(昭和40年8月5日受理)

ポリピロメリットイミド-アミドの合成

卯西昭信*・辻村隆幸*

The Synthesis of Polypyromellitimide-amide.

Terunobu UNISHI* and Takayuki TUJIMURA*

Polypyromellitimide-amide polymer was prepared in two step reactions.

Polypyromellitic acid hydrazide of high molecular weight was obtained when pyromellitic dianhydride was added to the dispersion of dicarboxylic acid dihydrazide in dimethyl formamide, dimethyl acetamide, or dimethyl sulfoxide. The polymeric hydrazides, which were soluble in dimethyl formamide, dimethyl acetamide, dimethyl sulfoxide, and alkaline water, showed an inherent viscosity of 1.2~0.7. The solution was cast into essentially clear, flexible, and infusible film. The polymer was amorphous as judged by X-ray diffraction patterns.

The polypyromellitic acid hydrazide was then heated to form polypyromellitimide-amide. The cyclocondensation reaction of polypyromellitic acid-isophthalic hydrazide proceeds endothermally over the temperature range, 70~170°C, as proven by differential thermal analysis as well as thermal decomposition studies. The polypyromellitic-isophthalic imide-amide can be wet-spun into fibers using an aqueous ethanol as a quenching liquid.

I. 緒 言

Edwards^{1,2)}, Endrey³⁾, Jones⁴⁾, Bower⁵⁾, Sroog⁶⁾, らにより無水ピロメリット酸とジアミンとよりポリイミドが合成できることが報告されている。さらに Bower⁵⁾ らは N, N'-ビス (アミノフェニル) イソフタルアミドと無水ピロメリット酸からポリピロメリットイミド-アミドを合成したことが報告されている。最近, 岩倉, 今井⁷⁾ らによりイソフタル酸ジヒドラジドと無水ピロメリット酸とからジメチルアセトアミド溶媒中でポリピロメリット酸ヒドラジドの合成が報告された。それによると合成されたポリマーの固有粘度は 0.4 前後のもので結晶性がよく, そのフィルムは透明でもろいと報告されている。

著者らは, これとは別に類似の方法でポリピロメリットイミド-アミドを合成した結果, これと若干異なり, ポリピロメリット酸ヒドラジドはポリエチレンのような丈夫なフィルムがえられたので報告する。

本報告は, 無水ピロメリット酸とジカルボン酸ジヒドラジドとよりジメチルホルムアミド, ジメチルスルホキ

* 繊維工業試験所 (神奈川県横浜市神奈川区沢渡4)
* The Textile Research Institute of Japanese Government (4 Sawatari, Kanagawa-ku, Yokohama-shi)

シド、ジメチルアセトアミドを溶媒としてポリピロメリット酸ヒドラジド (A) を合成し、これを加熱により閉環させてポリピロメリットイミド-アミド (B) を合成して、原料の純度が生成ポリマーに及ぼす効果、温度、溶媒などの反応条件、ポリマーの構造、耐熱性などを検討した。

II. 実験

1. 原料

i. 溶媒の精製 市販一級のジメチルホルムアミドおよびジメチルアセトアミドのおおのに五酸化リンを加え、24 hr 以上放置後、窒素気流中で2回減圧蒸留を行なって用いた。ジメチルスルホキシドは市販特級品をそのまま用いた。

ii. 無水ピロメリット酸 市販無水ピロメリット酸を無水酢酸で再結晶を2回行ない、これを減圧下で昇華精製した。m.p. 285°C, 文献値 286°C⁸⁾。

iii. ジカルボン酸ジヒドラジドの合成 ジカルボン酸ジアルキルエステルとヒドラジン水和物とから通常の方法⁹⁾で合成し、これをエチルアルコールで2回再結晶した。ジカルボン酸ジヒドラジドの融点を表1に示す。

表1 ジカルボン酸ジヒドラジドの融点

ジカルボン酸ジヒドラジド	融 点	
	測定値 (°C)	文献値 (°C)
アジピン酸ジヒドラジド	177~178	171 (10)
アゼライン酸ジヒドラジド	185~186	177 (11)
セバシン酸ジヒドラジド	187~188	187~188 (10)
イソフタル酸ジヒドラジド	219.5~220.5	220 (12)

2. モデル化合物、N-ブチロイルアミノフタルイミドの合成 酤酸ヒドラジド 3.2094 g (0.03146 mol) と無水フタル酸 5.0224 g (0.03394 mol) をジメチルホルムアミド 10 ml 中で 3 hr, 5°C に保つと、均一溶液になる。さらに 3.5 hr, 120~130°C に保って反応を終了させる。反応後、減圧蒸留を行ない、214~217°C/2×10⁻² mmHg で N-ブチロイルアミノフタルイミドをえる。mp. 127~129°C。

元素分析結果	測定値	計算値
(C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O ₃)	炭素 62.11%	炭素 62.06%
	水素 5.26	水素 5.22
	窒素 11.98	窒素 12.06

3. 重合反応

i. ポリピロメリット酸ヒドラジド (A) の合成 ジカルボン酸ジヒドラジド 0.8~1.5 g を乳鉢で十分粉碎した後精秤し、溶媒 15~25 ml 中に約 30 min 懸濁させ

る。これにジカルボン酸ジヒドラジドと当量量の無水ピロメリット酸を加え、均一、粘稠な溶液になるまでかくはんを行ない高重合度のポリマー溶液をえる。これをガラス板上に流し、室温で減圧乾燥を行なうと透明なポリエチレンのようなフィルムがえられる。一方粘稠な均一溶液をかくはんしながらエタノール中に投入すると沈殿がえられる。これをエタノールで洗った後、乾燥し、ポリマー粉末をうる。

ii. ポリピロメリットイミド-アミド (B) の合成 (A) を 2~3 mmHg, 160~180°C で 7.5 hr 保つと淡黄色に変わり (B) となる。

4. 赤外線スペクトル (A) の厚さ約 20 μ のフィルムを作り、これを減圧下、赤外線照射して 180°C に保ち、時間と共に赤外線スペクトルの変化するようすを観察する。

5. 熱分解による重量減少測定 石英パネの先端がかぎ状になった数本のガラス棒をつなぎ合わせ、さらにガラス棒の下端に精秤した試料 0.100 g 入り白金皿を電気炉の中央に位置するように吊す。試料を入れた後、180°C/hr の昇温速度で炉内の温度を上げ、試料の重量減少によるパネ縮みを 5 min 毎にカセットメーターで読む。この操作中、炉内は窒素ガスで置換しておく。

石英パネのパネ定数は、化学天秤用分銅を用いて求め、この関係より試料の重量減少率を計算する。

6. X線回折 約 0.05 mm 厚の (A) のフィルムを加速電圧 40 KV 電流 15 mA, スリット幅 0.5 mm, 対陰極線 Cu, フィルター Ni, 照射時間 1 hr で X線回折の写真を写す。

7. 示差熱分析 装置は、島津示差熱分析装置 DT-10 型を使用し、試料は白金セル (50 mm 径, 18 mm 長さ) にとり、図1に示すように試料側セルの中央部に試料約 0.04 g, 上下にアルミナ約 0.7 g を充テンする。標準側セルにはアルミナのみを充てんする。増幅感度は ±25 μV。昇温速度は 300°C/hr で室温より 400°C まで空気雰囲気中で測定を行なう。

単位: mm

図1 試料側セル充テン状態

8. 湿式紡糸 ポリピロメリット酸イソフタルヒド

ラジドの D.M.F. 溶液 (約 15%) を注射器に入れ、径 0.50 mm の注射針よりポリマー溶液をアルコール-水の混合液 ($d_{20}=0.895$) 中に一定圧で押し出し、定速で巻取り、線度の均一な繊維をえる。

9. 繊維の耐熱性試験

i. 耐熱切断試験 図 2 に示した繊維耐熱性試験装置 (工業技術院繊維工業試験所, 岡太昭博士考案) は、埋込みヒーターにより加熱された黄銅製切片の温度を熱電対で読みとれるようにしたものである。繊維には 0.5g/デニールの荷重を付して吊し、切片に押しつけ、切断した時の温度を読みとる。

図 2 繊維耐熱性試験装置

III. 結果および考察

1. ポリピロメリット酸ヒドラジド (A) 反応条件および結果を 表 2 に示す。反応を 60°C で行なうと均一

粘稠な溶液になるまえに沈殿が生じ、その量は時間と共に増加する。10°C で合成したポリマー溶液は 60°C で一夜放置すると、沈殿が生じ粘度が低下する。ポリピロメリット酸ヒドラジドが閉環反応により溶媒に溶解しないポリピロメリットイミド-アミドに変わったものと考えられる。重合反応の溶媒としてジメチルスルホキシド (DMSO) を用いた場合、最良の結果がえられた。(A) の粉末は白色ポリマーでジメチルホルムアミド (DMF), ジメチルアセトアミド (DMA), DMSO, 濃硫酸, アルカリ水溶液に可溶である。(A) のフィルムは、無色透明のポリエチレンようで柔軟性がある。

ジカルボン酸ジヒドラジドと無水ピロメリット酸を等モル混合したものに溶媒を添加すると、溶媒が粘稠になり、これが未反応の原料を包み、なかなか均一溶液とならない。あらかじめジヒドラジドに溶媒を浸透させた後、無水ピロメリット酸を加えるとこの現象はおきない。

表 3 ポリピロメリット酸ヒドラジドの元素分析結果

ポリマー番号		炭 素		水 素		窒 素	
		計算値	分析値	計算値	分析値	計算値	分析値
1	$C_{16}H_{16}O_8N_4$	48.98	48.34	4.11	4.37	14.28	14.24
2	$C_{16}H_{22}O_8N_4$	52.53	51.54	5.10	5.20	12.90	13.07
3	$C_{20}H_{24}O_8N_4$	53.57	52.91	5.39	5.74	12.50	13.00
4	$C_{18}H_{18}O_8N_4$	52.43	51.45	2.93	3.33	13.59	13.20

表 2 ポリピロメリット酸ヒドラジドの合成反応条件および結果

ポリマー 番 号	NH ₂ NHCORCONHNH ₂		無水ピロメリット酸	溶 媒 (ml)	反 応 条 件		[η]*	
	R				時 間 (hr)	温 度 (°C)		
1	-(CH ₂) ₄ -	1.2126 ^g (0.006961) ^{mol}	1.5190 ^g (0.006961) ^{mol}	D.M.F.	12	1	10	0.90
2	-(CH ₂) ₇ -	1.2105 (0.005550)	1.2214 (0.005550)	D.M.F.	13	5	10	0.86
3	-(CH ₂) ₈ -	0.9834 (0.004270)	0.9318 (0.004270)	D.M.F.	12	5	10	0.80
4		1.1978 (0.006161)	1.3444 (0.006161)	D.M.F.	15	1	10	0.92
5	-(CH ₂) ₄ -	1.3011 (0.007469)	1.6299 (0.007469)	D.M.A.	13	1	10	0.69
6	-(CH ₂) ₇ -	1.1376 (0.005255)	1.1478 (0.005255)	D.M.A.	14	5	10	0.68
7	-(CH ₂) ₈ -	1.2835 (0.005574)	1.2162 (0.005574)	D.M.A.	20	5	10	0.80
8		1.0842 (0.005576)	1.2169 (0.005576)	D.M.A.	20	1/4	10	0.92
9	-(CH ₂) ₄ -	1.1481 (0.006590)	1.4382 (0.006590)	D.M.S.O.	17	1	10	0.93
10	-(CH ₂) ₇ -	1.1442 (0.005029)	1.1545 (0.005029)	D.M.S.O.	13	4	10	0.90
11	-(CH ₂) ₈ -	1.0660 (0.004601)	1.0101 (0.004601)	D.M.S.O.	15	1	10	0.81
12		1.3023 (0.006698)	1.4617 (0.006698)	D.M.S.O.	19	1/6	10	1.20
13	-(CH ₂) ₈ -	2.3018 (0.010427)	2.2754 (0.010427)	D.M.F.	8	4	60	—

* 粘度は 0.25 g/100 ml D.M.S.O., 30°C

表 4 無水ピロメリット酸の純度とポリピロメリット酸イソフタルヒドラジドの粘度との関係

		粘 度
市 販 一 級 品		— *1
製 品 I *2		0.71
製 品 II *3		0.92

*1: 重合せず

*2: 精製した後1週間風乾した後使用したもの

*3: 精製した後ただちに使用したもの

無水ピロメリット酸の純度と、これを原料として合成したポリピロメリット酸イソフタルヒドラジドの粘度の関係を表4に示す。これらポリピロメリット酸イソフタルヒドラジドは、DMSOを溶媒とし、10°Cで無水ピロメリット酸とイソフタル酸ジヒドラジドを等モル、同一濃度で反応を行なって合成した。この重合反応は、無水ピロメリット酸の純度に対して敏感である。無水ピロメリット酸は空気中の水分で室温においてもわず加水分解し、ポリマーの重合度が大きくならないものと考えられる。

(A)はアルカリ性水溶液に可溶である。この水溶液をpH8~9より酸性にすると(A)は白色沈殿となり析出する。

2. ポリピロメリットイミド-アミド(B) (A)を2~3 mmHg, 160~180°C, 7.5 hr 保つと淡黄色の(B)となる。この元素分析結果を表5に示す。(B)は(A)が可溶の溶媒にも不溶である。融点は存在せず、380°Cより分解を始める。

表 5 ポリピロメリットイミドアミドの元素分析結果

ポリマー番号		炭 素		水 素		窒 素	
		計算値	分析値	計算値	分析値	計算値	分析値
14	C ₁₆ H ₁₂ O ₆ N ₄	53.94	51.61	3.39	2.91	15.72	15.52
15	C ₁₆ H ₁₀ O ₆ N ₄	57.28	55.53	4.45	5.01	14.06	13.86
16	C ₂₀ H ₂₀ O ₆ N ₄	58.26	56.48	4.89	5.03	13.59	13.28
17	C ₁₈ H ₈ O ₆ N ₄	57.45	55.80	2.14	2.63	14.91	14.53

ポリマー番号 1, 2, 3, 4 をおのおの閉環させた(B)をポリマー番号 14, 15, 16, 17 とする。

3. 赤外線スペクトル (A)および(B)の構造を確認するため赤外線スペクトルを検討した。ポリピロメ

リットイミド-アミドの赤外線スペクトルの特性吸収に関する文献がないので、モデル化合物として N-ブチロイルアミノフタルイミドを合成し、特性吸収帯を比較した。ポリピロメリット酸イソフタルヒドラジドを図3に、ポリピロメリットイミドイソフタルアミドを図4に、N-ブチロイルアミノフタルイミドを図5にそれぞれ示す。

図 3 ポリピロメリット酸イソフタルヒドラジドの赤外線スペクトル

図 4 ポリピロメリットイミド-イソフタルアミドの赤外線スペクトル

図 5 N-ブチロイルアミノフタルイミドの赤外線スペクトル

フタル酸のカルボニルの特性吸収帯については 1695 cm⁻¹ に強い吸収帯が知られている¹³⁾。これに相当する吸収帯は図3では 1690~1700 cm⁻¹ 付近にアミド基の吸収と重なって幅広くあらわれている。

環状イミドのカルボニルの特性吸収帯については 1776 cm⁻¹ の近くと、722 cm⁻¹ の近くに吸収帯が2本知られている⁶⁾。これに相当する吸収帯は図5(モデル化合物の赤外線スペクトル)および図4(ポリピロメリットイミドイソフタル酸ヒドラジドの赤外線スペクトル)に共

通してあらわれている。したがってこれらはイミドのカルボニル吸収帯として帰属される。

図4と図5はかなりよい吸収の一致がみられる。また(B)化合物の元素分析の結果もかなりよくそれぞれの計算値に一致している。したがってこれらの結果より主鎖の大部分は(B)に示した構造のポリマーであると考えられる。

図6 赤外線スペクトルの加熱による変化

閉環反応は、160~180°C に保つと進行する。このようすをイミドの特性吸収である 1776 cm^{-1} で示したのが図6である。

(I)は加熱していないもので閉環が行なわれていないものである。(II)は3.5 hr (III)は8.0 hr (IV)は15 hr それぞれ加熱したものである。さらに加熱を25 hr したものは(IV)とほとんど変りがなかった。

閉環反応は、15 hr の加熱でほぼ完了する。

4. 熱分解による重量減少

(A)および(B)の測定結果を図7に示す。(A)は70~200°C でゆるやかに減量し、380~400°C で分解が激しくおこり、白煙を生じ急激に減量しだす。600~650°C で分解が大体終了する。残りは炭化物となり、途中で溶融したあとはない。(B)は200°C までほとんど減量しない。III 6に述べる示差熱分析によると70~170°C の吸熱反応を示し、また(A)の200°C までの減量は脱離する水分の量に相当している。したがってこの範囲で吸熱反応をとまう閉環反応が進行しているものと認められる。380~400°C から始まる減量は主鎖の裂断にとまう分解である。(B)では200°C 以下の減

図7 ポリビロメリット酸イソフタルヒドラジドおよびポリビロメリットイミド-イソフタルアミドの熱分解率

量が認められないことから閉環反応は200°C までで完了しているものと考えられる。

5. X線回折 X線回折写真より判断するといずれのポリビロメリット酸ヒドラジドもその結晶性はほとんどないものと認められる。その一例としてポリビロメリット酸イソフタルヒドラジドのX線回折写真を図8に示す。

図8 ポリビロメリット酸イソフタルヒドラジドのX線回折写真

6. 示差熱分析 ポリビロメリット酸イソフタルヒドラジドの示差熱曲線を図9に示す。70~170°C の閉環反応にとまう吸熱現象、280°C 以上の分解にとまう発熱現象が認められる。

図9 ポリビロメリット酸イソフタルヒドラジドの示差熱分析曲線

7. 湿式紡糸 ポリビロメリット酸イソフタルヒドラジドのDMF溶液で湿式紡糸を行ない、4デニールの糸をえる。この繊維の複屈折率は 7.59×10^{-3} であった。イソフタル酸ヒドラジド以外のヒドラジドを用いた場合は、可紡性は認められるが、定常状態で湿式紡糸はでき

なかった。

8. 耐熱性試験 図2に示した繊維耐熱試験装置による切断温度を各種繊維について表6で示す。

表6 各種繊維の切断温度と軟化温度

合 成 繊 維	切断温度(°C)	軟化温度(°C)
6,6 ナイロン	232 ¹⁵⁾	235 ¹⁴⁾
6 ナイロン	210 ¹⁵⁾	170 ¹⁴⁾
ポリエチレンテレフタレート	236 ¹⁵⁾	230~240 ¹⁴⁾
ビニロン	218 ¹⁵⁾	220 ¹⁴⁾
ポリプロピレン	166 ¹⁵⁾	140~160 ¹⁴⁾
ポリピロメリット酸-イソフタルヒドラジド	300以上	—

これらの切断温度は、ほぼ合成繊維の軟化温度に一致している。したがってこの装置によると繊維の軟化温度が簡単に測定できる¹⁶⁾。ポリピロメリット酸-イソフタルヒドラジドは、300°C 以下では切断しないので軟化温度は 300°C 以上である。

終りに本研究に関し、有益なるご助言を賜りました東京工業大学岡崎光雄助教授に深く感謝致します。また示差熱分析の結果および御討論を頂いた工業技術院繊維工業試験所金網久明博士、繊維耐熱性試験についてご教示頂いた工業技術院繊維工業試験所岡太昭博士、X線回折を測定された工業技術院繊維工業試験所栗田利雄技官に対して厚くお礼を申し上げます。

文 献

- 1) W.M. Edwards, A.L. Endrey, *BP* 903, 271 (1962) *BP* 903, 272 (1962)
- 2) W.M. Edwards, I.M. Robinson, *USP* 2, 710, 853 (1955)
- 3) A.L. Endrey, *Can P.* 645, 073 (1962); *Can P.* 659, 328 (1963)
- 4) J.I. Jones, F.W. Ochynski, F.A. Rackley, *Chem. Ind.* (London) **81** 1686 (1962)
- 5) G.M. Bower, L.W. Frost, *J. Polymer Sci.* **A1** 3135 (1963)
- 6) C.E. Sroog, A.L. Endrey, S.V. Abramo, C.E. Berr, W.M. Edwards, K.L. Olivier, *J. Polymer Sci.* **A3** 1373 (1965)
- 7) 岩倉, 今井, 第14回高分子年会講演要旨集 p. 100 (1965)
- 8) Beilstein, "*Handbuch d. Org. Chem.*" **19** 196
- 9) W.R. Sorenson, T.W. Campbell, "*Preparative Methods of Polymer Chemistry*" p 91 (1961) John Wiley and Sons.
- 10) Beilstein, "*Handbuch d. Org. Chem.*" **2** 277
- 11) N.P. Buu-Ho, et al, *Bull. soc., Chim. France* **1956** 363; *C.A.* **50** 13916 c (1956)
- 12) Beilstein, "*Handbuch d. Org. Chem.*" **2** 276
- 13) L.J. Bellamy, "*The Infra-red Spectra of Complex Molecules*" p. 169 (1958) Methuen
- 14) 秋吉, 祖父江, 麻生, 辻, 岩倉, 村橋, 合成繊維 p 185 (1959) 日刊工業社
- 15) 村上, 高分子 **11** 1183 (1962)
- 16) 岡太, 宮崎, 繊維工業試験所研究報告投稿中

協会誌専用

フ ァ イ ル

協会誌専用の保存ファイルを準備しております。

ご希望の方は実費でお願い致します故代金を添えてお申込み下さい。

定 価 1 部 150 円 (12 冊綴り)

送 料 1 部 60 円

ただし東京都区内の場合のみ5部までは小包送付できますので50円で可。