

Ru 触媒レドックス反応を用いたポリアミドの新規重合法の開発

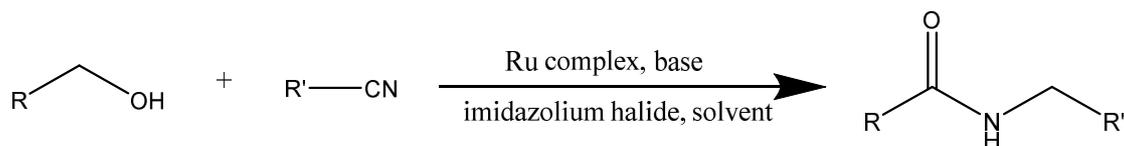
群馬大院理工 ○小暮悠真・山延健・米山賢

【要旨】

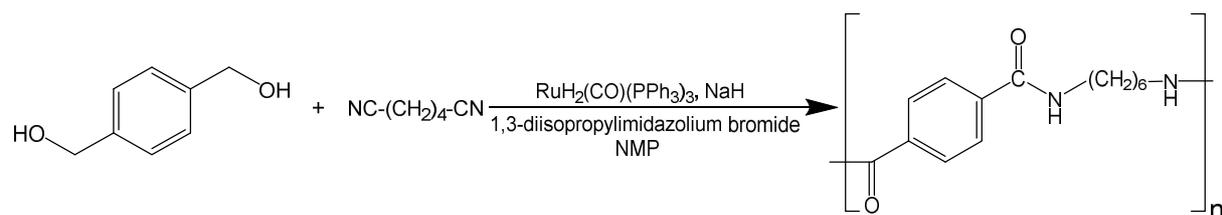
ポリアミドは、高い耐摩耗性、高い耐熱性、高い耐油性を有しており、医療用部品、自動車の部品などに用いられている。ポリアミドの多くはジカルボン酸誘導体とジアミンとの重縮合により合成されているが、必ずしもその原子効率は高くない。最近、アルコールとニトリルからアミドを生成する原子効率の高い Ru 触媒レドックス反応が報告された。本研究では、このアミド生成反応を活用する原子効率の高いポリアミド合成方法の開発を検討した。その結果、反応温度が 180°C、反応時間が 24 h、モノマー比が 4 : 1 の条件で重合を行う事で、固有粘度 0.27 dL g⁻¹ のポリアミドが 142% で得られる事が分かった。

1. 緒言

ポリアミドは、高い耐摩耗性、高い耐熱性、高い耐油性を有しており、医療用部品や自動車部品などに用いられている^{1,2)}。ポリアミドの多くは、ジアミンとジカルボン酸誘導体、特に、ジカルボン酸ジクロリドとの重縮合により合成されており³⁾、その際に脱離成分が必ず生じるために反応の原子効率は高くない。最近、アルコールとニトリルの Ru 触媒レドックス反応によりアミドを生成する原子効率の高い反応が報告された⁴⁾。



本研究では、この反応を活用する事で原子効率の高いポリアミド合成方法が実現できるものと考え、それについて、以下の様なモノマーの組み合わせで検討を行った。



2. 実験

p-キシリレンジグリコール(3.00 mmol)、アジポニトリル(0.75 mmol)、 $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ (0.15 mmol)、1,3-ジイソプロピルイミダゾリウムブロミド(0.15 mmol)、NaH(0.3 mmol)、NMP(2 mL)を窒素下アンプル管に封入し、180°C、24 h 攪拌する事により重合を行った。反応溶液を水に投入し、沈殿物を濾過した後に、減圧乾燥をする事で生成物を得た。

3. 結果と考察

報告されているアルコールとニトリルからのアミド生成反応と同様に、溶媒に NMP を、触媒に $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ と 1,3-ジイソプロピルイミダゾリウムブロミドを、塩基に NaH を用いて、重合条件を検討した。

重合温度を 120 °C~200 °Cと変えて 24 h 反応させた結果を Figure 1 に示す。重合温度が 120°Cから上がるに従い、収率と粘度は共に上昇し、180 °Cの時に、粘度 0.27 dL g⁻¹ のポリマーが収率 211%で得られた。さらに、190 °Cに増加させたところ、収率が 59%と急激に低下してしまったために、最適重合温度が 180°Cであると分かった。

そこで、重合温度を 180°Cとして、*p*-キシリレンジグリコールとアジポニトリルの比率を 5 : 1、4 :

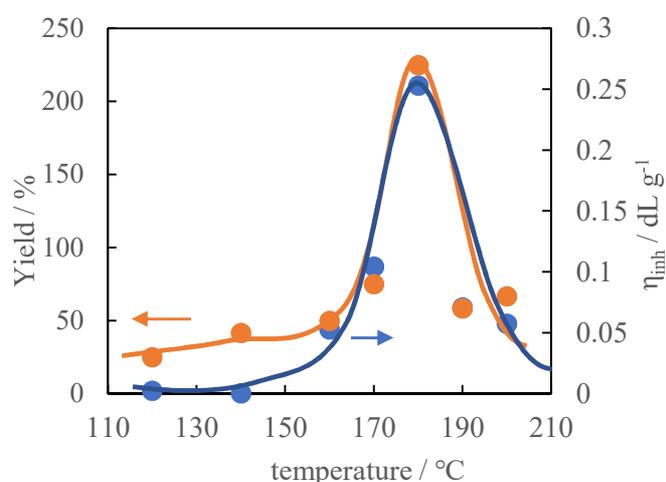


Figure 1. Effect of temperature on polymerization in NMP for 24 h

Table 1. Synthesis of polyamide with various monomer ratio^{a)}.

diol : dinitrile	Yield (%)	η_{inh} (dL g ⁻¹) ^{b)}
5 : 1	192	0.09
4 : 1	142	0.20
3 : 1	138	0.13
2 : 1	64	0.14
1 : 1	62	0.09
1 : 2	53	0.11
1 : 3	54	0.08
1 : 4	77	0.08
1 : 5	211	0.27

a) $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ (0.05 mmol), NaH (0.3 mmol), 1,3-diisopropylimidazolium bromide (0.15 mmol), NMP (2 mL) under N_2 in ampoule tube for 24 h in 180 °C. b) Measured at a concentration of 0.5 g dL⁻¹ in NMP at 30 °C.

1、3:1、2:1、1:1、1:2、1:3、1:4、1:5 と変えて重合を行った(Table 1)。その結果、最も高い粘度のポリマーは、モノマー比が1:5の時に得られ、その値は0.27 dL g⁻¹であったが、その収率は211%ととても高く、不純物が多く含まれていると考えられる。そのため、比率1:5は最適モノマー比と考えられず、次いで粘度が0.20 dL g⁻¹と高く、収率も142%に留まっているモノマー比が4:1の条件を最適とした。

最後に、モノマー比4:1で重合時間を12~72 hに変えて重合を行った。Figure 2が示すように、重合時間が12時間、24時間と延びるに従い、収率と粘度が共に上昇していったが、36時間以上に延ばすと収率は更に高くなったが、粘度は大きく低下してしまった。そのため、最適反応時間は24 hとした。

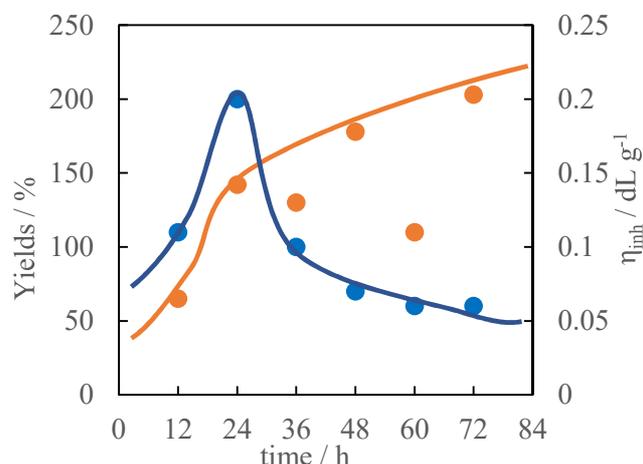


Figure 2. Effect of time on polymerization in NMP at 180 °C

得られたポリアミドの構造はFT-IR スペクトルにより確認した(Figure 3)。アミド由来するC=Oの強い吸収が1608 cm⁻¹に観測された事により、目的のポリアミドが生成していることが分かった。この際に得られたポリアミドの熱物性を熱重量分析により調査したところ(Figure 4)、5%重量減少温度が243°Cとなり、それ程高い熱安定性を持っていなかった。これはその分子量が大きく影響しているものと考えられる。また、得られたポリアミドは、NMP、THF、濃硫酸に高い溶解性を示し、DMF、DMAc、DMSO、CHCl₃、及びXyleneへの溶解性は低かった。

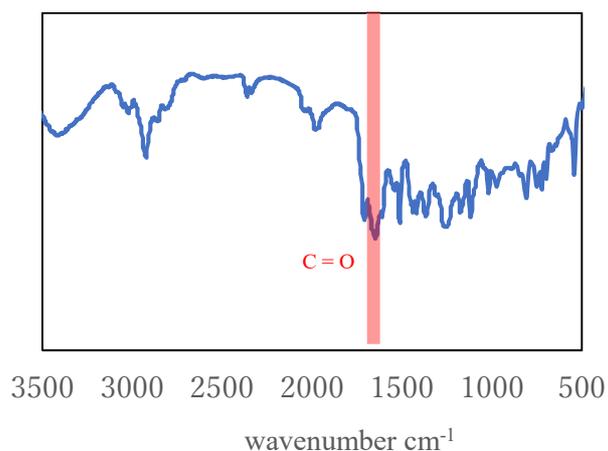


Figure 3. FT-IR spectrum of polyamide

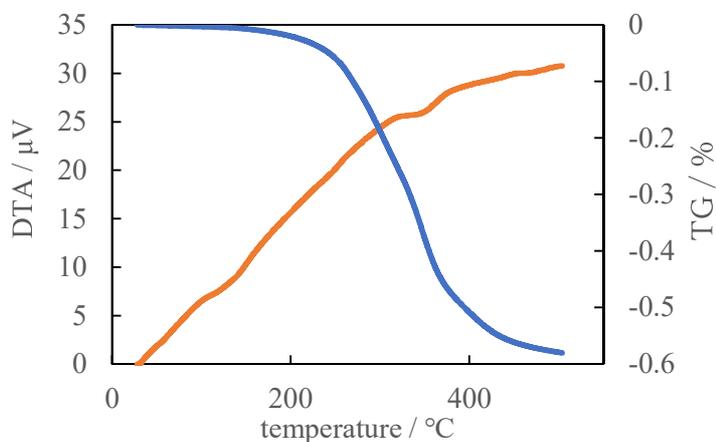


Figure 4. TG-DTA curves of polyamide at a heating rate of 10 °C min⁻¹ under N₂

4. 結論

Ru 触媒を用いたレドックス反応により、*p*-キシリレングリコールとアジポニトリルから、目的のポリアミドが得られる事を明らかとした。しかし、重合温度 190°C、重合時間 24 時間で得られたポリアミドの粘度や熱耐性は低かった。これは、得られたポリアミドの粘度は 0.20 dL g⁻¹ と低く、十分な分子量とはなっていないためと考えられる。本論文で検討した重合条件は、モノマー比、重合温度、及び重合時間に限られていた。今後、Ru 触媒の種類、イミダゾリウムハロゲン化物の種類、溶媒量などの検討を行う事でさらに分子量の大きなポリアミドが得られると考えられる必要がある。また、得られたポリアミドには、今回用いた重合後の処理では不純物を取り除くのができず、収率が 100%を超えてしまっていた。そのため、ポリアミドのみを単離する方法についても考える必要があると思われる。

5. 参考文献

- 1) M. Tsuruta, “Plastic Material Polyamide Resin” (1961).
- 2) A.Furuhasi, “Introduction To Plastic Materials For Product Development” (2012).
- 3) T. Miwa, “Chemistry of basic and applied synthetic resins” (1968).
- 4) Byungjoon Kang, Zhenqian Fu, and Soon Hyeok Hong, J. Am. Chem. Soc, 135, 11704–11707 (2013).