

# トリアジン系縮合剤を用いる芳香族ポリアミドの合成

岩手大学工学部 工藤孝広・大石好行・森 邦夫

**要旨** 経済性および環境面に優れた非リン系縮合剤として 2-クロロ4,6-ジメキシ-1,3,5-トリアジン (CDMT)を用いる芳香族ポリアミドの合成について研究を行った。安息香酸とアニリンのモデル反応から、CDMTによる安息香酸の活性化条件は0°Cで30分、アニリンとの反応条件は-5°Cで4時間がそれぞれ最適であることがわかった。これを基にイソフタル酸(IPA)と4,4'-オキシジアニリン(ODA)の重縮合を行ったところ、最適重合条件は-5°Cで2時間であり、得られたポリアミドの数平均分子量は86000であった。この重合系において、ポリマーの溶解性を向上させるための金属塩の添加はカルボン酸の活性化後で効果的であった。これらの重合条件を用いて、テレフタル酸 (TPA)、IPA、*p*-フェニレンジアミン (PDA)、ODA から組み合わせを変えて重合を行ったところ、0.88~1.44 dL/gの対数粘度を有する芳香族ポリアミドが得られた。

## 1. 緒言

直接重縮合法による芳香族ポリアミドの合成は、酸クロリドのような活性アシル化合物を単離・精製を行う必要がなく簡便である<sup>1)</sup>。現在、直接重縮合法に使用されている縮合剤は亜リン酸トリフェニルに代表されるリン系の縮合剤であり、温和な重合条件によりポリアミドが合成されている。しかし、リン系縮合剤を用いる直接重縮合からはリン系の副生成物が生じ、この化合物の回収・処理の問題があるため工業的な方法にはなり得ていない。1985年、カミンスキーらは安価な塩化シアヌルとアルコールからトリアジン系の縮合剤を合成し、これと*N*-メチルモルホリン(NMM)を使用してカルボキシル基を活性化させることで種々のアミド、エステル、酸無水物の合成に成功した<sup>2)</sup>。この反応からは副生成物として2,4-ジメキシ-6-ヒドロキシ-1,3,5-トリアジンが生成するが、リン系の副生成物に比べて環境負荷が小さいうえに水溶性であるため、トリアジン系の縮合剤が直接重縮合に利用可能となれば工業的に使用できる縮合剤となり得る。本研究では、安息香酸とアニリンを用いたモデル反応およびIPAとODAを用いた重合条件の検討より、CDMTが芳香族ポリアミド合成の優れた縮合剤となり得ることを見出したので報告する。

## 2. 実験

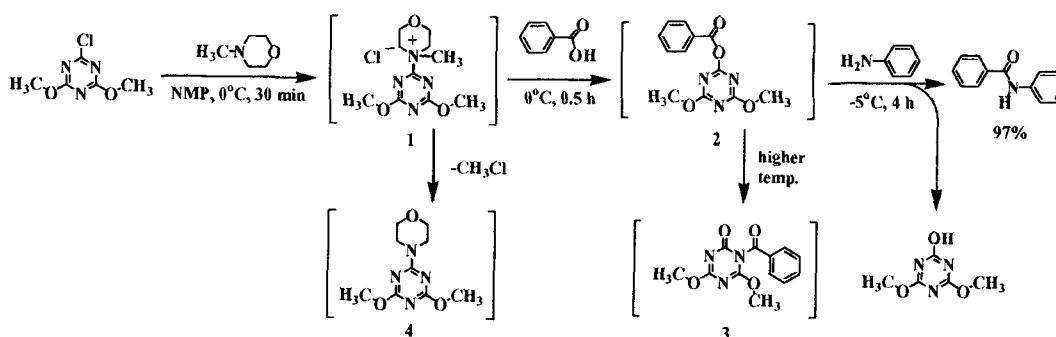
**モデル反応 (ベンズアニリドの合成)** 2.5 mmolの安息香酸、3.0 mmolのCDMTを5.0 mLのNMPに溶解させ0°Cに冷却した。そこに、3.75 mmolのNMMを加え30 min攪拌した。その後、2.5 mmolのアニリンを加え-5°Cで4時間攪拌を続けた。反応終了後、反応溶液を水中に投入し析出した沈殿物をろ過により回収した後60°Cで減圧乾燥を行った。収量は0.48 g (97%)であった。m.p.: 163-164°C (lit.<sup>3)</sup>: 162-163°C), 元素分析: 計算値(C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>NO): C, 79.16%; H, 5.62%; N, 7.10%; 実測値: C, 79.18%; H, 5.82%; N, 7.18%。

**直接重縮合による芳香族ポリアミドの合成** 2.5 mmolのIPA、6.0 mmolのCDMTを5.0 mLのNMPに溶解させ0°Cに冷却した。そこに、7.5 mmolのNMMを加え30 min攪拌した。その後、2.5 mmolのODAを加え-5°Cで3時間攪拌を続けた。反応終了後、得られた粘ちような溶液をメ

タール中に投入し得られたポリアミドをろ過により回収した後、60°C で減圧乾燥を行った。収量は定量的であり、得られたポリマーの対数粘度は 0.91 dL/g であった。FT-IR (film, cm<sup>-1</sup>): 3304 (N-H), 1660 (C=O), 元素分析: 計算値(C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>): C, 72.72%; H, 4.27%; N, 8.48%; 実測値: C, 71.55%; H, 4.61%; N, 8.36%。

### 3. 結果と考察

**モデル反応** 芳香族カルボン酸の活性化およびそれに続く芳香族アミンとの反応性を明らかにするためにモデル反応を行った (Scheme 1)。CDMT と NMM を 0°C で 30 分反応させトリアジンモルホリウム塩 **1** に誘導し、その後、安息香酸と反応させ活性エステル **2** への転化率を <sup>1</sup>H NMR により決定した (Figure 1)。その結果、0°C 以下で 30 分以上反応させることで定量的に **2** が得られた。一方、室温以上で反応させると逆に転化率が減少した。これは、カミンスキーらが報告しているように、いったん **2** へ転化した化合物が異性化を起こし **3** となるためだと考えられる<sup>4)</sup>。次に、安息香酸と CDMT を 0°C で 30 分反応させ **2** へと誘導した後、アニリンを反応させた。その結果、-5°C で 4 時間反応させたときに 97% の収率でベンズアニリドが得られた (Table 1)。このモデル反応より、活性エステル **2** を生成させる活性化を 0°C で 30 分、アミンとの反応を -5°C で 4 時間行うことが最適条件であることを確認した。



Scheme 1. Model reaction of benzoic acid and aniline.

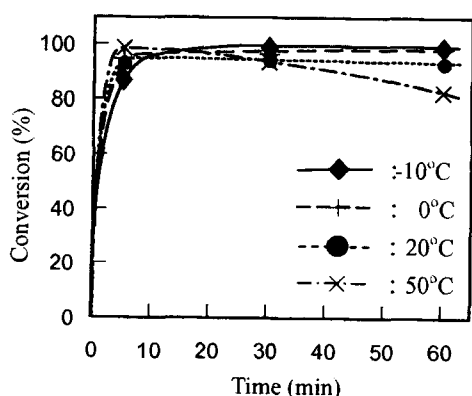


Figure 1. Conversion of benzoic acid into activated ester **2**, evaluated from <sup>1</sup>H NMR.

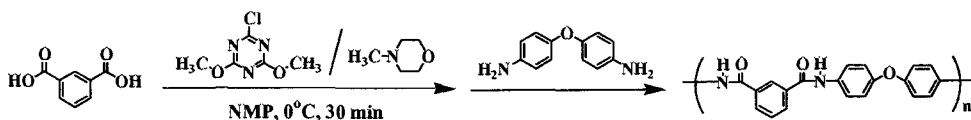
Table 1. Synthesis of benzamide<sup>4)</sup>

| No. | Temp (°C) | Time (h) | Yield (%) |
|-----|-----------|----------|-----------|
| 1   | -5        | 1        | 95        |
| 2   | -5        | 2        | 95        |
| 3   | -5        | 4        | 97        |
| 4   | 0         | 4        | 96        |
| 5   | 20        | 4        | 94        |
| 6   | 50        | 4        | 93        |

<sup>4)</sup> CDMT / NMM / benzoic acid / aniline = 3.0 / 3.8 / 2.5 / 2.5 (mmol), solvent; NMP (5.0 mL),

**ポリマー合成** IPA とODA を用いて重合条件の検討を行った (Scheme 2)。このとき、活性化はモデル反応の結果に基づき0°C で30分で行った。重合温度の検討結果を Figure 2 に示した。-5°C で重合させた場合に対数粘度 0.88 dL/g で数平均分子量 86000 の最も分子量の高いポリアミドが得られた。このように、CDMT によって活性化された IPA と ODA が非常に高い反応性を示すのは、トリアジン環の窒素原子が分子内一般塩基触媒として働いているためである<sup>5)</sup>。続いて、重合時間の検討を行った Figure 3)。その結果、重合開始から2時間で分子量が一定となり重合の終了を確認した。このように、CDMT を縮合剤として芳香族ポリアミドを合成すると低温、短時間で重合が終了するため有用な縮合剤であるといえる。

溶解性の低いポリアミドを合成する場合、金属塩を添加することでポリアミドの溶解性が向上し高分子量のポリアミドが得られることはよく知られている。そこで、CDMT を用いる系にも金属塩として塩化リチウムが使用できるかどうか検討を行った Figure 4)。溶解性の低いポリアミドとして IPA と PDA の組み合わせからなるポリアミドを合成したところ、活性化後 活性エステル 2 の生成した後)に 3 wt% の LiCl を添加することで対数粘度 0.88 dL/g のポリアミドが得られ金属塩の添加がこの重合系においても効果的であることが確認された。しかし、活性化の前に LiCl を加えると IPA と ODA からのポリアミドが得られないことがわかった。これは、塩素イオンが系中に存在することでトリアジンモルホリウム塩 1 が脱塩化メチルを生じ 4 となり続く反応が進行しないためと考えられる (Scheme 1)。



Scheme 2. Synthesis of polyamide

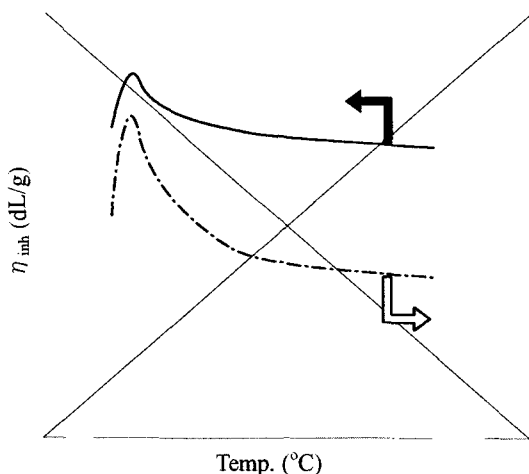


Figure 2. Effect of polymerization temperature on inherent viscosity and molecular weight of polyamide.

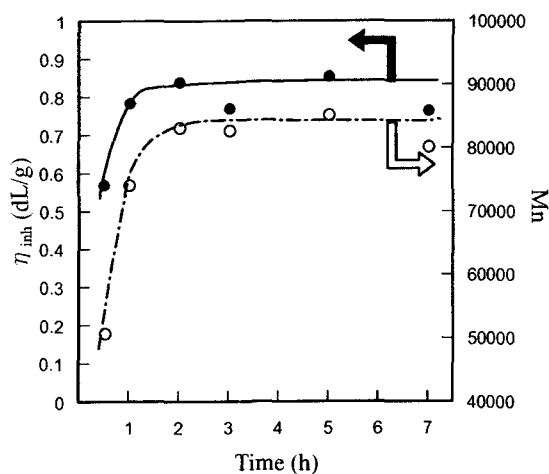
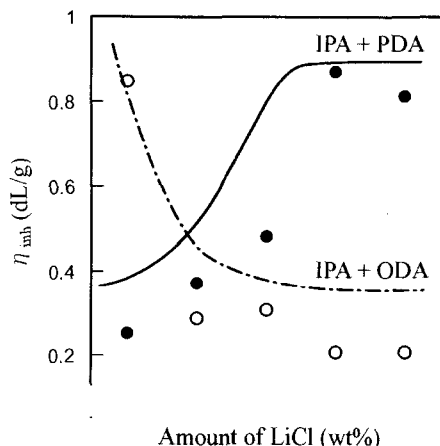


Figure 3. Effect of polymerization time on inherent viscosity and molecular weight of polyamide



**Figure 4.** Effect of amount of LiCl on inherent viscosity of polyamides.

**Table 2.** Synthesis of polyamides <sup>a)</sup>

| Dicarboxylic acid | diamine | Solvent <sup>b)</sup>         | $\eta_{inh}^d$ (dL/g)                     |
|-------------------|---------|-------------------------------|---|
| TPA               | PDA     | HMPA/NMP<br>1/1 <sup>c)</sup> | 1.44<br>(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) |
| TPA               | ODA     | HMPA/NMP<br>1/1               | 1.11<br>(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) |
| IPA               | PDA     | NMP                           | 0.88<br>(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) |
| IPA               | ODA     | NMP                           | 0.91<br>(NMP)                             |

<sup>a)</sup> CDMT / NMM / dicarboxylic acid / diamine = 6.0 / 7.5 / 2.5 / 2.5 [mmol], <sup>b)</sup> Solvent (5.0 mL) containing 3wt% LiCl, <sup>c)</sup> Solvent (7.5 mL) containing 3wt% LiCl, <sup>d)</sup> Measured at a concentration of 0.5 g/dL of PA in mentioned solvent at 30°C.

最後に、本重合系の一般性を検討するために種々のモノマーの組み合わせから芳香族ポリアミドの合成を行った (Table 2)。活性化を0°Cで30分、その後、塩化リチウムを加え重合を-5°Cで3時間行ったところ、0.88-1.44 dL/gの対数粘度を有する芳香族ポリアミドが得られることを確認した。

#### 4. 結言

経済性および環境面に優れた非リン系縮合剤として2-クロロ4,6-ジメキシ-1,3,5-トリアジンを用いる芳香族ポリアミドの直接重縮合法を見出すことに成功した。この縮合剤を使用した場合、重合は-5°Cで2時間という極めて温和な条件で完結し、高分子量のポリアミドが得られた。副生成物が低環境負荷で水溶性のトリアジン誘導体であることから、本重合法が広範囲に利用されることが期待される。

#### 5. 参考文献

- 1) M. Ueda : *Koubunshi*, **35**, 128 (1986).
- 2) Z. J. Kaminski : *Tetrahedron Lett.*, **26**, 2901 (1985).
- 3) Z. J. Kaminski, P. Paneth, and J. Rudzinski : *J. Org. Chem.*, **63**, 4248 (1998).
- 4) Z. J. Kaminski, M. L. Glowka, A. Olczak, and D. Martynowski : *Polish J. Chem.*, **70**, 1316 (1996).
- 5) M. L. Glowka, and I. Iwanicka : *Acta Cryst.*, **46**, 2211 (1990).