

トリカルボン酸とジアミンの加熱重縮合による 直鎖芳香族ポリアミドイミドの合成

(秋田大院理工) ○松本 和也・鈴木 凌嘉・寺境 光俊

【要旨】 トリカルボン酸であるヘミメリット酸と芳香族ジアミン化合物の加熱重縮合により、高分子量の芳香族ポリアミドイミドを合成することに成功した。一般に、カルボン酸とアミンの加熱縮合では高温が必要となるが、本研究では 220 °C という比較的低温でアミド形成反応が定量的に進行することが判明した。モデル反応による反応機構の検討により、分子内水素結合によるカルボン酸の活性化が本研究における加熱重縮合の鍵となっていることが明らかとなった。

【緒言】 芳香族ポリアミドイミド (PAI) は高い耐熱性と強度をもちつつ、成形性に優れたスーパーエンジニアリングプラスチックである¹⁾。一般的なポリイミドと異なり、有機溶媒に溶解するという特徴をもち、電気・電子、航空機、宇宙材料など幅広い用途で用いられる。PAI の合成においては、アミド結合をいかにして形成させるかが鍵となるが、カルボン酸クロリドとアミンの反応もしくはカルボン酸とアミンの縮合剤を用いた反応を用いるのが一般的である¹⁾。しかし、残留するハロゲンや縮合剤の影響を考えると、好ましい反応とは言えない。また、カルボン酸とアミンの加熱縮合によるアミド結合形成は、反応に 300 °C 以上の高温が必要となることや^{2,3)}、定量的な反応の進行が困難であることから重縮合への適用は難しい。本研究では、トリカルボン酸であるヘミメリット酸を用い、芳香族ジアミンと有機溶媒中で加熱するのみで容易に PAI を合成できることを見出したので報告する。

【実験】

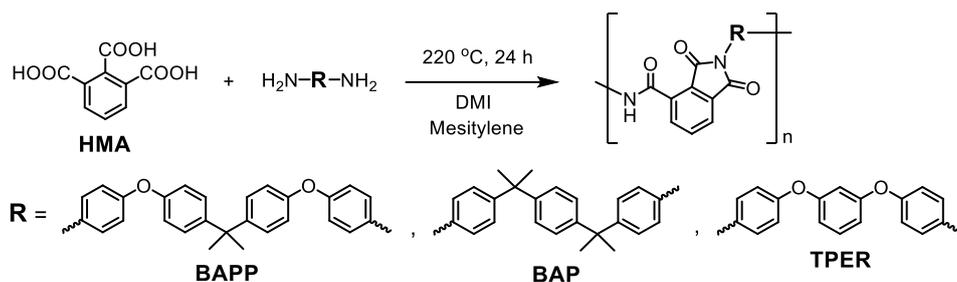
ポリアミドイミドの合成

ディーンスターク装置を取り付けた 25 mL ニロフラスコにヘミメリット酸 (1.5 mmol) と芳香族ジアミン (1.5 mmol), 1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン (DMI) 2 mL, メシチレン 1.5 mL を加え、窒素雰囲気下 220 °C で 24 時間攪拌した。メシチレンを留去した後、水に再沈殿して固体をろ過にて回収した。得られた固体はメタノールで洗浄後、100 °C で 12 時間真空乾燥させた。

【結果と考察】

加熱重縮合によるポリアミドイミドの合成

トリカルボン酸であるヘミメリット酸と芳香族ジアミンである BAPP を DMI 中で 220 °C に加熱することで重合を行った。その結果、高分子 ($M_w = 28,500$; $M_w/M_n = 1.85$) を得ることに成功したが、さらなる高分子量化のための工夫が必要であることが判明した。重合進行時に脱離成分として水が生成することから、共沸脱水しながら重合を行うことで高分子量化を図った。共沸溶媒としてメシチレンを用い、ディーンスターク装置にて水を共沸脱水しながら重合を行ったところ、高分子量体 ($M_w = 100,300$; $M_w/M_n = 1.98$) を得ることに成功した



Scheme 1 Synthesis of PAIs using hemimellitic acid and aromatic diamines

(Scheme 1)。また、ポリマーの ^1H NMR スペクトルを測定したところ、目的の構造であることが確認された (Fig. 1)。次に、反応温度の検討を行ったところ、 $140\text{ }^\circ\text{C}$ という低温でも重合は進行し、 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 程度の反応温度が最適であることが分かった (Table 1)。さらに、反応温度 $220\text{ }^\circ\text{C}$ にて芳香族ジアミンである BAP および TPER を用いた重合も行ったが、いずれの場合も高分子量体を得ることに成功した (Table 2)。

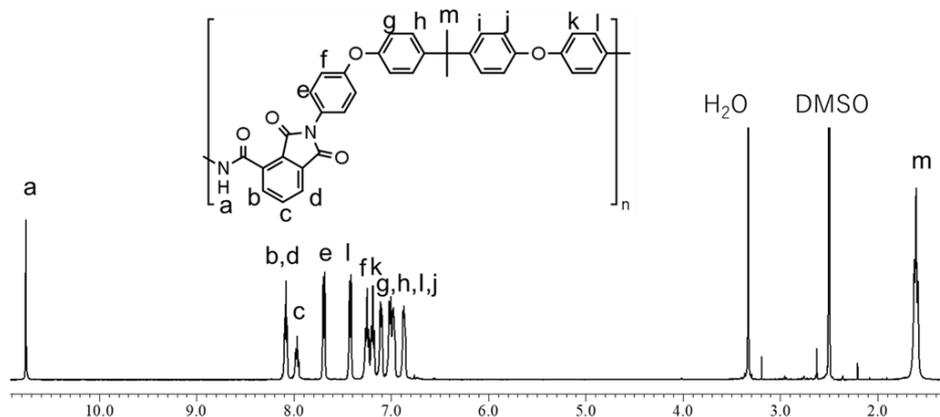


Fig. 1 ^1H NMR spectrum of HMA-BAPP in $\text{DMSO}-d_6$

Table 1 Effect of reaction temperature

Reaction temp. (Reaction time)	Azeotropic solvent	M_w^*	M_w/M_n^*
$220\text{ }^\circ\text{C}$ (24 h)	Mesitylene	100,300	1.98
$200\text{ }^\circ\text{C}$ (24 h)	o-Xylene	61,900	2.03
$180\text{ }^\circ\text{C}$ (24 h)	o-Xylene	44,900	1.87
$160\text{ }^\circ\text{C}$ (24 h)	Toluene	22,900	1.56
$140\text{ }^\circ\text{C}$ (24 h)	Toluene	16,700	2.20

* Determined by GPC (DMF-LiBr) using polystyrene standards

Table 2 Synthesis of PAIs using various aromatic diamines

	M_w^*	M_w/M_n^*	Yield
HMA-BAPP	100,300	1.98	100%
HMA-BAP	103,900	2.30	100%
HMA-TPER	83,900	2.39	100%

* Determined by GPC (DMF-LiBr) using polystyrene standards

ポリアミドイミドの物性評価

合成した PAI のガラス転移温度を示差走査熱量測定にて評価した。いずれのポリマーも $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上の高いガラス転移温度を示すことが判明した (Fig. 2)。次に、ポリマーの *N,N*-ジメチルアセトアミド溶液から作製したフィルムを用いて、力学特性を評価した。いずれのポリマーも 70 MPa 以上の高強度、 2 GPa 以上の高弾性率を示し、力学特性に優れることが分か

った (Table 3)。本研究の PAI は非プロトン性極性溶媒などへの溶解性を示し、耐熱性および力学特性に優れたポリマーであることが明らかとなった。

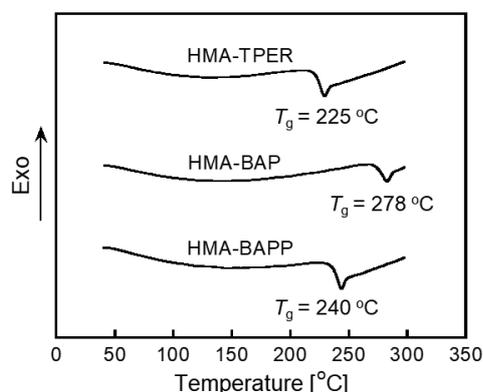


Fig. 2 DSC curves of PAIs

Table 3 Mechanical properties of PAIs

	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Young's modulus (MPa)
HMA-BAPP	77.2 ± (2.8)	9.2 ± (0.28)	2,195 ± (122)
HMA-BAP	72.1 ± (1.7)	6.5 ± (0.70)	2,904 ± (121)
HMA-TPER	71.9 ± (6.2)	6.4 ± (0.37)	2,670 ± (109)

モデル反応による反応機構の検討

加熱重縮合の反応機構を解明するためにモデル反応を行った。ヘミメリット酸は加熱により酸無水物化し、その後に芳香族モノアミン化合物と反応させると真ん中のカルボン酸がアミド化することが ¹H NMR スペクトルの解析により判明した (Fig. 3)。ヘミメリット酸と芳香族モノアミン化合物を 160 °C で反応させると定量的にイミドカルボン酸化合物が得られ (Fig. 4)、このイミドカルボン酸化合物は 160 °C という低い反応温度で芳香族モノアミン化合物とアミド結合を定量的に形成することが明らかとなった (Fig. 5)。一方、イミドカルボン酸化合物のメチルエステル体は同様の反応条件ではアミド化率が 17% と低いことが分かった。一般に、カルボン酸よりもカルボン酸エステルの方が求核剤との反応性が高く、アミド化が進行しやすいはずである。ヘミメリット酸から得られたイミドカルボン酸化合物が高い反応性を有しているのは、イミドカルボニルとカルボン酸の分子内水素結合によるものでないかと考えられる。分子内水素結合を形成できないイミドカルボニルのパラ位にカルボン酸を有する化合物 (Fig. 6) ではアミド化が進行しなかったことから、分子内水素結合によるカルボン酸の活性化がアミド結合形成の鍵であることが強く支持される。これらの結果から、本研究の加熱重縮合における反応機構は Fig. 7 のようになると考えられる。

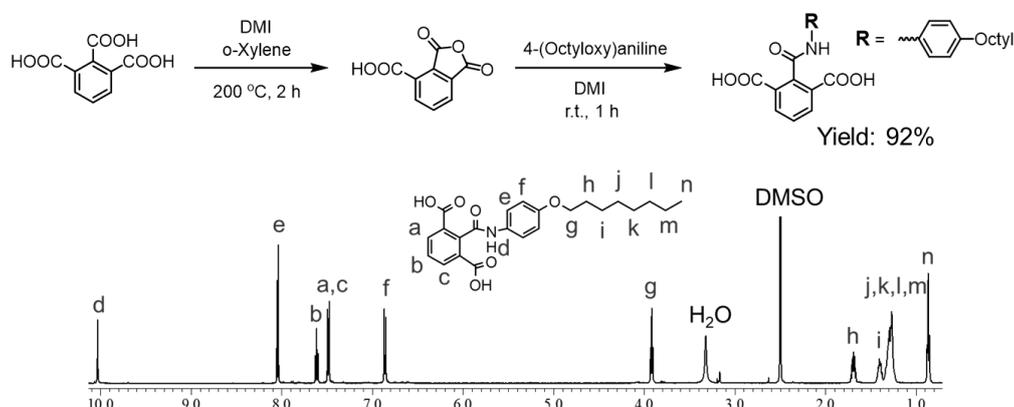


Fig. 3 Model reaction between hemimellitic acid and aromatic monoamine

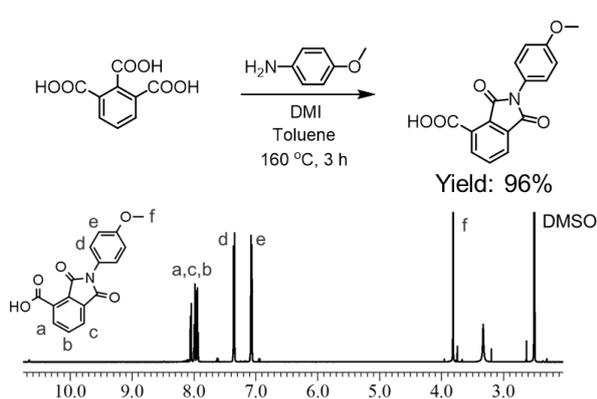


Fig. 4 Synthesis of imide-carboxylic acid compound

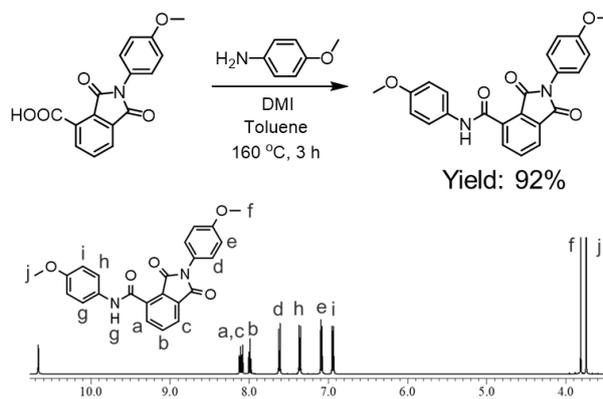


Fig. 5 Thermal amidation of imide-carboxylic acid compound

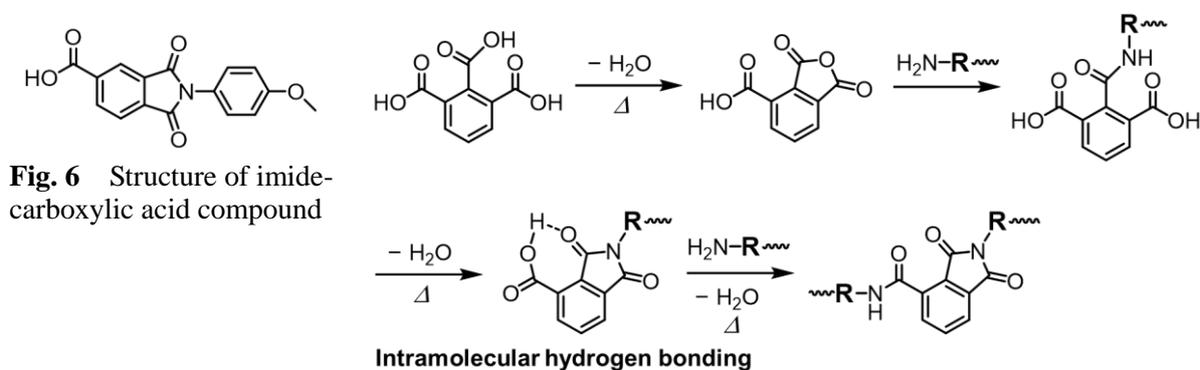


Fig. 7 Plausible reaction mechanism of thermal polycondensation

【結論】 トリカルボン酸であるヘミメリット酸と芳香族ジアミン化合物の加熱重縮合により、芳香族ポリアミドイミドを合成することに成功した。重合反応中に生成する水を共沸脱水させながら重合することで、高分子量が得られることが判明した。得られたポリマーは有機溶媒に可溶で、耐熱性と力学特性に優れていた。モデル反応の結果、アミド化反応が比較的低温で定量的に進行するのは、イミドカルボニルとカルボン酸の分子内水素結合によってカルボン酸の反応性が向上することに起因することが明らかとなった。

【参考文献】

- [1] J. M. Dodda, P. Bělský, *Eur. Polym. J.*, **2016**, *84*, 514-537.
- [2] Y. Shoji, C. Zhang, T. Higashihara, M. Ueda, *Polym. Chem.*, **2012**, *3*, 1978-1981.
- [3] C. Zhang, Y. Shoji, T. Higashihara, A. Tsukuda, T. Ochi, M. Ueda, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2011**, *49*, 4725-4728.