

ヒドロキシル基を有するポリアミドとポリイミド

福島高専 ○井上和人、清野博史、元東工大工 今井淑夫

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

[要旨] ヒドロキシル基を有する新しいジアミン、1-(*m*-アミノフェニル)-2-(*p*-アミノフェニル)エタノール (**I**)を合成し、これを塩基成分に用いて種々のカルボン酸ジクロリドとから低温溶液重縮合反応により対数粘度が0.34~0.62 dL/gのポリアミドが得られた。このヒドロキシル基を含む新規なポリアミドはDMAc、NMP、DMSO、およびピリジンに極めて高い溶解性を示した。一方、(**I**)と種々のテトラカルボン酸二無水物とから2段階法で合成したポリイミドはNMPにのみ熱時可溶であった。

1. 緒言

芳香族ポリアミドおよびポリイミドは、共に熱安定性に優れており高性能な材料の開発に不可欠なポリマーである。しかし、これらの高性能芳香族系高分子は一般に有機溶媒に難溶性のため溶液紡糸やフィルム流延法による製膜性に劣る難点がある。そこで、これらのポリマーの溶解性を向上が要望されており、1) 側鎖にかさだかいフェニル基を導入する方法、2) 主鎖に*m*-フェニレン基等の屈曲構造を導入する方法、3) ヒドロキシル基等の官能基を導入する方法などが報告されている。

本報告では、ヒドロキシル基を含む新規なジアミン、1-(*m*-アミノフェニル)-2-(*p*-アミノフェニル)エタノール (**I**)を塩基成分に用いて種々の芳香族ポリアミドとポリイミドの合成を試みた。2) の*m*-フェニレン基と3) のヒドロキシル基を含むこれらのポリマーの溶解性ならびに熱的性質と分子構造との関係を検討した。

2. 実験

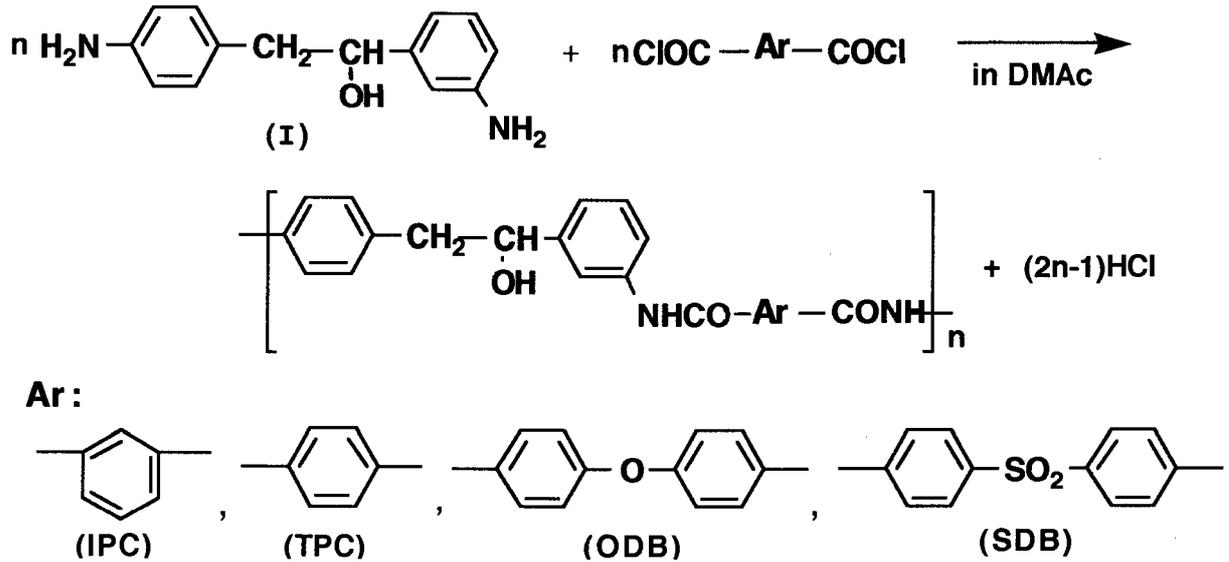
2.1 モノマー合成

1-(*m*-ニトロフェニル)-2-(*p*-ニトロフェニル)エタノール (**II**)は*p*-ニトロフェニル酢酸と*m*-ニトロベンズアルデヒドとのKnoevenagel縮合を3級アミンの存在下で行い単離収率78%で合成した¹⁾。mp 148.1~149.1 °C (lit.147~148 °C); IR (KBr, cm⁻¹): 3530 (free νOH), 2950,2900 (νCH₂), 1525,1350 (νNO₂). ¹H-NMR (DMSO-d₆, δppm): 7.3~8.4 (m, 8H, φH), 5.8 (s, 1H, free OH), 5.1 (1H, CH), 3.2 (m, 2H, CH₂). Analysis: calculated for C₁₄H₂₂N₂O₅: C,58.33%; H,4.20%; N,9.72%. found: C, 58.43%; H,4.42%; N,9.35%.

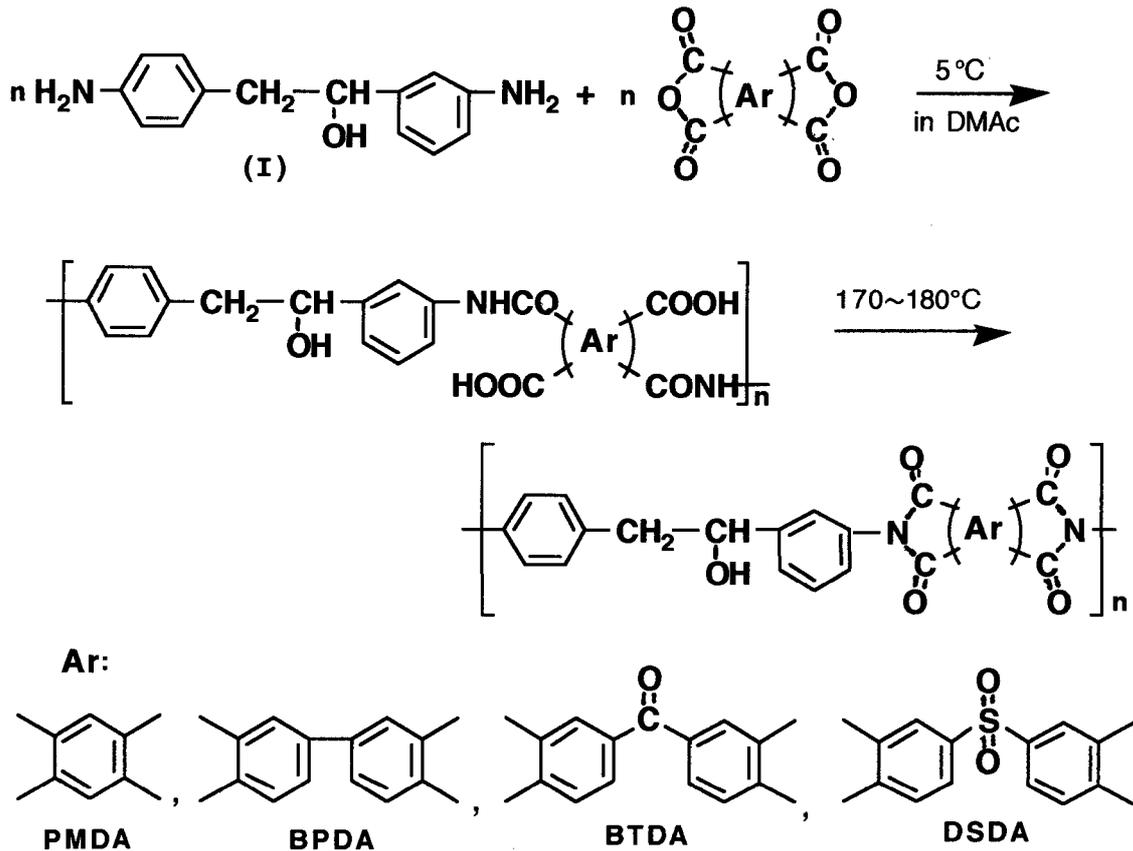
(**I**)はPd/C触媒を用いて(**II**)をヒドラジンで還元して得た。mp 40~45 °C. IR (KBr, cm⁻¹): 3600 (free νOH), 3394, 3314 (νNH₂), 2933, 2907 (νCH₂). ¹H-NMR (DMSO-d₆, δppm): 6.4~7.0 (m, 8H, φH), 5.0 (s, 1H, free OH), 4.5 (m,1H, CH),2.6~2.8 (m, 2H, CH₂),4.9(s,NH₂),4.75(s,NH₂).

2.2 ポリマー合成

ポリアミドは低温溶液重縮合反応により合成した。重合溶液を適度に希釈後、多量の水中に投入してフレーク状沈殿として取り出した。ポリマーは多量の水で洗った後、温エタノール洗浄を行った。



ポリイミドはDMAc中での開環重付加反応を室温で行い、ついで得られたポリアミド酸の溶液をガラス板上にキャスト後、80℃で30分、100℃で1時間、120℃で1時間、ついで170～180℃で7時間加熱して得た。



3. 結果と考察

3.1 ポリアミド

(I)と種々の芳香族カルボン酸ジクロリドとからのポリアミドの合成を*N,N*-ジメチルホルムアミド (DMAc) 中で試みた結果をTable 1に示す。重合はいずれも均一系で進行し0°C、3hの

反応で対数粘度

が0.34~0.62

dL/gのポリマ

ーが定量的収

率で得られた。

(I)とTPCから

のポリマーの

IRスペクトルを

Fig.1に示す。

アミドカルボニルの

吸収は 1655cm^{-1}

に存在するが、

エステルのカルボニルの吸収は認め

られないことから、(I)とジ

カルボン酸クロリドとの反応

ではヒドロキシル基は反応

せず、アミノ基が選択的に反

応してポリアミドが生成する

ことが明らかになった。なお、

ヒドロキシル基はモノマーの

(I)では非会合性であるが、

Fig.1からポリマー中では非会

合のものほか会合しているも

のがかなりの割合で存在する

ことがわかる。Table 2にこれ

らのポリマーの定性的な溶解

性試験の結果を示す。これらの

ポリアミドはDMAc, DMF, NMP,

DMSO, およびピリジンに極めて高い溶解性を示した。これは側鎖に存在するア

ルコール性ヒドロキシル基と主鎖の*m*-フェニレン基の相乗効果に起因するもの

と考えられる。また、この溶液から透明で密着性の高いフィルムが得られた。こ

のようにヒドロキシル基を含むポリアミドは、溶解性が非常に良く成形性の改善

が達成された。このポリマーの分子構造はビニルアルコールと芳香族ポリアミド

との交互共重合体と見做されるものであり、分子複合材料への応用が期待される。

Table 1 Preparation of Polyamides^a

Monomer	Diacid	Solvent	Polymerization			Polymer	
			Temp, (°C)	Time, (h)	Appearance	Yield, (%)	η_{inh} (dL/g)
I	IPC	DMAc	0	3	S	95	0.34
I	TPC	DMAc	0	3	S	97	0.60
I	ODB	DMAc	0	3	S	97	0.49
I	SDB	DMAc	0	3	S	96	0.62

^aPolymerization was carried out with 5 mmol of the monomers in 40 mL of the solvent.

^bAppearance of the polymerization mixture; S=homogeneous solution.

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

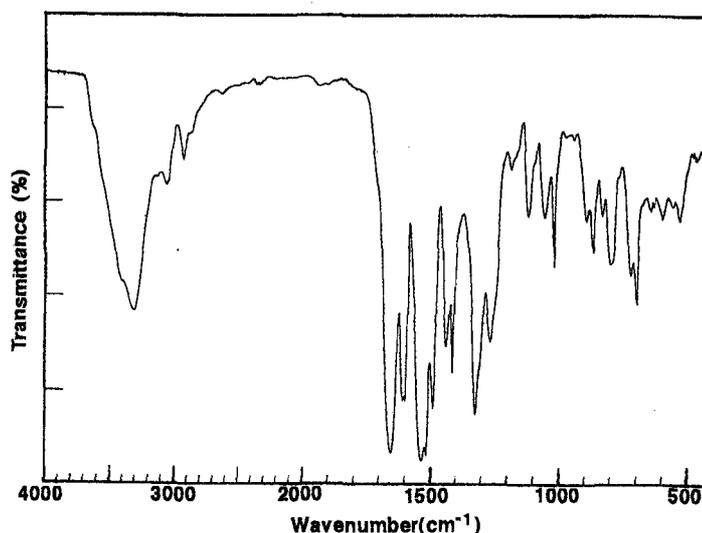
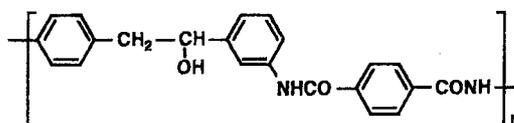


Fig. 1 IR spectrum of polyamide (film)



竹市らは本ポリマーとポリウレタンプレポリマーからポリ（ウレタン-アミド）の研究を展開している²⁾。

ヒドロキシル基を含む代表的なポリアミドの熱重量曲線 Fig.2に、DSC曲線をFig.3にそれぞれ示す。Fig.2によると、このポリマーは240℃から340℃の温度域で5.1%の重量減少を示すことが判明した。これはヒドロキシル基の脱水反応によりスチルベンに変化する際の理論値(5.03%)と良く一致している。Fig.3によるとガラス転移(T_g)が起きた後に大きな吸熱ピーク(230~300℃)が観測されることからセグメントがミクロブラウン運動状態に入るとヒドロキシル基の脱水反応が起き始めることがわかる。この脱水反応による吸熱

Table 2 Solubility of Aromatic Polyamides containing Hydroxyl Group^a

Solvent	Polyamide			Polyimide
	Ar: 			
<i>N,N</i> -Dimethylacetamide	+++	+++	+++	-
<i>N,N</i> -Dimethylformamide	+++	+++	+++	±
<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidone	+++	+++	+++	+
Dimethyl sulfoxide	+++	+++	+++	±
Pyridine	+++	+++	+++	-
<i>m</i> -Cresol	±	++	++	±
Methanesulfonic acid	++	++	+++	-
Sulfuric acid	±	±	±	+
Formic acid	±	-	-	-
Tetrahydrofuran	-	-	±	-
Chloroform	-	-	-	-
Ethanol	-	-	-	-

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

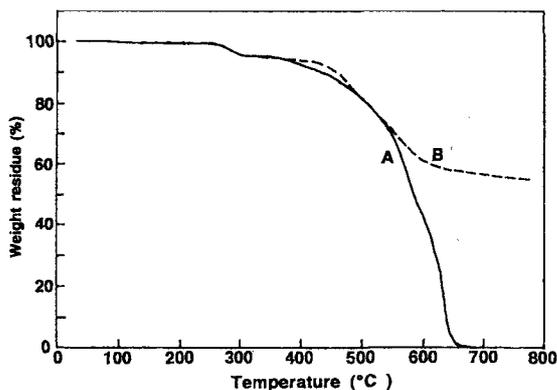


Fig. 2 TG curves of the polyamide containing hydroxyl group at a heating rate of 10 °C/min: (A) in air and (B) in nitrogen.

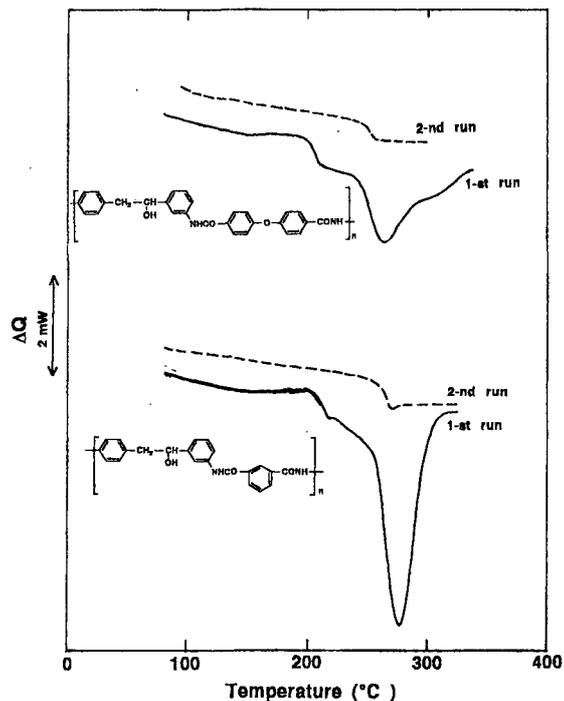
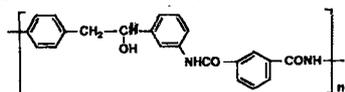


Fig. 3 DSC curves of the polyamides containing hydroxyl group at a heating rate of 10 °C/min in nitrogen.

ピークは1-st run にのみ観測され、2-nd runでは全く認められなかった。2-nd runではT_gが1-st runよりもかなり高温側にシフトし、これは対応するスチルベン構造を含むポリマーのT_gにほぼ一致した³⁾。

3.2 ポリイミド

(I)とピロメリット酸二無水物 (PMDA) 等の種々のテトラカルボン酸二無水物との重付加反応によるポリアミド酸の合成結果をTable 3に示す。DMAc中、5℃で1時間、ついで室温 (15℃) で3時間の反応により0.31~0.46

Table 3 Preparation of Poly(amic acids)^a

	Monomer		Solvent	Polymerization			Polymer
	Diamine	Dianhydride		Temp, (°C)	Time, (h)	Appearance	η_{inh} (dL/g)
dL/g の対数粘度を有するポリアミド酸が得られた。	I	PMDA	DMAc	5 /15	1/3	S	0.46
このポリアミド酸加熱脱水反応によるイミド化は、ヒドロキシル基を含むポリアミドの熱	I	BPDA	DMAc	5 /15	1/9	S	0.34
的性質の知見から	I	BTDA	DMAc	5 /15	3/4	S	0.41
ポリアミド酸の	I	DSDA	DMAc	5 /15	1/3	S	0.31

フィルムを170~180℃で7h加熱することにより行った。この条件下ではイミド化による脱水反応が選択的に起こりヒドロキシル基を有するポリイミドが得られることがIRスペクトルから明らかになった。Table 2によると、このポリイミドはDMAc, DMF, DMSO, およびピリジンには不溶であるがNMPに熱時可溶であり溶解性の向上は僅かではあるが認められた。

^aPolymerization was carried out with 5 mmol of the monomers in 30 mL of the solvent.

^bAppearance of the polymerization mixture; S=homogeneous solution.

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

4. 結論

新規なヒドロキシル基を有するジアミン、1-(*m*-アミノフェニル)-2-(*p*-アミノフェニル)エタノール (I)とジカルボン酸クロリドまたはテトラカルボン酸二無水物とから室温またはそれ以下の温度で重合を行なうことにより、選択的にアミノ基が反応してヒドロキシル基を含むポリアミドまたはポリアミド酸が得られた。このポリアミド酸を170から180℃に温度制御することによりイミド化による脱水反応が選択的に起こりヒドロキシル基を有するポリイミドの強靱なフィルムが得られ、ガラスに対する強い密着性を示した。ポリイミドの溶解性の向上は僅かに認められる程度に留まった。

一方、ポリアミドは、アミド系溶媒に対する溶解性が非常に良く成形性の改善が達成された。その分子構造はビニルアルコールと芳香族ポリアミドとの交互共重合体と見做されるものでありポリマーアロイ等への応用が期待される。

5. 参考文献

- 井上和人, 今井淑夫, 柿本雅明, 日化誌, 1985, 1495.
- 末藤恭子, 竹市力, 井上和人, 第49回高分子年次大会講演予稿集, II Pf144 (2000.5)
- 井上和人, 今井淑夫, 高分子論文集, 40, 157 (1983).