

UDC 678.745.2

## 脂肪族ポリイミドの合成

Syntheses of Aliphatic Polyimides

浅原 照三・福井 基雄

Teruzo ASAHARA · Motowo FUKUWI

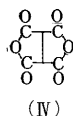
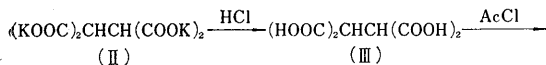
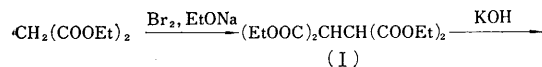
## 1. ま え が き

イミド結合はアミド結合、エステル結合等に比較してかなり熱的に安定な結合であり、耐熱性材料の高分子としてイミド結合を有するポリマーが注目されている。耐熱性を高めるにはポリマーの骨格が脂肪族であるより芳香族である方がすぐれていることは自明であるが、重縮合ポリマーのうちポリアミド、ポリエステルの研究例に比較してポリイミドの研究例はきわめて少ないことも考慮し、本研究ではイミド結合を有する脂肪族ポリマーの合成を試み、その耐熱性を検討した。しかし、本研究の目的は耐熱性の良いポリマーを得ることではなく、イミド結合を有するポリマーを合成すること、およびその物性とくに耐熱性を比較検討することである。

## 2. 方法および結果

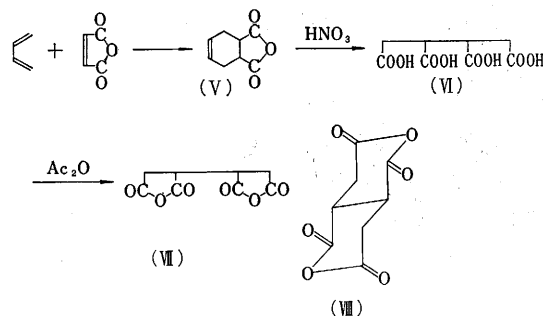
(1) エタン-1,1,2,2-テトラカルボン酸二無水物(IV)の合成: マロン酸ジエチルをナトリウムエチレート溶液中に加え、さらに臭素<sup>12)</sup>を滴下し、しばらく攪拌してからこの反応溶液を水中に投ずると、エタン-1,1,2,2-テトラカルボン酸エチル(I)の白色結晶が生じる。(I)を水酸化カリウム水溶液に溶解させて後、水を除去し、エタン-1,1,2,2-テトラカルボン酸テトラカリウム塩(II)を取り出す。

(II)のエーテル懸濁液中に塩酸を加え<sup>3)</sup>、エタン-1,1,2,2-テトラカルボン酸(III)を得た。(III)を塩化アセチルのエーテル溶液中で長時間還流してエタン-1,1,2,2-テトラカルボン酸二無水物(IV)を得た<sup>4)</sup>。



(2) ブタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸二無水物(VII)(VIII)の合成 無水マレイン酸のベンゼン溶液中にブタジエンを導入して<sup>5)</sup>、Diels-Alder反応を行ない、シス-2,4-テトラヒドロ無水フタル酸(V)の白色針状結晶

を得た。(V)を硝酸酸化してブタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸(VI)とし<sup>6)7)</sup>、無水酢酸中で還流して、ブタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸二無水物(VII)(VIII)を得た。この二無水物の構造として、五員環を形成するもの(VII)と、六員環を形成するもの(VIII)が考えられるが、得られた二無水物が(VII)であるか、(VIII)であるか、あるいはその混合物であるかは未定である。(赤外スペクトルによつては十分に構造は確認できなかった。)



(3) 二無水物(IV)とジアミンからのポリマー: ジアミンをジメチルホルムアミド(DMF)に溶解し、(IV)を加えるとただちに発泡発熱反応が起こり、赤色透明な粘性液体を得た。これを非溶媒(アセトン)中に投入し、生じた白色沈殿を沈降させた後、上澄みを傾斜で取り除き、60°Cで乾燥してポリアミドを得た。その分子量を表・3に示す。

これらのポリアミドが熱処理により脱水閉環して、ポリイミドとなる温度を調べるために示差熱分析を行なった。その結果を表・1に示す。

200°C以上の高温域に見られる吸熱ピークは、分解、部分融解のものと考えられる。200°C以下の低温域の吸熱ピークは、脱水のほかに脱炭酸ガスも考えられ、脱水によるピークとは断定することはできない。すなわち次に示すように、ポリアミドの単位が(A)の場合は脱水によりイミド結合が形成され、ポリイミドとなる。一方(B)の場合は脱炭酸ガスにより側鎖にカルボキシメチル基が生じ、さらに脱水によりイミド結合が形成され、ポリアミドイミドとなる。これらのポリアミドを熱処理してポリイミドとするのは今後検討の予定である。

(4) 二無水物(VII)(VIII)とジアミンからのポリマー: (VII)(VIII)をDMFに溶解し、ジアミンを加える

とただちに縮合反応が起こり、溶液に色の変化が見られた。これを非溶媒（酢酸エチル、または酢酸エチル+エーテル）中に投入し、生じた沈殿の沈降後、上澄みを傾

表・1 エタンテトラカルボン酸二無水物 (IV) とジアミンからのポリアミドの示差熱分析による吸熱ピークの温度  
島津 DT-10 B, 試料量: 50 mg ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  によるサンドウィッチ法)  
標準物質:  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 雰囲気: 空气中, 昇温速度:  $10^\circ\text{C}/\text{min}$   
(i) ベンジジン, (ii) p-フェニレンジアミン, (iii) m-フェニレンジアミン, (iv) 4,4'-ジアミノジフェニルメタン, (v) 2,4-ジアミノトルエン

| ジアミン  | 吸 熱 ピ ー ク      |          |
|-------|----------------|----------|
|       | 200°C 以下       | 200°C 以上 |
| (i)   | 94, 116, 160°C | —        |
| (ii)  | 155°C          | 333°C    |
| (iii) | 105°C          | 238°C    |
| (iv)  | 128, 170°C     | 280°C    |
| (v)   | 102, 140°C     | —        |

斜で取り除き、 $60^\circ\text{C}$  で乾燥して、ポリアミドを得た。

これらのポリアミドの示差熱分析計による測定結果を表・2 に示す。

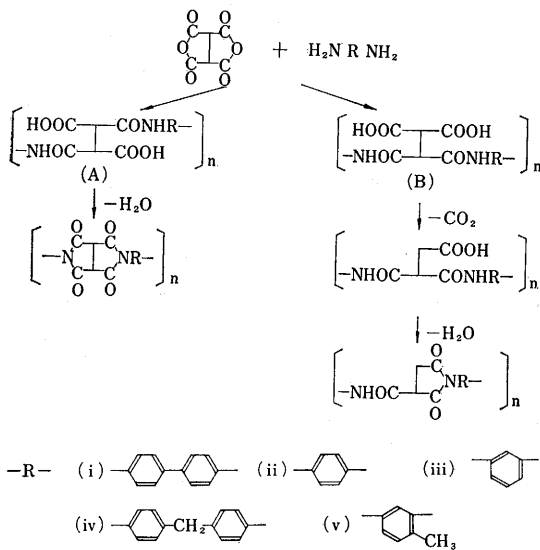
表・2 ブタンテトラカルボン酸二無水物 (VII)(VIII) とジアミンからのポリアミドの示差熱分析による吸熱ピークの温度

| ジアミン  | 吸 熱 ピ ー ク |          |
|-------|-----------|----------|
|       | 200°C 以下  | 200°C 以上 |
| (i)   | 170°C     | 464°C    |
| (ii)  | 153°C     | —        |
| (iii) | 160°C     | —        |
| (iv)  | 106~150°C | 445°C    |

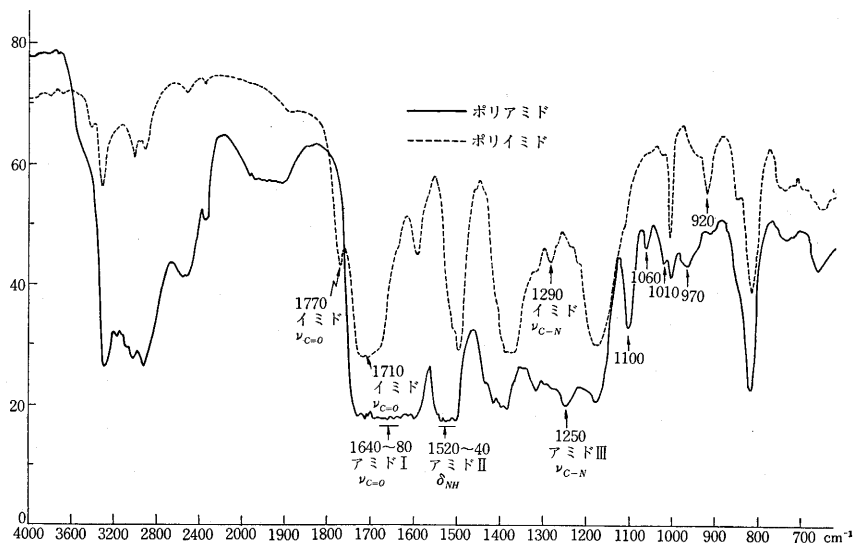
200°C 以下の低温域でいずれも 150~170°C に大きな吸熱ピークが一つ見られ、これは脱水によるものと考えてさしつかえない。したがって、その温度以上で熱処理すれば、ポリイミドを得ることができる。しかし形成されたイミド環が五員環であるか、六員環であるかは未定である。

(VII) (VIII) とベンジンからのポリアミドとポリイミドの赤外吸収スペクトルを図・1 に示す。これは室温でフィルム状ポリアミドの赤外吸収スペクトルをとり、そのまま昇温加熱して再び赤外吸収スペクトルをとったものである。このように熱処理することにより、ポリアミドのアミド I ( $\nu_{\text{C=O}}$ ), アミド II ( $\delta_{\text{NH}}$ ), アミド III ( $\nu_{\text{C-N}}$ ) は消失し、ポリイミドのイミド  $\nu_{\text{C=O}}$ ,  $\nu_{\text{C-N}}$  が出現した。のほか帰属不明ではあるが、ポリアミドのみあるいはポリイミドのみに現われる特性吸収が指紋領域にある。

これらのポリアミドの分子量を表・3 に示す。ベンジンからのポリアミドは特に高分子量であって、非常に弾力性のあるフィルムが得られた。



図・1 ブタンテトラカルボン酸二無水物 (VII) (VIII) とベンジンからのポリアミドとポリイミドの赤外吸収スペクトル (フィルム法)

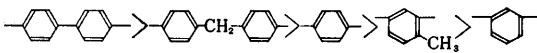


研 究 速 報

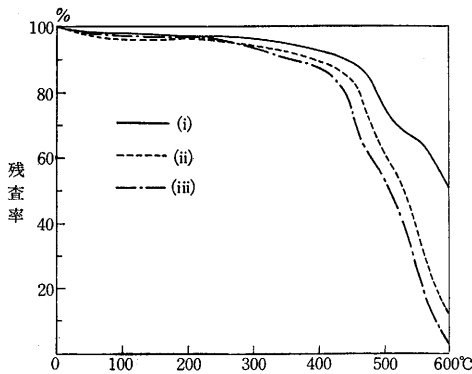
表・3 ポリアミドの分子量  
(蒸気圧オスモメータで測定)

| 二無水物<br>ジアミン | (IV)  | (VII) (VIII) |
|--------------|-------|--------------|
| (i)          | 2,900 | 9,300        |
| (ii)         | 2,400 | 2,300        |
| (iii)        | 1,600 | 2,700        |
| (iv)         | 3,700 | 4,100        |
| (v)          | 1,800 | 2,300        |

これらのポリアミドを減圧下、200°C で2時間、熱処理してポリアミドを得た。これらのポリアミドの空気中での熱分解曲線を図・2に、その結果を表・4に示す。これらから熱安定性は、



となる。けっきょく、ベンジジンからは耐熱性が空気中で500°Cである茶色フィルム状のポリアミドが得られ、他のジアミンからは耐熱性が約450°Cのフィルム状、あるいは塊状のポリアミドが得られた。



表・4 (VII)(VIII)とジアミンからのポリアミドの熱分解曲線  
(i)~(v) は表・1と同じ

| ジアミン  | ポリアミド | * (残査率)     | 残査50%時の温度 |
|-------|-------|-------------|-----------|
| (i)   | フィルム  | 480°C (84%) | 600°C     |
| (ii)  | フィルム  | 450°C (85%) | 530°C     |
| (iii) | 塊 状   | 440°C (81%) | 510°C     |
| (iv)  | フィルム  | 440°C (88%) | 545°C     |
| (v)   | 塊 状   | 440°C (87%) | 505°C     |

\* 昇温10°C間に3%以上の重量減少が起こり始める温度  
(これは急激に熱分解が起こり始める温度でもある)

(1966年6月30日受理)

文献 1) W. J. Bailey, W. R. Sorenson, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2288 (1956)  
 2) J. Walker, J. R. Appleyard, J. Chem. Soc., **67**, 770 (1895)  
 3) A. Michael, J. Ross, J. Am. Soc., **55**, 3693 (1933)  
 4) "Organic Reaction" Vol. IV, p. 41 (1948)  
 5) "Organic Syntheses," Coll. Vol. 4, p. 890  
 6) K. Alder, M. Schumacher, Liebigs Ann. Chem., **564**, 96 (1949)  
 7) "Methoden Der Organischen Chemie" Bd VII, S 396 (1952)

図・2 (VII) (VIII) とジアミンからのポリアミドの熱分解曲線

島津 TB-10 B, 雰囲気: 空气中, 昇温速度: 10°C/min (i)~(v) は表・1と同じ

次 号 予 告 (10月号)

研 究 解 説

- 遷移金属錯イオンの可視・紫外吸収スペクトルと光化学反応.....篠 塚 則 子
- 放射性同位元素を利用する液体流れの追跡.....加 藤 正 夫  
井 藤 乙 丸  
上 藤 健
- 熱伝達率の非定常測定法について.....棚 沢 一 郎

研 究 速 報

- 松代地震の高域振動数特性について.....佐 藤 壽 芳  
武 藤 浩 平  
井 藤 敏 昭
- 移動床の形態の区分について.....鮎 川 登 平  
井 口 昌