

ジアミノ化合物の *in-situ* 活性化による芳香族ポリカルボジイミドの合成と性質

日東電工（株）基幹技術センター 福岡 孝博*・望月 周

Tel 0726-21-0264, Fax 0726-21-0307, E-mail takahiro_fukuoka@gg.nitto.co.jp

1. 緒言

ポリカルボジイミド（PCD）はジイソシアネートの脱炭酸縮合により得られる耐熱性高分子である。ジイソシアネートは一般にジアミンとホスゲンとの反応により合成され、実験室での合成は困難である。そこでジアミンを *in-situ* で活性化してジイソシアネートを合成する方法を開発し、様々な骨格のポリカルボジイミドを合成して特性を評価した結果について報告する。

2. 実験

2-1. PCD の合成

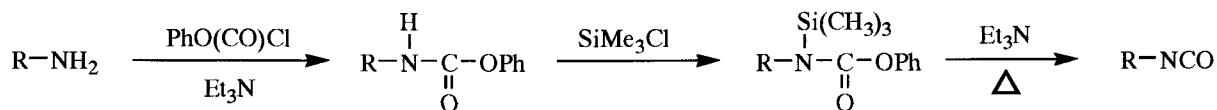
トリエチルアミンの存在下、芳香族ジアミンとトリメチルクロロシランをトルエン中、80°Cで4時間反応させシリル化ジアミンを合成した。次にフェニルクロロフォーメートを室温で反応させ、ジカーバメートを合成した。ここにTEAを添加して80°Cで1時間反応させジイソシアネートを合成した。カルボジイミド化触媒（3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド）を添加して80°Cで4時間反応させPCDを得た。得られたPCDはIR、NMR、元素分析により構造を確認した。

2-2. PCD フィルムの作成

PCDの20 wt%トルエン溶液をガラス板にキャストし、90°Cで30分間乾燥した後、さらに250°Cで30分間乾燥して薄黄色透明フィルムを得た。

3. 結果及び考察

ジイソシアネートは一般にジアミンとホスゲンとの反応により合成される。しかし、ホスゲンが有毒性であることから、実験室での合成は困難である。また、得られるジイソシアネートは単離、精製が必要であるだけでなく、吸湿性が高いことから取り扱いも困難である。そこで我々は、ジアミンを *in-situ* で活性化してジイソシアネートを合成し、そのままワンポットでPCDを合成する方法を開発した。

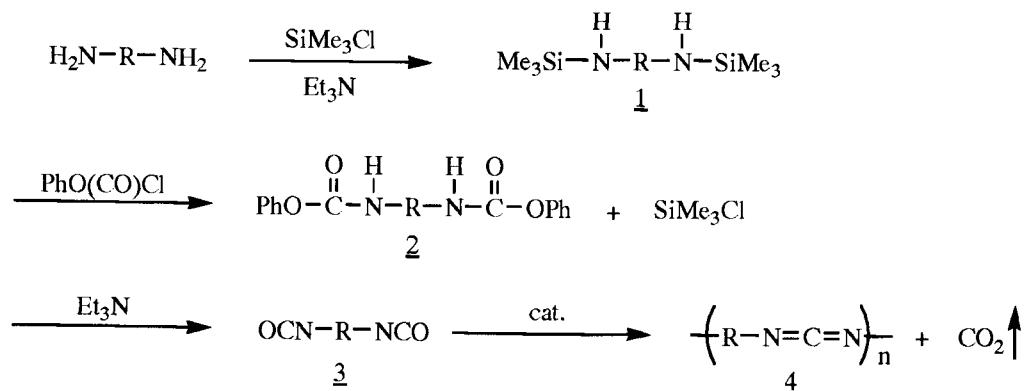


Scheme1. Preparation of diisocyanates from carbamates using Si compounds

アミンからのイソシアネート化の方法としては、前駆体としてカーバメートを生成さ

せ、次にトリメチルクロロシランと反応させることで合成する方法が考えられる (Scheme1)¹⁾。しかしこの方法では、カーバメート化の際にフェニルクロロフォーメートとトリエチルアミンとの副反応が起きる可能性がある^{2,3)}。よって、カーバメート化はトリエチルアミンの存在しない中性条件下で行う必要がある。

そこで我々は、Scheme2 に示すような反応を用いることで、副反応を起こすこと無くワンポットでジアミンから PCD を合成する方法を見出した⁴⁾。



Scheme2. Synthesis of PCDs

まずジアミンのシリル化によりシリル化ジアミン (1) を生成させた後、クロロフォーメートと反応させることでジカーバメート (2) が生成した^{5,6)}。次にトリエチルアミンを添加して加熱することでジイソシアネート (3) が生成し、カルボジイミド化触媒を添加して重縮合を行うことで PCD (4) を得ることができた。また、カーバメート化の際にトリメチルクロロシランが再生し、次のイソシアネート化反応における反応試剤として活用されることが本反応の特徴である。

また本反応は IR スペクトルを用いて容易に反応追跡することができ、各ステップにおいて目的の化合物が生成していることを確認しながら次ステップに進むことができた (Fig.1)。

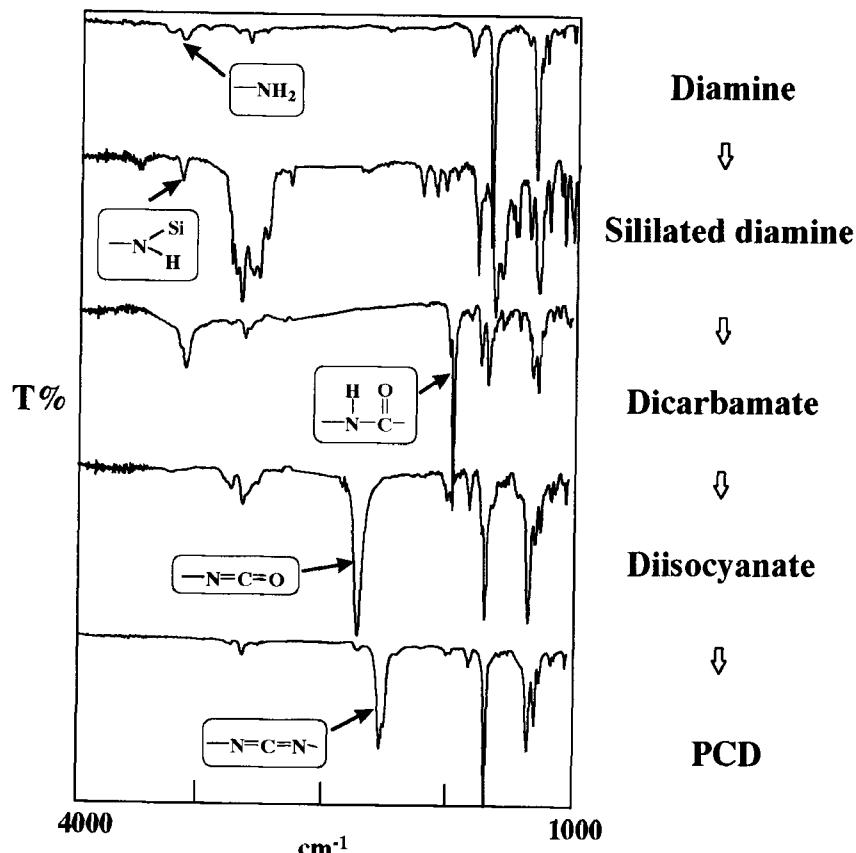
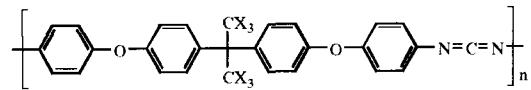


Fig.1 IR spectra of PCD preparation

その結果、最終生成物であるカルボジイミドの吸収を 2140cm^{-1} 付近に観測することができた。

Table1 Molecular weight of PCDs

Type	Yield (%)	Mn	Mw	Mw/Mn	
(a)	>90	4400	15600	3.5	
(b)	>90	3200	7500	2.3	



(a)X=F (b)X=H

次に、本反応を用いて2種類のジアミンのPCD化を行った結果、90%以上の高収率でPCDを得ることができた。得られたPCDの分子量をGPCから求めたところ、ポリスチレン換算でMn=3000~4500、Mw=7000~16000であった(Table1)。また、得られた

PCDはIR、NMR、元素分析により構造を確認した。PCD

(a)の ^{13}C -NMRスペクトルをFig.2に示すが、実測値と計算値がほぼ一致しており、目的のPCDが得られていることが分かった。

次に、得られたPCDをフィルムに成形し、その特性を評価した(Table2)。その結果、5%重量減少温度が450°C以上であることから優れた耐熱性を有していることが分かった。また誘電率が3.0程度であることから低誘電率性も示すことが分かった。

次に得られたPCD溶液をアルコール、ヘキサン等の貧溶媒で再沈殿しPCD粉末を得た。このPCD粉末はトルエン、クロロホルム、NMP、THF、DMFなどの種々の有機溶媒に対し溶解性を示すことが分かった(Table3)。

次に、本反応を用いて種々のジアミンからPCDの合成

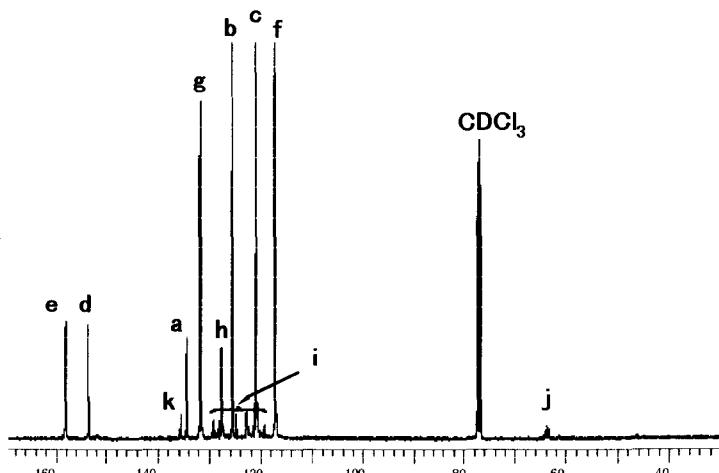
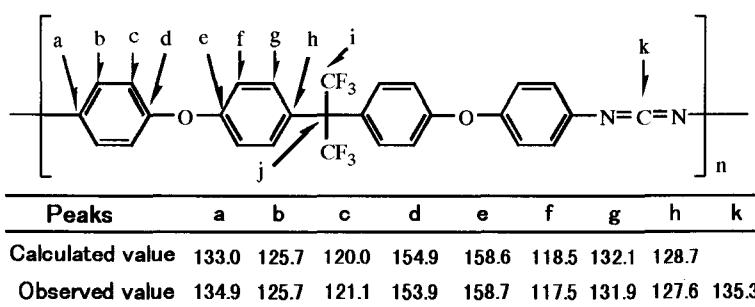


Fig.2 ¹³C-NMR Spectra of PCD

Table2 Properties of PCD films

type	(a)	(b)
ϵ (at 1MHz)	2.98	3.10
$\tan\delta$ (%) (at 1MHz)	0.08	0.10
α (ppm)	92	71
Tg (°C)	188	179
Td _{5%} (°C)	456	473
E' (GPa) (at r.t.)	2.30	1.23

を行い誘電率について評価を行った⁷⁾。その結果、Clausius-Mossotti equation より導かれる計算値と実測値に良い相関がみられた。また骨格によっては誘電率が3.0以下になるものもあり、低誘電率材料としても十分期待できることが分かった。

Table3 Solubility of PCDs

	Powder (as made)		Film	
	(a)	(b)	(a)	(b)
toluene	++	++	—	—
Xylene	++	++	—	—
n-Hexane	—	—	—	—
Acetone	±	±	—	±
MEK	±	±	—	±
Cyclohexanone	++	++	—	—
THF	++	++	±	±
Dioxane	++	++	—	—
Dichloromethane	++	++	±	±
Chloroform	++	++	±	±
DMF	++	++	±	±
NMP	++	++	±	—
Methanol	—	—	—	—
2-Propano ⁸⁾	—	—	—	—
DMSO	—	±	—	—
Ethyl acetate	++	—	—	±
DMAc	++	++	—	±
γ-Butyrolactone	++	—	—	—

powder 0.1g/solvent 0.4g(20wt%) ; film 1cm²/solvent 10g
++: soluble at r.t. +: soluble by heating
±: partially soluble or swelling —: insoluble

Clausius-Mossotti equation

$$(\epsilon-1) / (\epsilon+2) = P/V$$

ϵ ; dielectric constant

P ; molar polarizatio (cm³/mol)

V ; molar volume (cm³/mol)

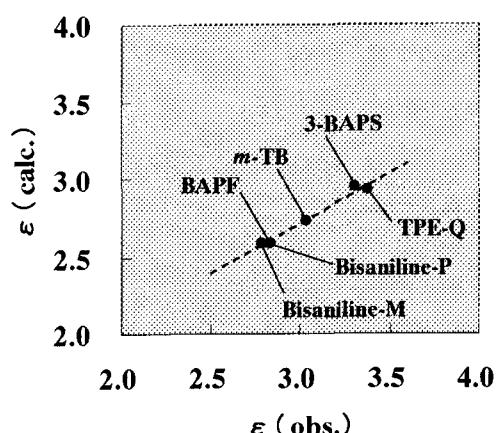


Fig.3 Dielectric constant of new PCDs

4. 結論

ジアミンを *in-situ* で活性化してジイソシアネートを合成し、そのまま 1 ポットで PCD を合成する方法を開発した。様々な骨格のポリカルボジイミドを合成して特性を評価することで、その性質が明らかになった。

Reference

- 1) G. Greber and H. R. Kricheldorf, *Angew. Chem. Ind. Ed. Engl.*, 7, 941(1968)
- 2) P. G. Kosky and E. P. Boden, *J. of Polym. Sci., Part A*, 28, 1507(1990)
- 3) A. Mochizuki, M. Yoshioka, M. Sakamoto, T. Fukuoka and M. Ueda, *High Perform. Polym.*, 10, 51(1998)
- 4) 坂本、吉岡、福岡、三隅、薩摩、望月；第48回高分子学会予稿集318 (1999)
- 5) Y. Oishi, M. Kakimoto, Y. Imai, *Macromolecules*, 20, 703(1987)
- 6) Y. Oishi, M. Kakimoto, Y. Imai, *Macromolecules*, 21, 547(1988)
- 7) 斎田、坂本、三隅、薩摩、望月；第48回高分子学会予稿集319 (1999)