ポリ(ピロメリタミク酸ジメチルエステル)の生成と性質

(昭和43年4月2日受理)

西崎 俊一郎・森脇 紀元^{*1}

2,5-ジカルボメトキシテレフタル酸クロリド II a, 2,4-ジカルボメトキシイソフタル酸クロリド II b と 4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとの界面重縮合あるいは低温溶液重縮合によって, ポリ(ピロメリタミク酸ジメチルエステル) III a, III b をえた。III はポリピロメリタミク酸(IV)と異って溶解性に富み, また溶液粘度の安定性, 加水分解安定性を示した。III は加熱によって脱アルコール環化し, 厚い可撓性のポリイミドフィルムをうることができるが, IR, DSC, TGA より, IV にくらべてイミド化速度のおそいこと, また III とジメチルアセトアミドとの溶媒和は IV よりも弱いことをみとめた。これらはいずれも, III のエステル基の寄与によるものと考えられる。

1 緒 言

ポリピロメリットイミドはピロメリット酸ジ無水物(PMDA)とジアミンの反応によりポリピロメリタミク酸をへて, 環化により生成することについては多くの報告がある。また, 初期のポリピロメリットイミドの合成はピロメリット酸ジエステルと脂肪族ジアミンを加熱重縮合して行なった¹⁾が, 中間に対応するナイロン塩やポリ(ピロメリタミク酸ジエステル)として確認していない。最近ピロメリット酸ジエステルと芳香族ジアミンよりナイロン塩を単離し, これを加熱重縮合してポリイミドをえている²⁾が, この場合もポリアミク酸に対応する中間体, すなわちポリ(ピロメリタミク酸ジエステル)の段階として単離していない。

ポリ(ピロメリタミク酸ジエステル)をうるには, ポリ(ピロメリタミク酸)に *N,N'*-ジ置換カルボジイミドを処理し, ポリ(5-イミノラクトン)とし, ついで加アルコール開環による方法³⁾, ポリ(ピロメリタミク酸)の銀塩をつくり, ついでアルキルハライドを反応させる方法⁴⁾, ピロメリット酸ジエチルエステルジクロリドとジアミンの反応⁵⁾による方法などが特許に述べられているが, その性質の詳細は明らかにされていない。

著者は PMDA とメチルアルコールの反応によってピロメリット酸ジメチルエステルをえて, これをカルボン酸クロリド II とし, II と芳香族ジアミンの界面重縮合あるいは低温溶液重縮合によってポリ(ピロメリタミク酸ジメチルエステル) III とし, このものの脱メチルアルコール環化によってポリイミドに転化する方法を試み, 二, 三の知見をえたので報告する。

2 実 験

2.1 モノマー

ピロメリット酸ジメチルエステルジクロリド(II): 昇華精製した PMDA (mp 286°C) 100 g に乾燥したメチルアルコール 300 g を加え, 還流する。PMDA はいったん完全にメチルアルコールに溶解するが, 還流をつづけると沈殿が析出する。還流4時間のうち, メチルアルコールを留出し約 1/2 に濃縮し, 沈殿をロ別し, さらに溶液を濃縮して沈殿を析出させる。沈殿をあわせて減圧下に加熱 (70~80°C) 乾燥し, 白色粉末 114 g, ジメチルエステルとして収率 99%。酸価: 実測値 791 mg KOH/g, 計算値 795.1 mg KOH/g。ピロメリット酸 1,4-ジメチルエステル I a (tere 体) とピロメリット酸 1,5-ジメチルエステル I b (iso 体) の分別再結晶をメチルアルコールより試みたが分離できなかった。ジメチルエステルは I a と I b の混合のままで用いた。

ピロメリット酸ジメチルエステル (I a, I b) 100 g に 500 g の塩化チオニルを加え, 完全に溶解, 透明になるまで還流 (約 6 時間) し, つぎに減圧下に塩化チオニルを留去する。母液を約 200 ml に濃縮, 放冷すると白色ウロコ状結晶が析出し, mp 134°C で収量 55 g (酸クロリドとして収率 50%) であった。このものをベンゼンより再結晶 2 回くりかえして mp 138°C の 2,5-ジカルボメトキシテレフタル酸クロリド (II a) をえた。

分析値 C: 44.92%, H: 2.66%, Cl: 22.09%

C₁₂H₈O₅Cl₂ としての計算値

C: 45.17%, H: 2.53%, Cl: 22.22%

ロ液はさらに減圧濃縮し, 一夜放置すると結晶が析出する。収量 54 g (酸クロリドとして収率 49%)。さらに多量の *n*-ヘキサ

^{*1} Shun-ichiro NISHIZAKI, Toshimoto MORIWAKI 三菱電機株式会社中央研究所: 尼崎市南清水字中野。

- 1) W. M. Edwards, I. M. Robinson (DuPont), U. S. P., 2710853 (1955); U. S. P., 2880230 (1959); U. S. P., 2900369 (1959).
- 2) V. L. Bell, *Polymer Letters*, 5, 941 (1967).
- 3) W. E. Tatum, 日特公, 昭 42-19351 (1967).
- 4) R. J. Angelo, U. S. P., 3282897 (1966).
- 5) E. I. DuPont, Fr. P., 1399077 (1965).

ンに溶かし、5~10°C に長時間保持して再結晶し、mp 60°C の 2,4-ジカルボメトキシイソフタル酸ジクロリド (IIb) をえた。

分析値 C: 45.21%, H: 2.65%, Cl: 22.95%

$C_{12}H_8O_6Cl_2$ としての計算値

C: 45.17%, H: 2.53%, Cl: 22.22%

IIa, IIb の IR スペクトルは図 1 に示すように、エステル $\nu_{C=O}$ は IIa: 1715 cm^{-1} , IIb: 1713 cm^{-1} に、酸クロリド $\nu_{C=O}$ は IIa: 1789 cm^{-1} , IIb: 1785 cm^{-1} にあらわれ、カルボキシル基による吸収は存在しなかった。このものの NMR スペクトル ($CDCl_3$ 中, 60Mc) は図 2 に示した。IIa では、ベンゼン環プロトンは $\tau = 1.82$ ppm に単一シグナルとしてあらわれるのに対して、IIb では $\tau = 2.02$ ppm と $\tau = 1.60$ ppm に分裂してあらわれ、またメチル基プロトン ($\tau = 5.99$ ppm) と芳香環プロトンの強度を比較すると、IIa では 3.0:1.0 となり、IIb では 6.05:1.0:1.05 であることから、IIa は対称形の tere 体、IIb は非対称形の iso 体として確認できる。

ピロメリット酸ジメチルエステル I (Ia, Ib 混合物) の NMR スペクトル (ジメチルスルホキシド中, 60 Mc) によれば、芳香環プロトンは三つに分裂し ($\tau = 1.85$ ppm, $\tau = 1.94$ ppm, $\tau =$

図 1 IIa, IIb の IR スペクトル

図 2 IIa, IIb の NMR スペクトル ($CDCl_3$, 60 Mc)

2.03 ppm), それぞれの強度をメチルプロトンの強度と比較すると 1:2:1:6 となって、tere 体と iso 体の生成比は 1:1 であることが示される。

4,4'-ジアミノジフェニルエーテル (DAPE): 市販品をエチルアルコールより再結晶 2 回, mp 190°C のものを用いた。

2.2 ポリ(ピロメリタミク酸ジメチルエステル) (III)

界面重縮合 (A 法): テトラヒドロフラン (THF) 200 ml, 水 200 ml に DAPE 2.00 g (10.0 mmol), 水酸化ナトリウム 1.0 g を加え、5°C に冷却して、これを高速ミキサーにてかきまぜながら、IIa 3.19 g (10.0 mmol) のキシレン (50 ml) 溶液を加えると沈殿が生成する。10 分後、塩化ナトリウム溶液で塩析し、ろ過後、沈殿を数回水洗し、室温で減圧下 (0.5 mmHg), 20 時間乾燥する (実験番号 In-1)。

低温溶液重縮合 (B 法): 10 ml の乾燥ジメチルアセトアミド (DMAc) に DAPE 2.00 g (10.0 mmol), 炭酸ナトリウム 4.3 g を加え -15°C に冷却する。これに酸クロリド IIa 3.19 g (10.0 mmol) の DMAc (10 ml) 溶液をゆっくり滴下してゆく。その間温度は -15~-10°C に保っておく。滴下完了後、0°C まで温度をあげ、30 分間かきまぜ、ついで室温で 1~3 時間かきまぜ反応を完了する。この溶液を大量の水に加えて沈殿させる。沈殿を水洗後、上記と同じく乾燥する (実験番号 S-1)。結果は表 1 にまとめて示した。

後述の熱天秤、差動熱量分析などに用いた粉末状試料 IIIa は、とくにことわらない限り、A 法によってえた $\eta_{sp}/c = 1.0 \sim 1.5$ のものである。

2.3 ポリ(ピロメリタミク酸) (IV)

IV は DAPE の DMAc 溶液に当量の固形 PMDA を添加して、ポリマーの DMAc 溶液をうるよく知られている方法のほか、DMAc を含有しない IV をうるためには Dine-hart の方法⁶⁾によってえた。すなわち、PMDA の 0.01 mol のテトラヒドロフラン (THF) (50 ml) 溶液を DAPE の 0.01 mol の THF (50 ml) 溶液に 0°C で加えて 10 分間かきまぜる。生成物を大量のエチルエーテルに加え、沈殿をろ別、室温で減圧 (0.5 mmHg) 乾燥した。収率 92%。これらポリアミク酸 IV の還元粘度 (0.5 g ポリマー/DMAc 100 ml 溶液 25.0°C 測定) は、DMAc 法のものが 1.81, THF 法のものは 0.59 を示した。後述の実験に用いた粉末状ポリマー IV は THF 法で合成したもので、DMAc を含まないものである。THF 法のものは DMAc 溶液からフィルムをつくり、加熱イミド化によって可撓性のフィルムをうる事ができた。

2.4 熱分析

ポリマー III, IV の粉末試料および DMAc よりのフィルムについて熱天秤 (TGA), 差動熱量分析 (DSC) を窒素気流中で行なった。TGA は島津 TB-10 型, 試料量 100 mg, 昇温速度 $\Delta T = 5^\circ C/min$ で行なった。DSC は Perkin Elmer DSC-1 型, 試料量 15 mg で昇温速度は多くの場合 $40^\circ C/min$ で行なった。

2.5 揮発生成物の分析

III または IV の加熱によって生成する揮発物はガスクロマトグラフで定量分析した。すなわち、熱分解型ガスクロマトグラフ装置 (島津 PYR-1 A, GC-3 AH) で、試料約 5 mg を秤取、熱

6) R. A. Dine-hart, W. W. Wright, *J. Appl. Polymer Sci.*, 11, 609 (1967).