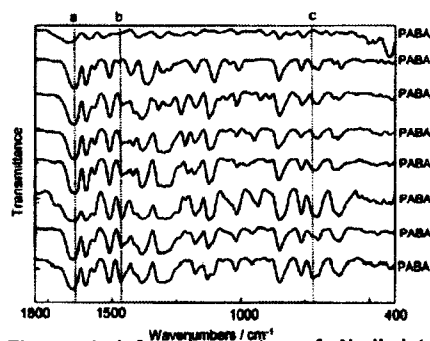


Figure 1 Infrared spectra of N-alkylated poly(*p*-benzamide) (PABA_{*n*}) ($n=0, 1, 3, 4, 5, 7, 8, 17$). The dotted lines a, b and c indicate wavenumbers at $1640, 1464$ and 720cm^{-1} , respectively.

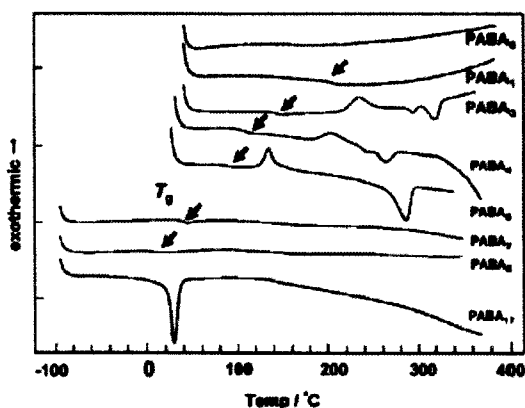


Figure 2 Differential scanning calorimetry profiles of N-alkylated poly (*p*-benzamide) (PABA_{*n*}) ($n=0, 1, 3, 4, 5, 7, 8, 17$) at a heating rate of 20°Cmin^{-1} under nitrogen.

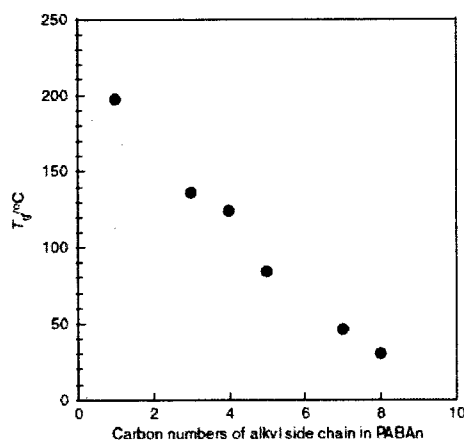


Figure 3 Relationship between the alkyl chain length and T_g of N-alkylated poly(*p*-benzamide) (PABAn).

図4にはポリマー試料の粉末広角X線回折測定(WAXD)の結果をまとめた。WAXDの結果から、 $n=0, 1, 3, 4, 5, 17$ のPABA $_n$ では結晶構造が観測され、 $n=7, 8$ 以外のポリマーは非晶性であり、特に $n=3\sim 5$ までのポリマーは同様の結晶構造を有していることが分かる。特に $n=3, 4, 5$ では斜方晶となるが、PABA $_1$ のみは単斜晶構造をとることが分かった。PABA $_{17}$ の結晶構造では長い側鎖において結晶化が起こり、格子面間隔は4.2Åであった。

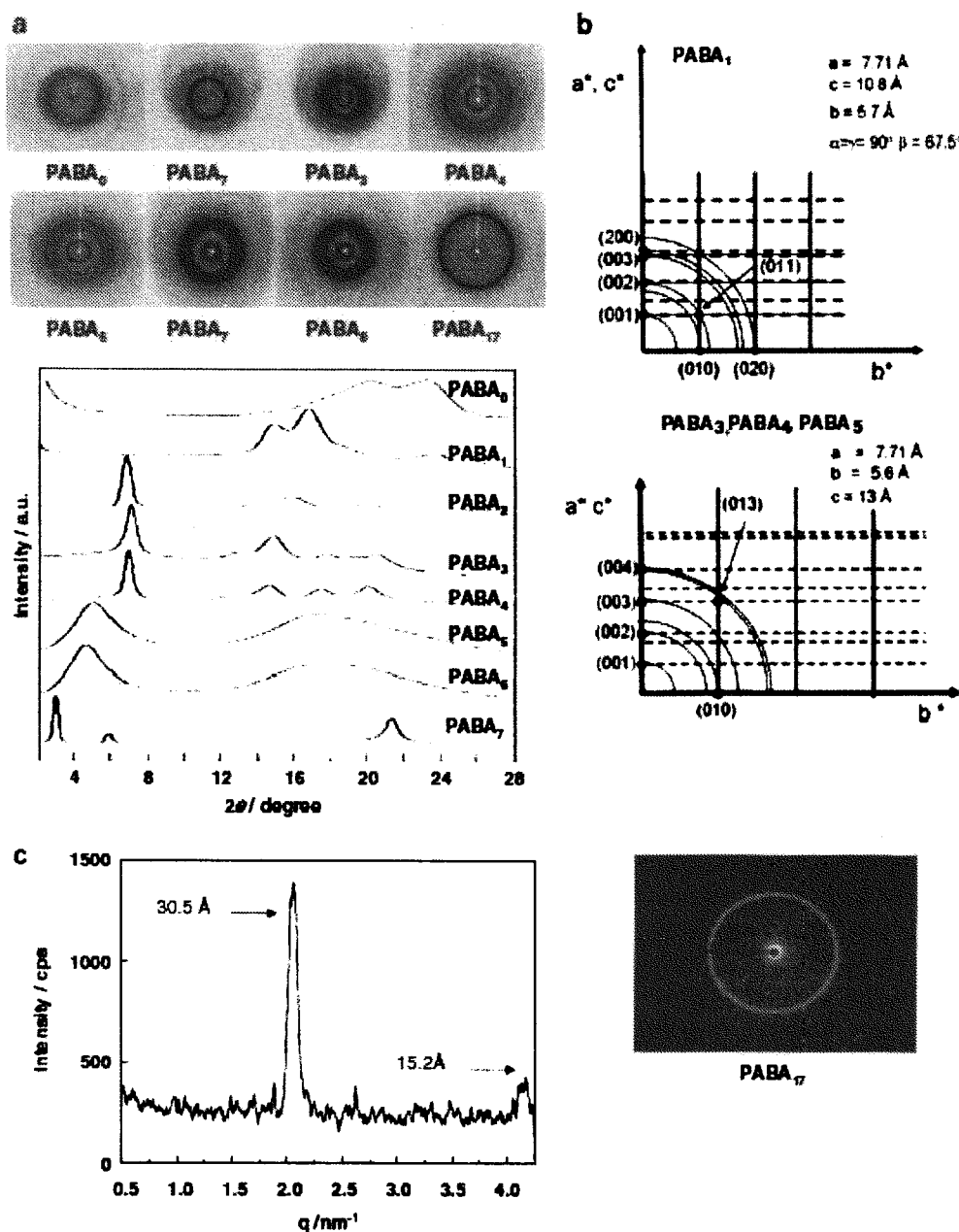


Figure 4 (a) Two-dimensional X-ray patterns and X-ray intensity with diffraction angle θ for *N*-alkylated poly(*p*-benzamide) (PABA $_n$) ($n=0, 1, 3, 4, 5, 7, 8, 17$). (b) Analysis of wide-angle X-ray powder diffraction (WAXD) peaks on the reciprocal lattice of PABA $_1$ and PABA $_n$ ($n=3, 4$ and 5). a^* , b^* , and c^* in a coordinate axis mean a vector of reciprocal lattice. (c) Small-angle X-ray scattering pattern and profile of PABA $_{17}$.

以上の測定結果から構造を推論すると、図 5 に示される結晶構造を形成していると考えられる。アルキル基を有さない PABA₀ は文献から、アミドがオールトランスの配座をとり、水素結合により強く凝集している。アルキル基がさらに長くなると主鎖の結晶化が妨げられ、アミドの形状がシス配座へと変形し、結晶格子も斜方晶から単斜晶となり、ピッチ長が 13 Å の緩やかならせん構造体を形成する。さらにあるきる側鎖が長くなった n=7, 8 では側鎖が長いいため主鎖の結晶化が妨げられてアモルファスとなる。しかしながら、さらにアルキル側鎖が長くなった PABA₁₇ は側鎖の結晶化が起こり、層状構造を形成していることが分かった。

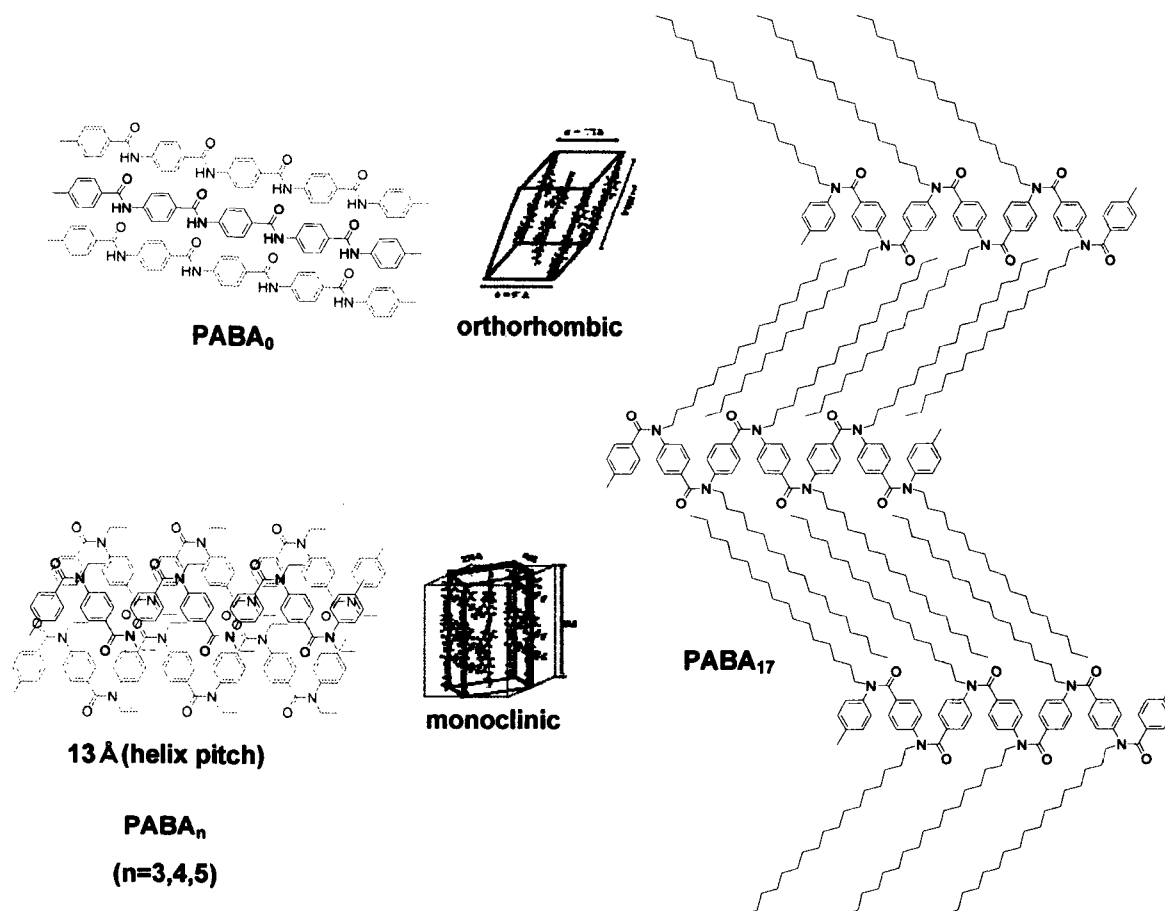


Figure 5 Proposed arrangement of main and side chains in *N*-alkylated poly(*p*-benzamide) (PABA_{*n*}) (*n*=0, 1, 3, 4, 5, 17).

Direct condensation polymerization of *N*-alkylated aminobenzoic acid and packing of the rigid-rod main chains with flexible side chains.

Yoko ABE¹, Yoshiyuki OISHI¹, Yuji SHIBASAKI¹, Natsuki SATO², and Atsuhiko FUJIMORI²

¹ Department of Chemistry & Bioengineering, Iwate University, 4-3-5 Ueda, Morioka 020-8551, Japan

² Department of Polymer Science and Engineering, Faculty of Engineering, Yamagata University, Jonan 4-3-16, Yonezawa, Yamagata 992-8510, Japan)

¹Tel: +81-19-621-6930, Fax: +81-19-621-6930, E-mail: yshibasa@iwate-u.ac.jp

Key word: *N*-substituted aminobenzoic acid / comb polymer / crystalline polymer / poly(*N*benzamide) / direct condensation polymerization