

ABB' 型モノマーを用いた末端カルボキシル基を有するハイパーブランチ芳香族ポリアミドの合成

(東工大院理工) 細越 文彦・難波江 裕太・早川 晃鏡・柿本 雅明

[要旨] 官能基 A としてアミノ基、官能基 B 及び B' としてカルボキシル基を有する非対称 (ABB') 型モノマー 2,4-bis(p-carboxylphenoxy)-aminobenzene を合成し、直接重縮合法を用いて新規ハイパーブランチ芳香族ポリアミドを合成した。得られた高分子量は 10%質量減少温度 400 °C、ガラス転移温度 219 °C の熱的性質を有し、相対粘度は 0.16 であった。また THF 等の有機溶媒に易溶であった。

1、緒言

AB_x 型モノマーの自己重縮合で得られるハイパーブランチポリマー (HBP) は、その分子構造に由来する特異な性質が注目を集めている。同程度の分子量を有する直鎖状高分子と比較すると、1) 低粘性、2) 溶媒への良溶解性、3) 末端官能基数が多いなどの特徴を有する。ハイパーブランチ芳香族ポリアミド(HBAP)は、1990 年代初頭から現在にかけていくつかの合成例が示され、またその性質について研究がなされてきた[1]。

HBP の性質を決定づける要因の一つとして末端官能基の種類が挙げられるが、カルボキシル基を末端に有する HBP は自身の触媒としての性質や官能基変換など、その特性に大きな興味を持たれる[2]。今回は官能基 A としてアミノ基、官能基 B 及び B' としてカルボキシル基を有した非対称 (ABB') 型モノマーである、2,4-bis(p-carboxylphenoxy)-aminobenzene を合成し、これの自己縮合によりハイパーブランチ芳香族ポリアミドを得ることを目的とした。また、その熱的性質等を測定し、末端官能基にアミノ基を有する HBP との比較を行った。

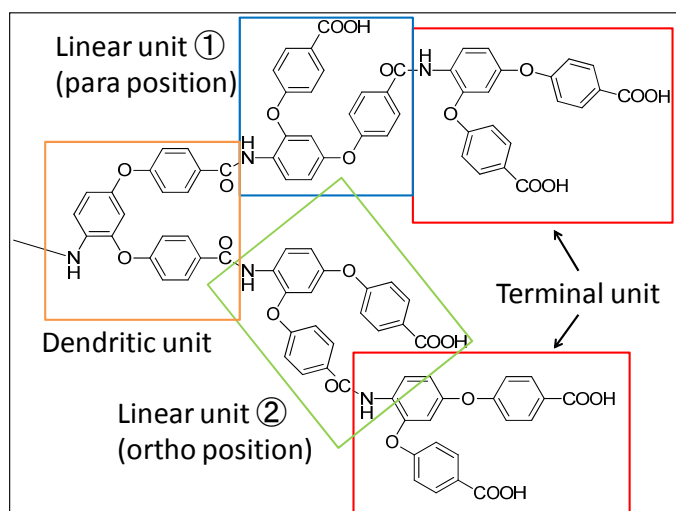


Figure 1. The model of HBP (ABB' type monomer)

2、実験

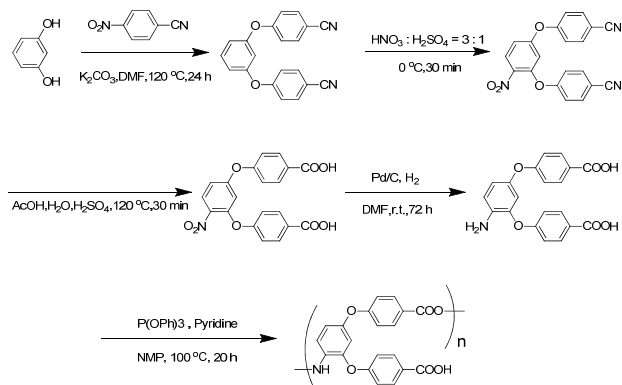
目的の ABB' 型モノマーは、Scheme 1 の手順に従い合成した。¹H-NMR、¹³C-NMR、FT-IR、元素分析によりモノマーの構造を同定した。末端カルボキシル基を有する HBP は、亜リン酸トリフェニル存在下 100 °C の条件で、2,4-bis(p-carboxylphenoxy)-aminobenzene を直接重縮合することで得た。¹H-NMR、¹³C-NMR、FT-IR、GPC 測定によりポリマー

の構造の確認を行った。10 %質量減少温度は熱重量測定 (TG)、ガラス転移温度は示差走査熱量測定 (DSC) によって測定した。

3、結果と考察

末端にカルボキシル基を有する ABB' 型モノマーは Scheme 1 の手順に従って合成を行い、全収率は 50 %であった。ABB' 型モノマーの構造同定は¹H-NMR 測定、¹³C-NMR 測定、IR 測定、元素分析によって行った。¹H-NMR (DMSO-d₆, δ, ppm): 5.02(s, 2H, amine), 6.73(s, 1H), 6.82(d, 1H), 6.90(d, 1H), 6.96(d, 2H), 6.99(d, 2H), 7.90(t, 4H), 12.75(m, 2H, carboxylic acid). ¹³C-NMR (DMSO-d₆, δ, ppm): 116.88 (carboxylic acid), 162.48, 161.09, 144.41, 140.47, 138.39, 124.75, 124.35 (>C=CH-), 131.62, 131.57, 118.48, 116.67, 116.04, 115.93, 114.26 (-C=CH-). IR (KBr, cm⁻¹): 1690(C=O, stretching), 2500-3100(O-H, vibration, broadband), 3447, 3368(N-H, stretching).

重合前の¹H-NMR スペクトル (Figure 1 上部)においてはアミン(10)とカルボン酸(8,9)のピークがそれぞれ観測されるが、重合後のスペクトル(Figure 1 下部)ではこれらのピーク強度が減少し、9.86 ppm に新たなピークが観測され。これはモノマーのアミノ基の多くが反応し、アミド結合ができたことを示している。同様の事柄は IR 測定結果からも示唆された。また、¹H-NMR スペクトル



Scheme 1. Synthesis and structures of an ABB' type monomer and a hyperbranched aromatic polyamide with carboxyl acid terminal groups

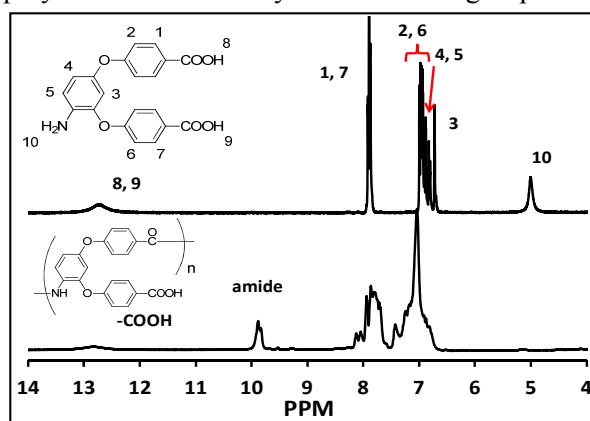


Figure 2. ¹H-NMR spectra of the ABB' type monomer and HBP

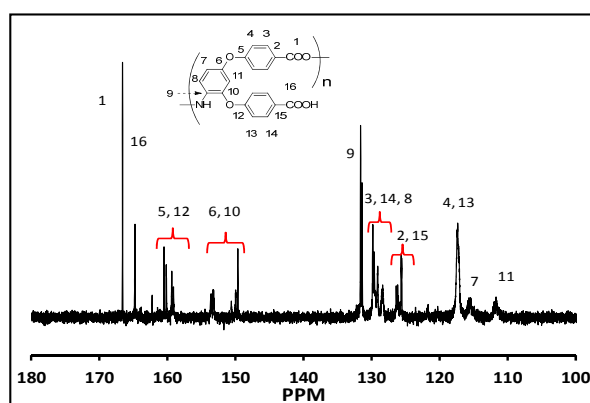


Figure 3. ¹³C-NMR spectra of the ABB' type monomer and HBP

の形状は全体的にブロードになっていることや、 ^{13}C -NMR スペクトルにおいて非対称部位の炭素原子に関するピークが分裂していることが、重縮合の進行と非対称な枝分かれ構造の存在を示唆していると考えられる。

GPC 測定結果によれば、得られた HBP の相対分子量は 4800、絶対分子量は 28800 となった。この値のずれは、装置のリファレンスに用いた直鎖状ポリスチレンと HBP の、溶媒中における分子鎖の広がりとの差が原因と考えられる。

得られた HBP の固有粘度は 0.16 であり、分子量の近い直鎖状高分子と比較して非常に低い値となった。これは直鎖状高分子は溶媒中で複雑に絡まり縮んだ構造をとりやすいが、HBP は枝同士の相互作用により分子鎖が絡まりづらく、これにより溶媒分子が分子鎖間を比較的自由に移動できるからであると推察される。

また、Figure 5, 6 に示した TG 測定、DSC 測定結果によれば、得られたポリマーの 10 %質量減少温度は 390 °C、ガラス転移温度は 219 °C と観測された。この結果は以前報告されている、末端にアミノ基を有する HBP の性質に近い(10 %質量減少温度 400 °C 以上、ガラス転移温度 216 °C)[3]。このことから、HBP の熱的性質は末端官能基の種類よりも分子骨格に影響を受けることが示唆された。

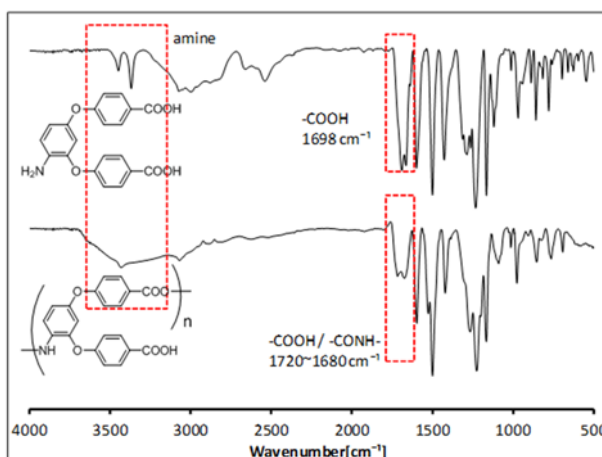


Figure 4. IR spectra of the ABB' type monomer and HBP

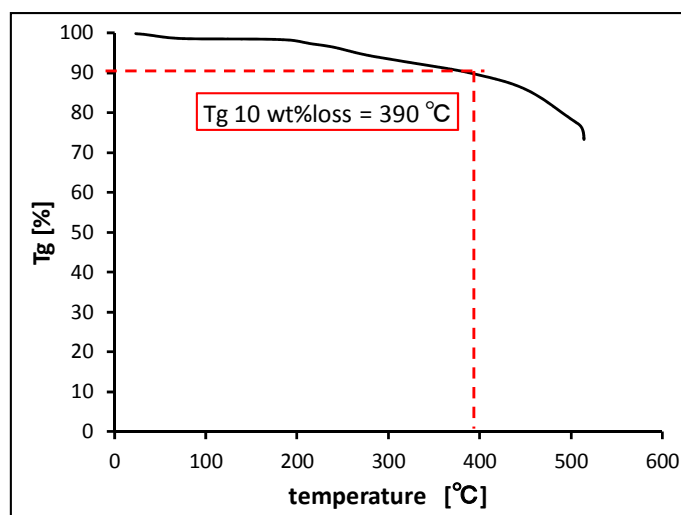


Figure 5. TG measurement of HBP

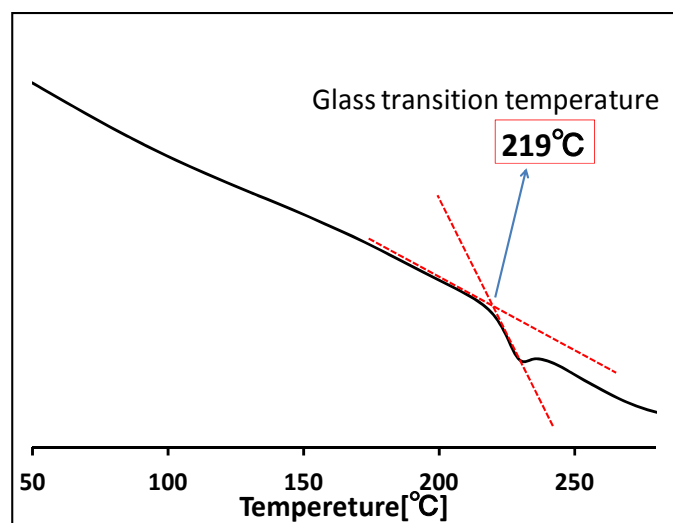


Figure 6. DSC measurement of HBP

4、結論・今後の展望

本研究は、末端カルボキシル基を有する HBP の合成経路を確立することと、その性質を末端アミノ基を有する HBP と比較することを目的とした。

ABB'型モノマーと HBP の合成に成功し、その構造を分析した。HBP に特有なアミド結合や固有粘度の低さを観測した。

得られたカルボキシル基末端を有する HBP の熱的性質は、アミノ基末端を有する HBP と大きくは変わらなかった。このことから、10%質量減少温度やガラス転移温度は末端官能基の種類に関係なく、分子骨格に依存して変化することが示唆された。

[参考文献]

- [1] (a) Y. H. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 4947
 (b) G. Yang, M. Jikei, M. Kakimoto, *Macromolecules*, **1998**, 31, 5964-5966
- [2] Y. Shi, Y. Nabaie, T. Hayakawa, H. Kobayashi, M. Yabushita, A. Fukuoka, M. Kakimoto, *Polymer J.*, **2014**, 46, 722-727
- [3] Gang Yang, Mitsutoshi Jikei, Masa-aki Kakimoto, *Macromolecules*, **1999**, 32, 2215-2220