

A₂ 型ーB₃ 型化合物を出発物質としたハイパーブランチポリマーの合成

秋田大院理工 寺境光俊

Hyperbranched polymers are one of the dendritic macromolecules, which can be synthesized by one-step polymerization. The polymerization of AB₂ compounds is a typical method for the synthesis of hyperbranched polymers. The A₂ + B₃ polycondensations are recognized as useful methods to synthesize hyperbranched polymers. The potential risk for the A₂ + B₃ polycondensations is gelation, which requires careful optimizations of reaction conditions. The resulting polymers often show high viscosity compared to hyperbranched polymers synthesized from AB_x monomers. In this paper, the statistical approach for A₂ + B₃ polycondensations by Flory and successful example for the synthesis of hyperbranched polymers from A₂ + B₃ monomers are reviewed. In addition, a strategy to synthesize high-molecular-weight and low-viscous hyperbranched polyimides via A₂ + B₃ approach is discussed.

はじめに

ハイパーブランチポリマーとは繰り返し単位に分岐をもち一段階重合で合成される多分岐高分子の総称である。ハイパーブランチポリマーの合成法としては AB₂ 型モノマーの自己重縮合が最も一般的であり、報告例が多い。^[1]一方、市販されている AB₂ 型モノマーは限られており、事前にモノマーを合成する必要が生じることが多いが、A₂ 型化合物は縮合系モノマーとして、B₃ 型化合物は架橋剤などとして入手可能な化合物が多いため、これを直接出発物質としてハイパーブランチポリマーが合成できれば市販モノマーからの簡便なハイパーブランチポリマー合成が可能となる。我々は芳香族ジアミンと芳香族トリカルボン酸からの直接重縮合を簡便なハイパーブランチポリマーの合成として初めて報告した。^[2]その後、この方法は A₂-B₃ 型モノマーによるハイパーブランチポリマーの合成法として世界的に認知されている。本稿では A₂ 型ーB₃ 型化合物を出発物質としたハイパーブランチポリマーの合成について、統計的な考察、その特徴と課題を AB₂ 型モノマーの自己重縮合と比較して解説する。

多官能性化合物の重合における統計的考察

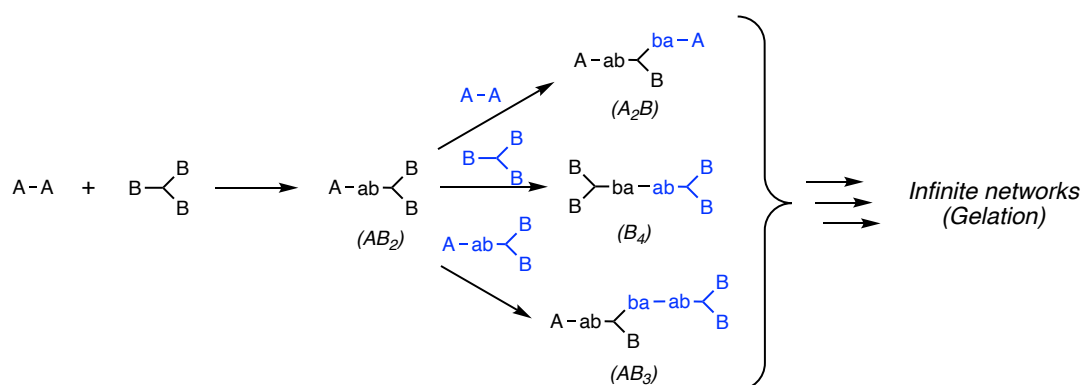


図1 A₂ 型+B₃ 型化合物の重合における反応経路模式図

A₂ 型化合物と B₃ 型化合物の重合における反応経路について、図1に示す。反応により最初に生成する AB₂ 型分子は様々な分子と反応することが可能で、最終的には無次元網目の形成(ゲル化)を引き起こす。A₂ 型化合物と B₃ 型化合物の重合については1950 年前後に Flory により統計的に考察されている(図2)。^[3]Flory は分岐係数 α を分岐単位中の一つの官能基が直鎖部分からなるセグメントを経て他の分岐点に達する確率と定義した。分岐点の官能基数を f とすると、 $\alpha (f-1)$ が1を越えると枝分かれが無限に発生することになり、結果として分子量無限大(ゲル化)となる。すなわち、分岐係数のゲル化に対する臨界値 α_c は以下の式で示される。

$$\alpha_c = 1 / (f-1)$$

A 官能基の反応率 p_A , B 官能基の反応率 p_B と分岐係数 α の関係式は以下のように示すことができる。

$$\alpha = rp_B^2 = p_A^2 / r \quad (r = [B] / [A])$$

統計的 α が α_c を越えるとゲル化するので、図2に示すように A₂ 型化合物と B₃ 型化合物の重合ではある反応率以上で統計的にはゲル化する。一方、AB₂ 型モノマーの重合では分岐係数はB官能基の反応率、すなわち A 官能基の反応率の 1/2 となるため 0.5 を越えることはなく、統計的にはゲル化しない重合系といえる。

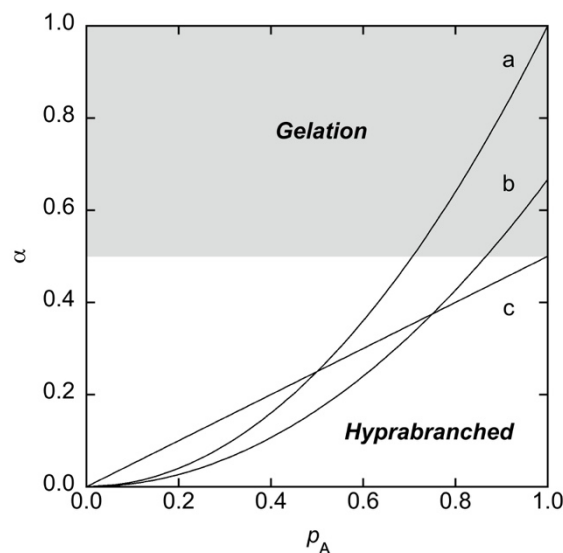
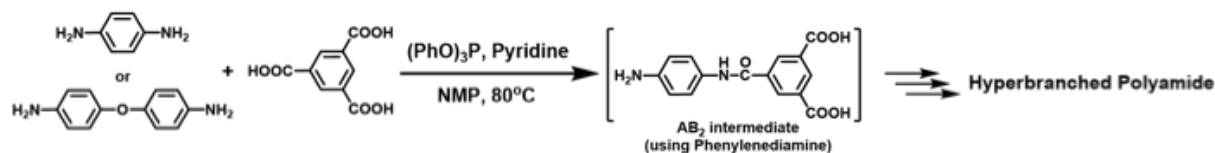


図2 3官能性モノマーの重合における反応率と分岐係数
([B]/[A] = 1.0 (a); 1.5 (b); AB₂ monomers (c))

A₂ 型化合物と B₃ 型化合物を出発物質としたハイパーブランチポリマーの合成

A₂ 型化合物と B₃ 型化合物を出発物質に用いた重合において、重合初期にモノマー同士のカップリングが選択的に起こり、系中に AB₂ 型分子が選択的に生成すればゲル化せずにハイパーブランチポリマーの生成が期待できる。我々は以下に示すジアミンとトリカルボン酸の直接重縮合によりハイパーブランチポリアミドが得られることを報告した。^[2]



重合は反応系中でカルボキシル基を縮合剤により活性化する直接重縮合法で進行し、再沈殿により可溶性ハイパーブランチポリマーを得ることができる(Table 1)。重合溶液の濃度が重要であり、濃度が高い場合はゲル化が観察された。また、高収率で

Table 1 直接重縮合によるフェニレンジアミンとトリメシン酸からのハイパーブランチポリアミドの合成

run	conc. (mol/L)	P(OPh) ₃ (eq) ^{a)}	LiCl (g)	Yield (%)	$\eta_{inh}^{b)}$ (dL/g)
1	0.13	3.0	0	92	0.96
2	0.20	3.0	0	gel	—
3	0.13	2.0	0	74	0.31
4	0.13	2.5	0	72	0.29
5	0.13	2.0	1	93	0.72

^{a)} molar ratio of triphenyl phosphite against PD. ^{b)} measured in DMF at a concentration of 0.5 g/dL.

得られた重合体は固有粘度が高く、AB₂ 型モノマーからの重合体とは異なる。重合初期の選択的なAB₂ 型分子の形成には成功しておらず、ゲル化前に重合を停止して可溶性ハイパーブランチポリマーを取り出していることが示唆される。これ以外にも A₂ 型ーB₃ 型化合物からのハイパーブランチポリマーの合成が多く報告されているが、AB₂ 型モノマーの重合によるハイパーブランチポリマーとは異なり、生成重合体は分子量とともに粘性が増加することが多い。構造中に溶解性に影響を与えない程度で少量の架橋構造が含まれていると考えられる。

A₂ 型ーB₃ 型モノマーの一段階重合によるハイパーブランチポリイミドの合成が報告された。^[4, 5]

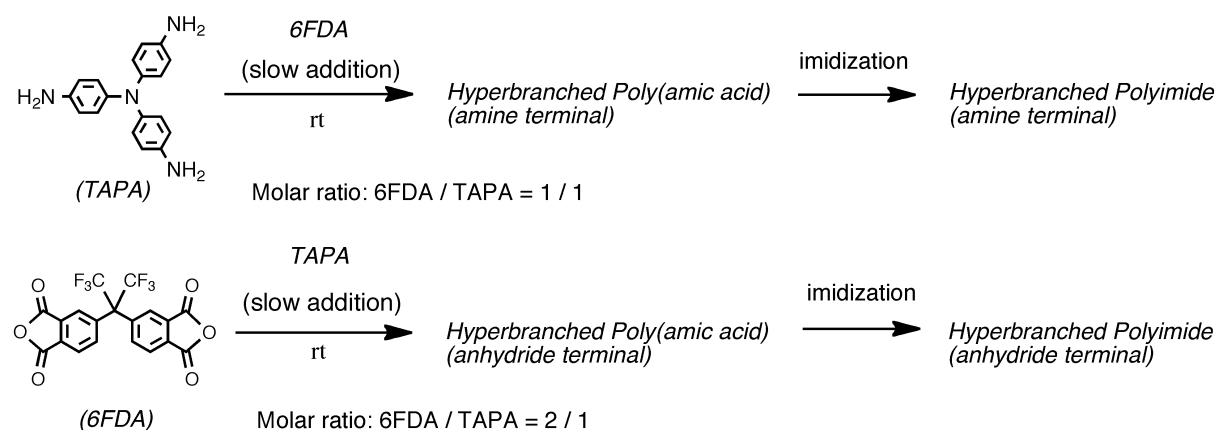


図3 岡本らによるハイパーブランチポリイミドの合成

岡本らはハイパーブランチポリイミドの合成と気体透過特性について報告した。^[4]モノマーを少量ずつ滴下することがゲル化抑制に有効であること、モノマー仕込みにより末端官能基を制御できることが報告された。

柿本らは同じ骨格を有するハイパーブランチポリイミドを AB₂ 型モノマーと A₂ 型ーB₃ 型モノマーから合成し、特性を比較した。^[6]AB₂ 型モノマーの重合では濃度にかかわらずゲル化せずに可溶性高分子量重合体を得られた。一方、A₂ 型ーB₃ 型モノマーの重合では濃度を高くするとゲル化が起こり、取り出した重合体の固有粘度は高くなった。A₂ 型ーB₃ 型モノマーからの重合体からは自立膜の作成が可能であった。

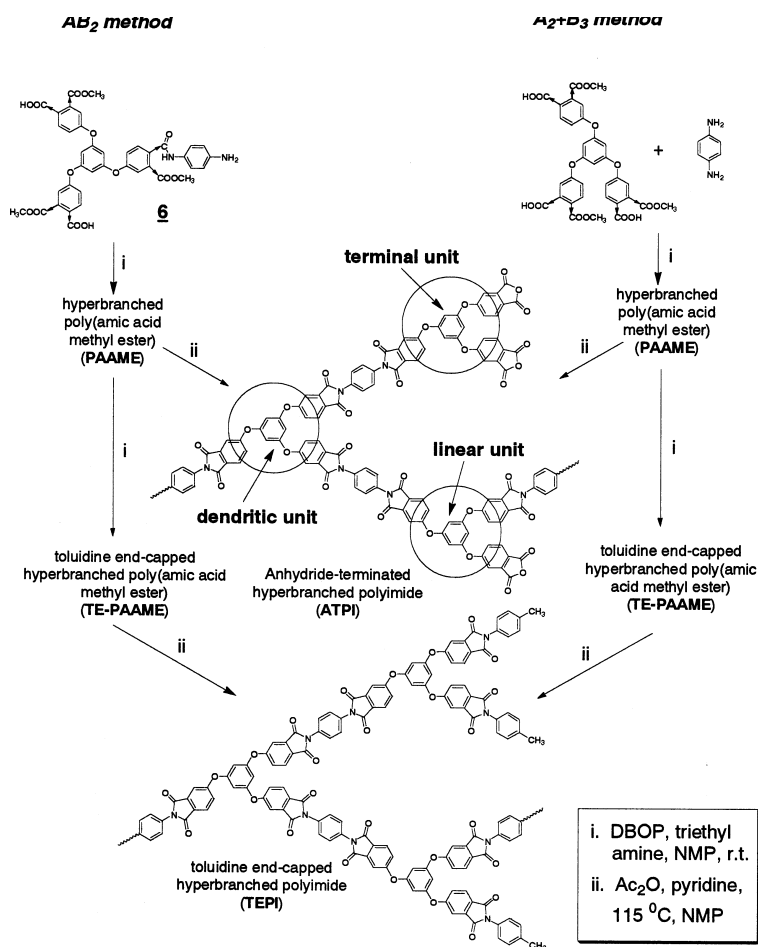
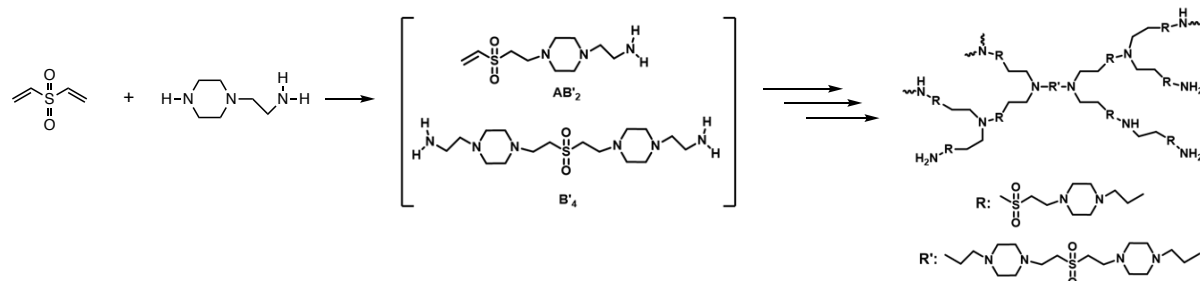


図4 柿本らによるハイパーブランチポリイミドの合成

非対称モノマーを用いた A₂ 型—B₃ 型化合物の重合によるハイパーブランチポリマー合成

A₂ 型—B₃ 型化合物の重合のほとんどはゲル化前に可溶性重合体を再沈殿などにより取り出しており、重合体の粘性は AB₂ 型モノマーの自己重縮合により合成されたハイパーブランチポリマーより高くなる。ゲル化のリスクを低くする工夫として、非対称モノマーを用いて重合初期に AB₂ 型モノマーが優先的に生成する重合系が報告された。



Yan らは第1級アミンと第2級アミンの反応性差を利用したハイパーブランチポリアミンの合成を報告した。^[7]さらに、アミノ基とヒドロキシル基の反応性差を利用したハイパーブランチポリマーの合成により重量平均分子量10万以上で低粘性のポリマーが得られることを報告した。^[8]

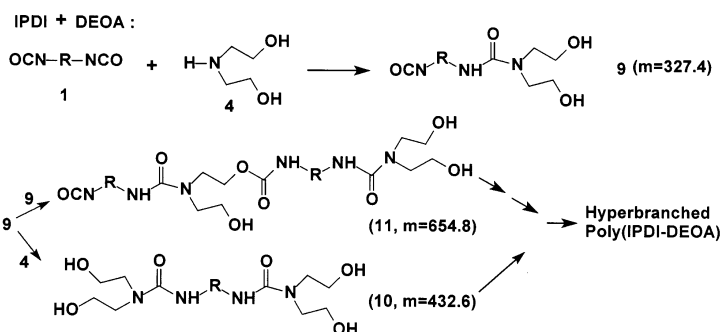
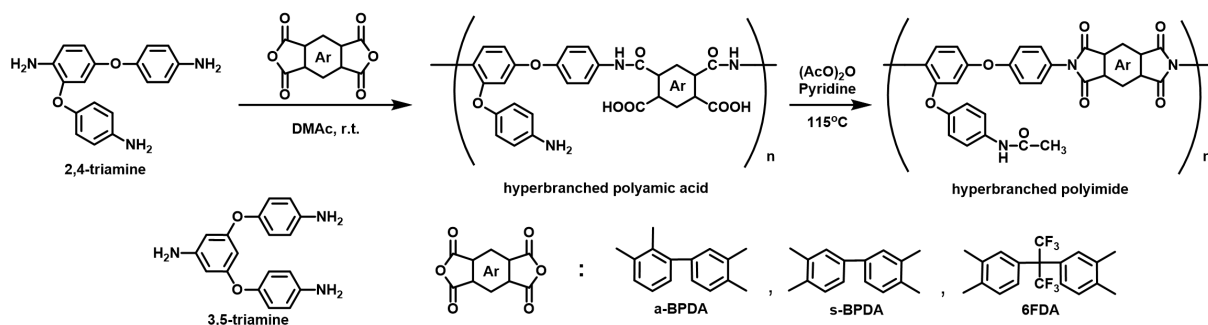


図5 Yan らによる非対称モノマーからのハイパーブランチポリマー合成

芳香族系高分子についても非対称モノ

ランチポリマーの合成が報告されている。ハイパーブランチポリアミドイミド、ハイパーブランチポリイミドなどが報告されているが、いずれの重合系においても高分子量と低粘性を両立したハイパーブランチポリマーの合成には成功していない。^[9]

我々は最近、反応性の異なるアミノ基をもつ分子(2,4-bis(4-aminophenoxy)aniline) (2,4-triamine)を非対称トリアミンモノマーとし、酸二無水物との重合により高分子量で低粘性のハイパーブランチポリイミドが得られることを見出した (Table 2)。



両モノマーを同時に添加して室温で重合を行ったところ、ゲル化は進行せず、得られた前駆体（ポリアミド酸）を化学イミド化により可溶性のハイパーブランチポリイミドを得た。得られたハイパーブランチポリイミドの分子量は光散乱検出器を用いた絶対分子量がポリスチレン換算分子量より顕著に大きかった。DMF 中で測定したハイパーブランチポリイミドの極限粘度は分子量に対して低い値となり、類似構造を有する直鎖ポリイミドより明らかに小

Table 2 非対称トリアミン(2,4-triamine)と a-BPDA の重合によるハイパーブランチポリイミドの合成

Reaction time (h)	Yield (%)	M_w (dRI) ^{a)}	M_w (LS) ^{b)}	M_w/M_n	$[\eta]$ (dL/g) ^{c)}
1	63	20,200	159,000	2.68	0.137
6	78	47,200	223,000	4.28	0.147
20	96	59,400	217,000	4.74	0.197
40	99	58,500	241,000	5.03	0.186
65	100	41,500	209,000	4.36	0.163
96	97	64,500	229,000	5.68	0.164
Linear PI ^{d)}	20	109,900	73,900	3.72	0.513

a) Calculated by GPC measurements with a refractive index detector based on polystyrene standards.

b) Calculated by GPC measurements with a laser light scattering detector.

c) Measured in DMF containing LiBr (0.01 M) at 30°C.

d) Linear polyimide synthesized from 1,3-bis(4-aminophenoxy) benzene and a-BPDA.

さかった。これらは分岐構造によりハイパーブランチポリイミドが溶液中でコンパクトな形状となるハイパーブランチ特有の挙動を示したためと解釈できる。

重合初期の各モノマーの反応について、NMR 測定により検討した (図 6)。室温混合後 6 分後には未反応トリアミン由来のピークが消失した。トリアミンと酸二無水物を 1 : 1 で反応させているため、これはモノマーが 1 : 1 で反応したことを示唆している。1 : 1 で反応した場合、AB₂型または AB₃型分子が生成することになる。このため、生成重合体が AB₂型モノマーからのハイパーブランチポリマーと類似の、高分子量かつ低粘性のハイパーブランチポリイミドが得られたと考えられる。

図 7 に 2, 4-トリアミンの DFT 計算結果を示す。エーテル結合オルト位のアミノ基は N 原子上の電子密度、HOMO 軌道の広がり共に大きかった。電子的にはこのアミノ基の反応性が最も高いことが示唆される。一方、モデル反応においてはこのアミノ基が最後に反応することが明らかとなった。オルト位に置換基が存在することから立体障害が大きいため、

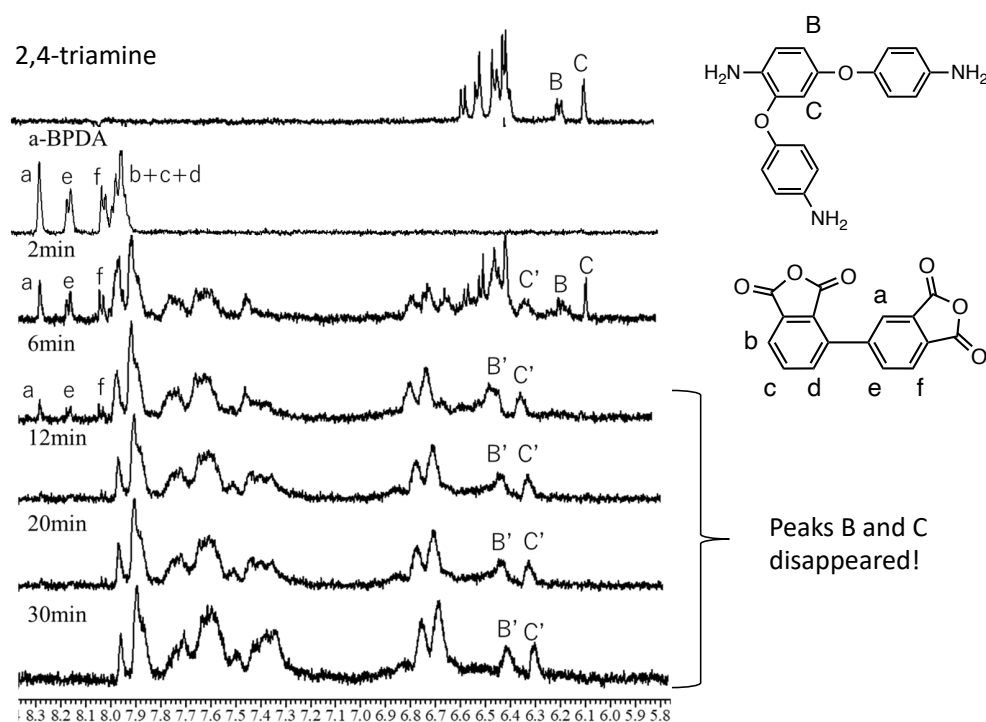


図 6 2,4-トリアミンと a-BPDA 混合液の ¹H NMR スペクトル (室温)

最後に反応したと考えられる。

2,4-トリアミンはオルト位置換により反応性が高いアミノ基が初期に立体障害を受けるため、重合初期にAB_x型モノマーの生成が期待できる。重合中に生成する分子の反応点は重合進行と共に立体障害を受けることになる。初期に立体障害を受けていたアミノ基は元々反応性が高いことから、十分に反応して分岐構造が発達し、高分子量かつ低粘性のハイパーブランチポリイミドが生成したと考えられる。反応性の高い官能基を立体障害で保護した新しい重合系と解釈でき、今後他のモノマーへの展開と新しい重合系の開発が期待される。

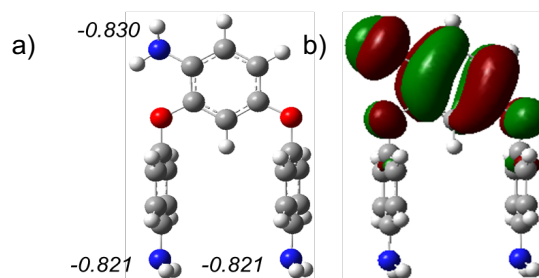


図7 2, 4-トリアミンの DFT 計算結果 (wB97X-D/6-31++G(d,p)). Natural population analysis on N atoms (a) and HOMO (b).

参考文献

- [1] 寺境光俊 in 多分岐ポリイミドの合成と機能化, (Ed. 松本利彦), シーエムシー出版, 東京, **2017**, pp. 72-83; 寺境光俊 in ハイパーブランチポリマーの合成, (Ed. 高分子学会), 共立出版, **2013**, pp. 17-34; B. I. Voit and A. Lederer, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5924-5973; 寺境光俊 in ハイパーブランチポリマーの合成, Eds.: 青井啓吾 and 柿本雅明), エヌ・ティー・エス, **2005**, pp. 133-211; C. Gao and D. Yan, *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 183-275; M. Jikei and M. Kakimoto, *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 1233-1285.
- [2] M. Jikei, S.-H. Chon, M. Kakimoto, S. Kawauchi, T. Imase and J. Watanabe, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2061-2064.
- [3] P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2718-2723.
- [4] Y. Yin, L. Yan, M. Yoshino, J. Fang, K. Tanaka, H. Kita and K.-I. Okamoto, *Polym. J.* **2004**, *36*, 294-302; J. Fang, H. Kita and K.-I. Okamoto, *J. Memb. Sci.* **2001**, *182*, 245-256; J. Fang, H. Kita and K.-I. Okamoto, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4639-4646.
- [5] F. Yao, Y. Bai, Y. Zhou, C. Liu, H. Wang and K. Yao, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2003**, *41*, 2073-2081; J. Hao, M. Jikei and M.-a. Kakimoto, *Macromolecules* **2002**, *35*, 5372-5381.
- [6] J. Hao, M. Jikei and M.-a. Kakimoto, *Macromol. Symp.* **2003**, *199*, 233-242.
- [7] D. Yan and C. Gao, *Macromolecules* **2000**, *33*, 7693-7699; C. Gao and D. Yan, *Macromolecules* **2001**, *34*, 156-161.
- [8] C. Gao and D. Yan, *Macromolecules* **2003**, *36*, 613-620.
- [9] Y.-T. Chang and C.-F. Shu, *Macromolecules* **2003**, *36*, 661-666; Y. LIU and T.-S. CHUNG, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 4563-4569; L. Yi, X. Wu, C. Shu, W. Huang and D. Yan, *Polymer* **2017**, *133*, 171-183.