

ヘミメリット酸をモノマーとした 芳香族ポリアミドイミドの構造制御と無色透明化

(秋田大院理工) ○渡辺圭尚, 松本和也, 寺境光俊

【要旨】

ポリアミドイミドは一般的なポリイミドと同様に着色があり、無色透明化は大きな課題である。本研究では電子吸引性基であるスルホニル基をジアミン化合物として用いた透明芳香族ポリアミドイミドを加熱溶液重縮合によって合成出来ることが判明した。アミド結合ユニットにスルホニル基を入れたものとイミド結合ユニットにスルホニル基を入れたものの比較からアミド結合ユニットに電子吸引性基を用いることで電荷移動錯体の形成が抑えられ、透明化への寄与が大きい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持ちつつ、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]。しかし、PAI は一般的なポリイミドと同様に着色があり、無色透明化は大きな課題である^[2]。ポリイミドの無色透明化のためには、着色の原因となる電荷移動錯体の形成を抑制する必要がある、脂環式構造の導入や構造の電子密度を制御するなど様々なアプローチがある^{[3][4]}。当研究室ではヘミメリット酸 (HMA) と芳香族ジアミン化合物を用いた加熱溶液重縮合による PAI の合成に成功している。また、イミド結合ユニットに電子吸引性基を導入することで電荷移動錯体の形成を抑制し、無色透明化が可能となる事が知られている。本研究では、芳香族ジアミン化合物として電子吸引性基であるスルホニル基を有するモノマーとヘミメリット酸を用いた透明芳香族ポリアミドイミドの合成と分子構造と透明性の関係を詳細に検討したので報告する。

【実験】

芳香族ポリアミドイミドの合成

ヘミメリット酸 (2.0 mmol) と芳香族ジアミンとして TDA (2.0 mmol)、溶媒に 1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン (DMI) 2.5 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、メタノール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、80 °C で一晩真空乾燥させた。得られた固体を DMAc 中で mCPBA で酸化させて HMA-SDA に変換し、メタノールにて再沈殿して固体をろ過にて回収、洗浄後 80 °C で一晩真空乾燥させた。

マクロモノマーの合成

ヘミメリット酸 (3.6 mmol) と芳香族ジアミンとして BAP (1.5 mmol)、溶媒に 1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン (DMI) 4.0 mL、トルエン 3.0 mL を加え、窒素雰囲気下 160 °C で 4 時間攪拌した。メシチレンを留去した後、塩酸水に再沈殿して固体をろ過にて回収した。得られた固体は水で洗浄後、80 °C で一晩真空乾燥させた。同様の方法で芳香族ジアミンとして TDA を用いてマクロモノマーの合成を行った。

構造制御芳香族ポリアミドイミドの合成

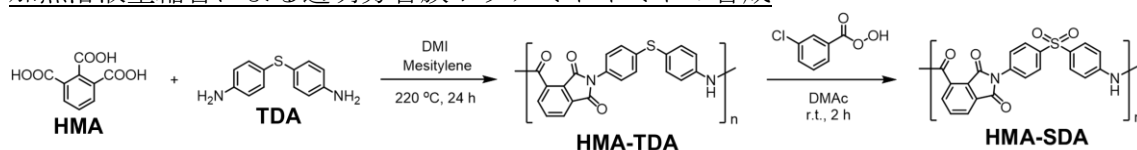
BAP-DC (0.50 mmol) と TDA (0.50 mmol) を混合し、縮合剤として亜リン酸トリフェニルを 200 μ L、脱水ピリジン 400 μ L、塩化リチウム (1.25 mmol)、溶媒として DMAc

を 1.4 mL 加え 120 °C で 2 時間加熱反応させた。反応終了後、メタノールで再沈殿及び洗浄をして、80 °C で一晚真空乾燥して回収した。収率は 95 % となった。

次に HMA-TDA-BAP (0.40 mmol) を 3.5 mL の DMAc に加え、mCPBA (スルフィド基のモル数に対して約 6 等量) を酸化剤として添加し、室温で 2 時間攪拌して反応させた。この手順によって、スルフィド基を酸化させてスルホニル基を持つ芳香族 PAI (HMA-SDA-BAP) を合成した。同様の方法で TDA-DC と BAP を用いて HMA-BAP-SDA の合成を行った。

【結果と考察】

加熱溶液重縮合による透明芳香族ポリアミドイミドの合成



Scheme 1 加熱溶液重縮合による PAI の合成

ヘミメリット酸と芳香族ジアミンである TDA を DMI 中で 220 °C に加熱することで重合を行った (Scheme 1)。得られたポリマーは DMAc や NMP、DMSO などの非プロトン性極性溶媒に溶解することを確認した。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)。

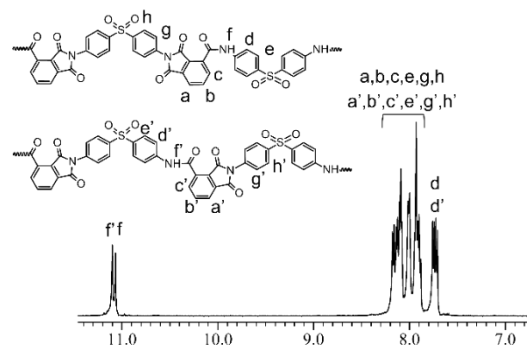
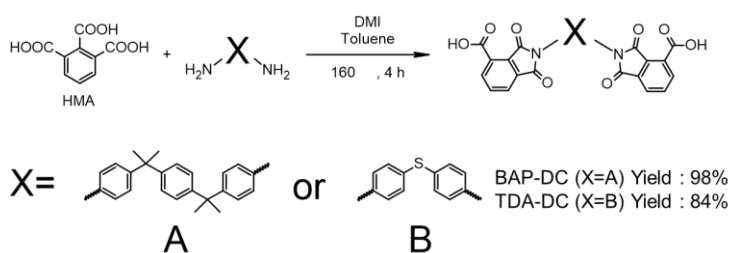


Fig. 1 HMA-SDA の ^1H NMR スペクトル

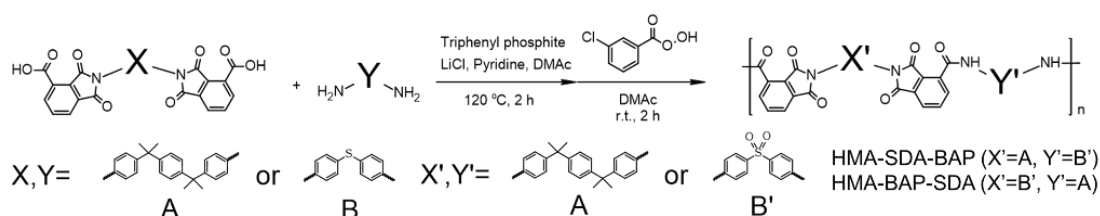
マクロモノマーの合成

ヘミメリット酸と芳香族ジアミンである TDA または BAP を DMI 中で 160 °C に加熱することで反応を行った。その結果、目的のマクロモノマーの合成に成功した (Scheme 2)。



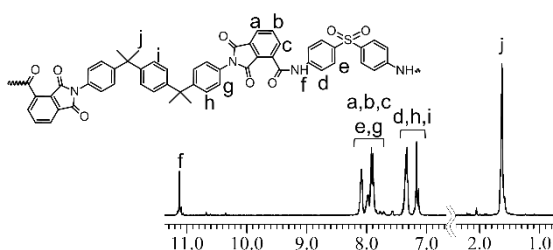
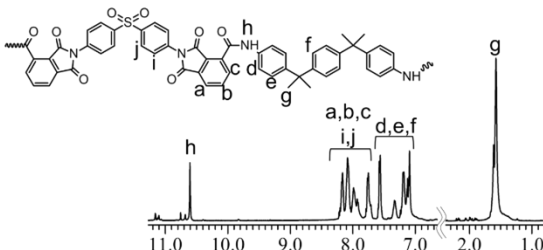
Scheme 2 マクロモノマーの合成

構造制御ポリアミドイミドの合成



Scheme 3 構造制御ポリアミドイミドの合成

前述したマクロモノマーと芳香族ジアミンを DMI 中で縮合剤として亜リン酸トリフェニルを用いて 120℃に加熱することで重合を行い mCPBA を用いて酸化を行いポリマーの合成に成功した (Scheme 3)。合成した 2 つのポリマーの ^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. 2, 3)。

Fig. 2 HMA-SDA-BAP の ^1H NMR スペクトルFig. 3 HMA-BAP-SDA の ^1H NMR スペクトル

ポリアミドイミドの物性評価

得られた 3 種類の PAI はいずれも重量平均分子量が 10 万程度の高分子量体であった (Table 1)。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 250℃以上の高いガラス転移温度を示すことが判明した (Table 2)。次に、ポリマーの DMAc 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 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るポリマーであることが明らかとなった。

Table 1 ポリアミドイミドの分子量

PAI	M_w	M_w/M_n
HMA-SDA	130,800	2.90
HMA-SDA-BAP	126,700	2.48
HMA-BAP-SDA	91,200	3.08

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

Table 2 耐熱性評価結果

Sample	T_g [°C]	T_{d5} [°C]
HMA-SDA	364	476
HMA-TDA	294	464
HMA-SDA-BAP	315	491
HMA-BAP-SDA	315	459

Table 3 力学特性評価結果

	Tensile strength [MPa]	Elongation at break [%]	Young's modulus [MPa]
HMA-SDA	53.3 ± 3.8	3.9 ± 0.6	2,174 ± 63
HMA-SDA-BAP	39.2 ± 1.1	3.1 ± 0.1	2,145 ± 120

ポリアミドイミドの透明性評価

各々の PAI のフィルムについて光学特性を UV-Vis 吸収スペクトル測定により行った (Fig. 4)。HMA-SDA は可視光領域にて透明性が高いことが判明した。この結果から電子吸引性の官能基を導入することでフィルムの色が無色透明に近くなることが確認された。また、HMA-SDA-BAP と HMA-BAP-SDA の吸収スペクトルを比較すると、HMA-SDA-BAP の方が HMA-BAP-SDA よりも吸収が短波長側にシフトしていた。この結果から電子吸引性基をアミド結合ユニットに導入することで、フィルムの色が無色透明に近くなることが判明した。次にポリマーの透明化のメカニズムを考察するためにモデル化合物の DFT 計算を行った (Fig. 5)。アミド結合ユニットにスルホニル基を持つ化合物

(HMA-MSA-TBA) とイミド結合ユニットにスルホン基を持つ化合物 (HMA-TBA-MSA) では ΔE_{LUMO} の値の差はあまり見られないが、 ΔE_{HOMO} の値の差が大きく見られた。そのため HMA-MSA-TBA の方が ΔE の値が大きくなっており構造の安定性が高いことが確認された。従って、アミド結合ユニットに電子吸引性基を導入すると、 ΔE の値が大きくなり、構造の安定性が高まることで電荷移動錯体の形成が抑制されることが透明化に寄与していると考察された。

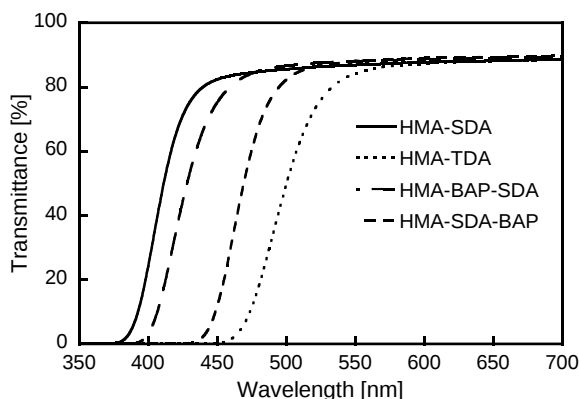


Fig. 4 UV-Vis 吸収スペクトル

Table 4 フィルムの透明性

Sample	$\lambda_{\text{cutoff}}^a$ [nm]	T_{450}^b [%]
HMA-SDA	381	82.4
HMA-TDA	457	0.2
HMA-SDA-BAP	395	75.2
HMA-BAP-SDA	436	11.9

^a Wavelength at 1% transmittance. ^b Transmittance at 450 nm.

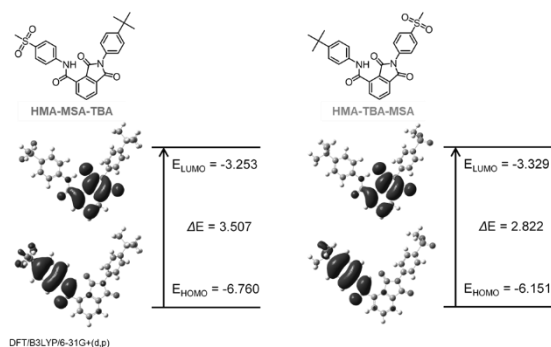


Fig. 5 モデル化合物の分子軌道計算結果

【結論】

電子吸引性基であるスルホン基を有する芳香族ポリアミドイミドの合成に成功した。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。分子構造と透明性の関係を調査した結果、アミド結合ユニットにスルホン基を導入したポリマーから得られるフィルムは高い透明性を有することが判明した。アミド結合ユニットに電子吸引性基を導入すると、電荷移動錯体の形成が抑えられ、透明化への寄与が大きいことが明らかとなった。

【参考文献】

- (1) S. Prashant et al., *Eur. Polym. J.*, **2007**, 43, 5047-5054.
- (2) R. A. Dinc-Hart et al., *Makromol Chem*, **1971**, 143, 189.
- (3) Y. Kobayashi et al., *React. Funct. Polym.*, **2016**, 108, 78-85.
- (4) S. D. Kim et al., *Sci. Adv.*, **2018**, 4, eaau1956.