

2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物からなるポリエステルイミドの特性¹⁾

㈱カネカR&D企画部 古谷浩行

Polyesterimide (**3**) was synthesized from ESDA and various diamines (**1a** - **1l**) by thermal imidization via polyamic acid intermediates (**2**). All polymers showed high solubility in various solvents. Especially **3a**, which was synthesized from ESDA and 4,4'-Bis(3-aminophenoxy) diphenyl sulfone, dissolved even in Dioxane and Dioxolane as an ether type solvent. The degree of an imidization of **3a**, dissolved in DMSO, was determined as 99.5% by ¹H NMR utilizing a ¹⁵N enriched amine model compound and ¹H-¹⁵N HSQC 2D NMR technique; that of **3l** dissolved in CHCl₃ was determined as 98.5% by ¹⁹F NMR by detecting the trifluoroamide-NH structure. **3** showed a high melting temperature range, likely due to its highly amorphous phase structure. A cast film made from **3a** was transparent and showed good mechanical and electrical properties.

緒言

ポリエステルイミドは、Loncrini ら^{2a)}がビスフェノールA とトリメリット酸アセテートから、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物 (ESDA) を合成したことを 1960 年代後半に報告したのが始まりであり、その後、多くの報告^{2b)}がある。しかし、各種のジアミンからポリエステルイミドの合成も報告されているものの、その特性については多くは述べられていない。筆者らは、1995 年から、ESDA の良好な反応性を予測³⁾するとともに、種々のジアミンからポリアミック酸 (**2**) を合成し、**2** を熱イミド化することでポリエステルイミド(**3**)を得ていることを報告⁴⁾していた。

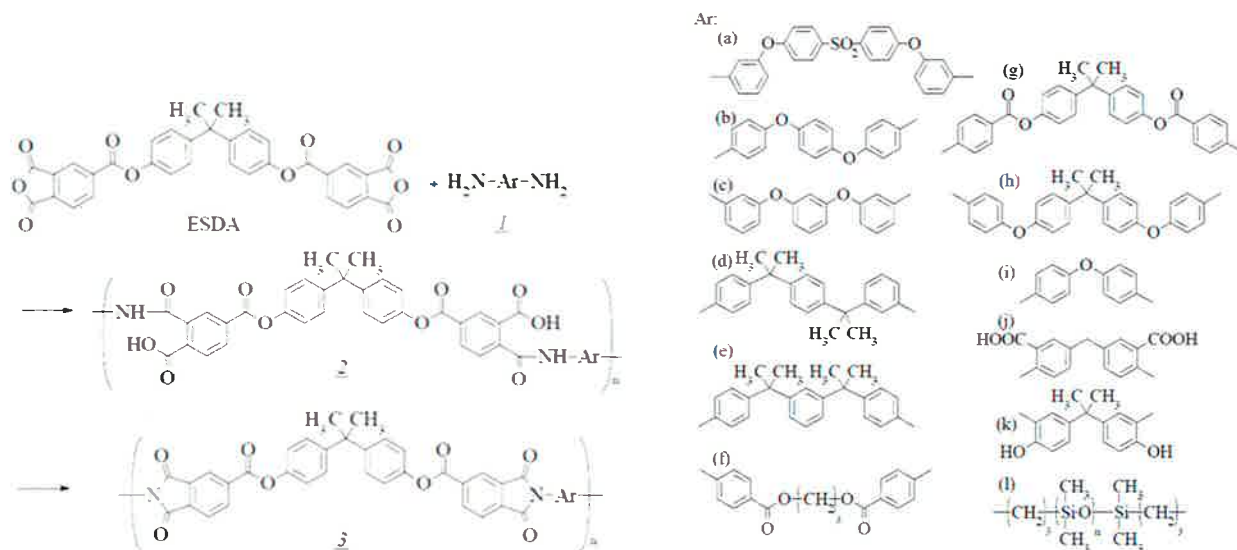


Figure 1. Chemical structures of polyester imides **3** derived from ESDA and various diamines **1**.

結果と考察

合成と測定は既報¹⁾による。**3a**~**3l**の有機溶媒に対する溶解性評価を行った結果を Table 1 に示す。すべての**3**は、DMF, DMAc, NMP, DMSO 等の極性溶媒に良好な溶解性を示した。特に、エーテル結合やメタ結合を有する**3a**, **3c**, **3d**, **3e**と**3f**は、THF などの脂肪族エーテル類にも溶解性を示した。さらに、**3a**と**3c**は、ジオキサン、ジオキソランにも高い溶解性を示すことがわかった。一般的に、ポリイミドが、エーテル溶媒に溶解性を示すことは稀であり、極めて興味深い。さらに、**3l**は、CHCl₃にも高い溶解性を示した。この ESDA からなるポリエステルイミド類の高い有機溶媒溶解性が、後述の NMR 法を用いたイミド化率の同定を可能とした。

この特性が発現する要因は、DMF から得られた結晶を用いて測定した ESDA の X 線結晶構造解析結果¹⁾から、ビスフェノールA骨格が中心のイソプロピリデン基を軸に 90 度ずれており、トリメリットフェニル構造が互いに 90 度ずれていて、かつ、イソプロピリデン基を中心に 63°屈曲した構造であることをもとにした分子軌道法計算プログラム Gaussian 03 HF/STO-3G 法²⁾による計算によれば、150 Å の分子鎖長のジグザク構造で大きな自由排除体積を形成¹⁾していることがわかった。したがって、**3** は分子内および分子間で凝集構造を形成することができず、大きな双極子モーメントを持っているためアモルファス構造を形成し、分子運動性が活発になったことで、高い有機溶媒溶解性を推察できた。



Figure 2. ORTEP drawing of ESDA.



Figure 3. 3D schematic structure of Polyester-imide from ESDA from ESDA and various diamins *1*.

NMR法を用いたイミド化率の同定

溶液 ¹H-¹⁵N Heteronuclear Single Quantum Coherence (HSQC) 法によるイミド化率の同定法

有機溶媒への高い溶解性を利用した、ESDA を酸二無水物成分とするポリエステルイミド類のイミド化率の測定方法を検討した。イミド化率は、芳香族プロトンと残存アミドプロトンの積分値から正確に定量することが可能である。

アミドプロトンは 10~11ppm 付近に検出される。**3a**~**3k** のような ESDA と芳香族に結合したアミンから合成されるアミド酸のアミドプロトンの化学シフト値を正確に決定する方法を検討した。アミドプロトンの帰属は、¹H-¹⁵N HSQC 測定によって ¹H と ¹⁵N の相関を検出することで可能である。しかしながら、¹⁵N は ¹⁴N に比べて天然存在比が低く、NMR により短時間で ¹H-¹⁵N の相関を検出することは難しい。そこで、ESDA とアニリン-¹⁵N から合成したモデル化合物 A を使用した。Figure 3 に、ESDA とアニリン-¹⁵N がとりうる 2 種類のアミド酸結合を便宜上 1:1 で示した。実際にはアミド酸結合の位置が異なる 3 種類の異性体が存在する。

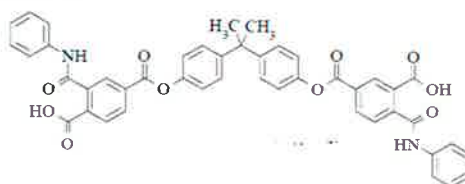


Figure 3. Chemical structure of model compound A composed of aniline-¹⁵N and ESDA.

Figure 4 (a) は完全にイミド化したモデル化合物 A, Figure 4 (b) はモデル化合物 A の ¹H NMR スペクトルである。両者を比較すると、後者にのみ 10.5ppm にアミドプロトン、13.5ppm にカルボン酸のプロトンと予想されるピークが検出された。

次に、モデル化合物 A の ¹H-¹⁵N HSQC スペクトルを Figure 4 (c) に示す。横軸に添付した ¹⁵N-NMR スペクトルには 2 本のピークが検出された。これらのピークは ¹H デカップリングを行って測定したため、各々シングレットで観測された。Figure 4 (c) では、¹H, ¹⁵N ピークの交差ピークが観測されてお

り、アミドプロトンのピークがモデル化合物Aの ^1H NMR スペクトルの 10.4-10.6ppm に検出されることが証明された。Figure 4 (b)では、アミドプロトンがダブルレットピークとして観測された。これは、一次元 ^1H NMR スペクトルを測定するときに ^{15}N デカップリングをしなかったので、 ^1H - ^{15}N のカップリングが観察されたためである。

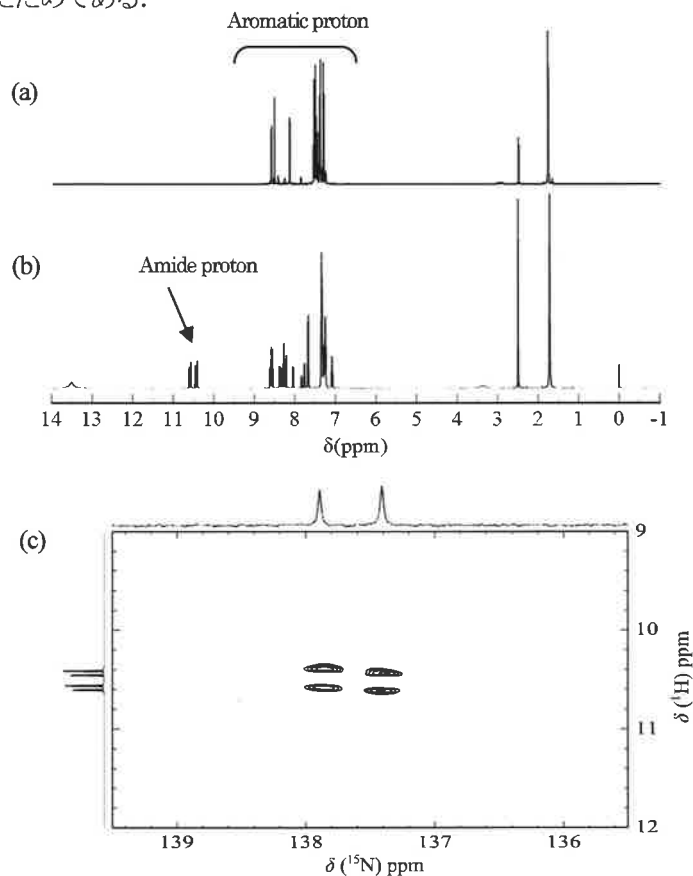


Figure 4. ^1H NMR spectrum (a) of the imidized model compound A. ^1H NMR spectrum (b) and ^1H - ^{15}N HSQC spectrum (c) of the model compound A composed of aniline- ^{15}N and ESDA in $\text{DMSO}-d_6$.

また、アミドプロトンのピーク同士を比較すると、高磁場側の一対のアミドプロトンが低磁場側のそれよりもピーク強度が強く観測されている。その原因としては、酸二無水物が開環したときの反応性の違いにあると考えられる。エステル基が結合した芳香環のパラ位には、エステルと芳香環とで形成される共鳴構造によって電子が不足した状態となるためにアニリン- ^{15}N が付加しやすいと推定される。よって ^1H NMRの高磁場側の一対のアミドプロトンは、エステル基が結合した芳香環のパラ位にアニリン- ^{15}N が結合したモデル化合物Aのアミドプロトンと帰属される。

3aの ^1H -NMR スペクトルを Figure 5 に示す。

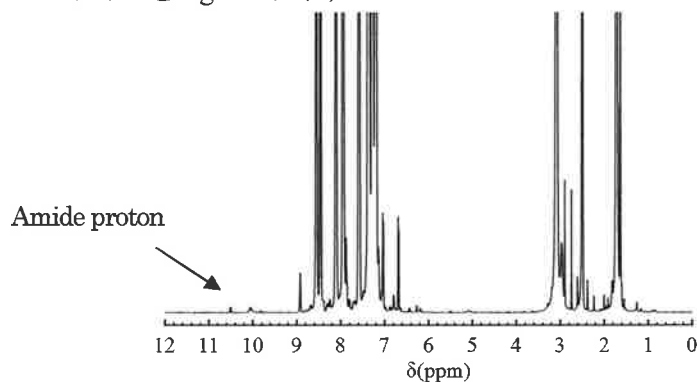


Figure 5. ^1H NMR spectrum of **3a** in $\text{DMSO}-d_6$.

7~9 ppm に芳香族プロトンのピークが検出され、10.5ppm に微小なアミドプロトンのピークが検出された。3a のイミド化率は、(1)式から計算できる。

$$\text{Imidization ratio(\%)} = 100 \times \left\{ 1 - \left[\left(\frac{A_{\text{am}}}{2} \right) / \left(\frac{A_{\text{ar}}}{30} \right) \right] \right\} \quad (1)$$

ここで A_{am} , A_{ar} はそれぞれアミドプロトンと芳香族プロトンの積分値を示す。3a のイミド化率は、99.5%と定量できた。

トリフルオロアセチル(TFA)化を経由する¹⁹F NMRによるイミド化率同定法

水酸基のトリフルオロアセチル (TFA) 化¹⁹F NMR 法は、CDCl₃ 中でポリプロピレングリコール中の微量水酸基定量法として種々報告がなされている。

TFAA はアミドプロトンも容易に TFA 化するので、ポリイミド中の残存アミドプロトンの定量が¹⁹F NMR により可能であると考えた。この方法は内部標準物質を必要とし、内部標準物質の使用量と TFA 基の積分値を基準にして TFA 化されたアミドプロトンを定量する。内部標準物質として n-オクチルアルコールを使用した。TFAA によるアミド基の誘導体化反応を、Figure 6 に示す。

アセトアニリドを用いて、TFA 化¹⁹F NMR の定量性を評価した。アセトアニリド中のアミド基含有量 (7.40mmolNH/g) と、TFA 化アセトアニリドを¹⁹F NMR 測定して得られたアミド基含有量 (7.43mmolNH/g) の比は、1.004 であったため、この方法でアミド基を定量できると考えられた。

TFA 化した3l の¹⁹F NMR スペクトルを Figure 7 に示す。

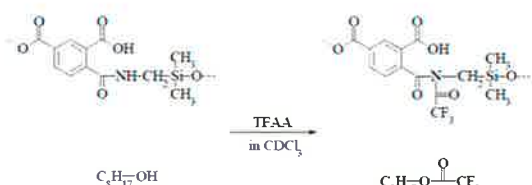


Figure 6. Chemical structures of polyester imides 3l and octylalcohol derivatized by trifluoroacetic acid.

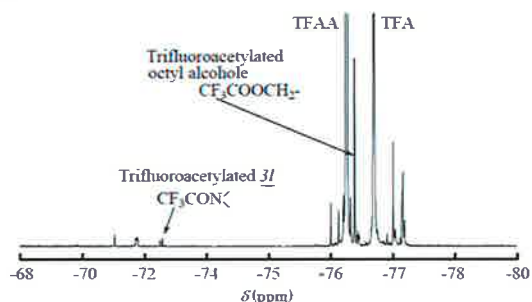


Figure 7. ¹⁹F NMR spectrum of polyester imides 3l whose residual amide groups were derivatized by trifluoroacetic acid in chloroform-d.

イミド化率は、 $\text{Imidization ratio(\%)} = 100 - \frac{100 \times M_S \times A_S \times W_{\text{OCT}}}{2 \times M_{\text{OCT}} \times A_{\text{OCT}} \times W_S}$ (2), より求められる。ここで、

M_S はポリイミドの繰り返し単位の式量, M_{OCT} は n-オクチルアルコールの分子量, A_S と A_{OCT} はアミド基および n-オクチルアルコールの水酸基に結合した TFA 基の積分値, W_S と W_{OCT} はそれぞれの重量である。(2)式より、3l のイミド化率は、98.5%と定量できた。また、ポリイミドのアミド基の TFA 化に必要な時間は、常温で1日程度であった。

本研究にポリエステルイミドは、工業的に採用された世界最初の報告⁵⁾であり、本年度ノーベル物理学賞の一端に貢献⁶⁾した。熱可塑性を示したポリエステルイミドの良好な熱融着性を工業的に応用出来ることを示した初めての報告であり、さらに、学術的⁷⁾にも認められている。

参考文献

- 1) 曾我部・宮内・菊池・辻・井田・古谷, 高分子論文集, 70(11), 647-654(2013), 2a) Loncrini D. F., J. Polym. Sci., Part A-1, 4, 1531(1966), 2b) 栗田恵輔, 高分子加工, 43(2), 395(1994), 3) Hiroyuki Furutani, Junya Ida, Koichiro Tanaka, and Hirosaku Nagano, *High Performance Polymers*, 12, 461(2000), 4) 特開平7-48555, 5) LHC Project Document No.LHC-VCX-AP-0001(2002), 6) 日本証券新聞, 20131015夕刊, 7) Fessia, P., Kummer, H., Kuribayashi, H., Tommasini, D., and Van de Velde, F., *IEEE Transactions Applied Sup.*, 16(2), 1782(2006)

Characteristics of Polyesterimides Consisting of 2,2-Bis(4-Hydroxyphenyl)Propane-Dibenzoate-3,3',4,4'-Tetra carboxylic Acid Anhydride (ESDA) and Various Diamines

Hiroyuki Furutani, R&D Planning & Administration Division, Kaneka Corporation.
050-3133-6787, Hiroyuki_Furutani@kn.kaneka.co.jp