

イソソルビドからの新規なテトラカルボン酸二無水物の合成と ポリイミド合成への応用

神奈川工大工 ○江部 郁仁、三枝 康男

【要旨】

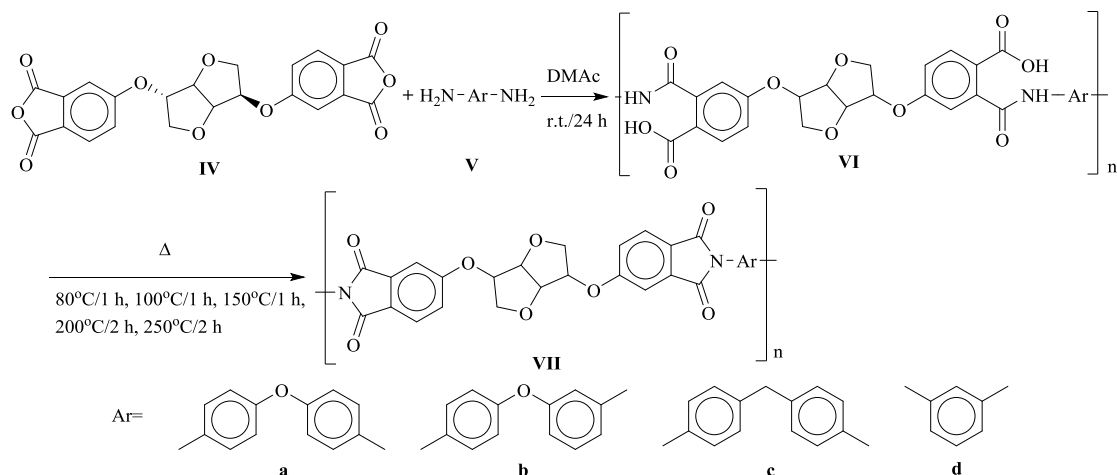
グルコースより誘導されるイソソルビドから、3段階の反応によって新規なテトラカルボン酸二無水物を合成した。中間体を含めたこれらの構造は IR と $^1\text{H NMR}$ によって決定した。続いて DMAc 中で4種類のジアミンと重付加反応を行い、生成したポリアミド溶液をキャストし、加熱イミド化してポリイミドフィルムへ転化した。ポリマーのガラス転移温度は 218-239°C、窒素下での5%重量減少温度は 425-446°C で、高い熱安定性を示した。これらの多くは熱したフェノール類や非プロトン性極性溶媒に溶解して安定な溶液を作り、その溶液から透明で柔軟なフィルムを形成した。代表的なポリイミドフィルムは 450 nm で高い透過率を示すなど、芳香族ポリイミドとは異なる性質を有していた。

【緒言】

将来的な石油資源の枯渇や循環型社会の構築を見据えて、バイオマスからポリマー原料に誘導してこれを利用するバイオリファイナリーが注目を集めている。¹⁾ ポリ(L-乳酸)やバイオマスポリエチレンをはじめとして多くのバイオベースポリマーがこの技術によって開発されている。²⁾ しかし、ポリ(L-乳酸)のガラス転移温度 (T_g) が 57°C であることからわかるように、多くのバイオベースポリマーは耐熱性が低く、用途が限定される。熱的性質に優れたバイオベースポリマーが開発されれば、より広い分野への応用が可能となる。

バイオマスから誘導される基幹化学物質の一つに、D-グルコースを還元して得られる D-ソルビトールの酸触媒を用いた脱水エーテル化反応により合成されるイソソルビド³⁾ (**I**) がある。イソソルビドはグリコールであることから、2つの水酸基を利用した反応により様々な官能基を持った高分子材料へさらにデザインすることが可能であり、また複素環構造を有することから耐熱性をもつ。イソソルビドを原料としたポリアミド、⁴⁾ ポリエステル⁵⁾ やポリカーボネート⁶⁾ がこれまでに報告され、その一部は既に上市されるに至っている。このポリカーボネートの T_g は 173°C であり、ビスフェノール A ポリカーボネートよりも 20K 以上高い値をもつ。

そのジヒドロフラン環と嵩高い構造であることに着目し、イソソルビドを原料としたポリイミドを合成すれば、芳香族ポリイミドの最大の特徴である極めて高い耐熱性を低下させることは避けられないが、ポリイミドの欠点とされる溶媒への難溶性や着色の問題を改善することに期待がもてる。本研究では、イソソルビド **I** から3段階で新規な酸二無水物 (**IV**) へ誘導し、これと各種ジアミン (**Va-d**) との重縮合により一連のポリイミド (**VIIa-d**) を合成して、それらの性質を評価した (Scheme 1)。



Scheme 1 Synthesis of polyimides VIIa-d.

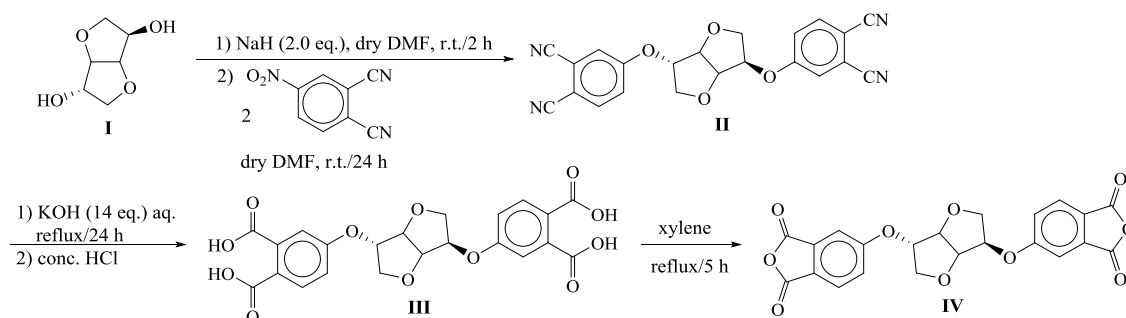
【実験】

酸二無水物 IV の合成： イソソルビド **I** を水素化ナトリウムと DMF 中、室温で 2 時間、窒素下で反応させてナトリウム化した後、4-ニトロフタロニトリルの DMF 溶液を滴下して加えた。室温で 24 時間攪拌後、水への再沈殿、アセトニトリル/水からの再結晶を経てテトラシアノ化合物 (**II**) を得た。これを水酸化カリウム水溶液中で 24 時間還流することにより加水分解を行い、過剰量の塩酸を加えてテトラカルボン酸 (**III**) を酸析させた。酸二無水物 **IV** への脱水は、キシレン中で 5 時間還流することによって行った。

ポリイミド VIIa-d の合成： ジアミンには 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル **Va**、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル **Vb**、4,4'-ジアミノジフェニルメタン **Vc** と *m*-フェニレンジアミン **Vd** を用いた。酸二無水物 **IV** とジアミン **V** を DMAc 中、室温で 24 時間かき混ぜてポリアミド酸 (**VI**) の溶液を調製した。これをガラス板にキャストし、80、100、150°C で各 1 時間、200 と 250°C で各 2 時間加熱してポリイミド **VII** のフィルムを得た。

【結果と考察】

酸二無水物 **IV** の合成経路を Scheme 2 に示す。



Scheme 2 Synthesis of dianhydride IV.

イソソルビド **I** と 4-ニトロフタロニトリルの反応により、テトラシアノ化物 **II** は 76% の収率で得られた：IR (ATR): 2228 cm^{-1} (CN); ^1H NMR (CDCl_3): δ 7.9 (*dd*, 2H), 7.4 (*dd*, 2H), 7.2 (*s*, 2H), 5.1 (*t*, 1H), 4.9 (*m*, 2H), 4.6 (*d*, 1H), 4.2 (*dd*, 1H), 4.0 ppm (*m*, 3H)。これをアルカリ加水

分解して得られたテトラカルボン酸 **III** を粗結晶のままキシレン中で還流して酸二無水物 **IV** へ変換した。収率は2段階で36%であった：IR (ATR) 1845, 1722 cm^{-1} (C=O)。この ^1H NMR スペクトルをその帰属とともに Fig. 1 に示す。

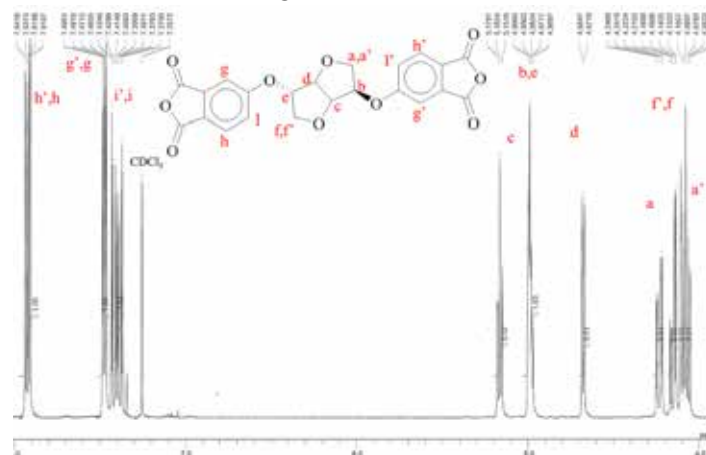


Fig. 1 ^1H NMR spectrum of dianhydride **IV**.

H_d は本来 triplet で観測されるはずである。しかし、ここでは doublet で検出されている。これはイソソルビドの2つのヒドロフラン環が互いに向き合った配置をとることから H_e - H_d 二面角が 90° 近くになり、 $J_{\text{He-Hd}}$ が 0 に近づくためである。イソソルビド骨格の配座がヒドロフラン環が互いに向き合った嵩高い V 字構造であることが知られている。

ポリアミド酸の還元粘度は 0.42-0.62 dL/g であった (Table 1)。これより得られたポリイミドフィルムはいずれも透明、柔軟で、 180° に折り曲げ可能であった。ポリイミド **VIIa-c** は、DMF、NMP などアミド系非プロトン性極性溶媒や *m*-クレゾール、*o*-クロロフェノールなどフェノール系溶媒に加熱することで溶解した。一旦溶解すると、これを室温に戻してもポリマーは析出することなく、安定な溶液を形成した。これに対して、*m*-フェニレ

Table 1 Reduced viscosity and thermal properties of polyimides **VIIa-d**

Polymer	$\eta_{\text{red}}^{\text{a)}$ (dL/g)	$T_g^{\text{b)}$ ($^\circ\text{C}$)	$\text{DT}_5^{\text{c)}$ ($^\circ\text{C}$)	$\text{DT}_{10}^{\text{d)}$ ($^\circ\text{C}$)	$\text{RW}_{500}^{\text{e)}$ (%)
VIIa	0.56	237	446	456	56
VIIb	0.62	218	444	457	62
VIIc	0.46	226	425	440	63
VII d	0.42	239	429	441	57

^{a)} Reduced viscosity of polyamic acids was measured at a concentration of 0.5 g/dL in NMP at 30°C .

^{b)} Glass transition temperature was measured by DSC at a rate of 5K/min under nitrogen.

^{c)} A 5% weight-loss temperature was determined by TG at a rate of 10K/min under nitrogen.

^{d)} A 10% weight-loss temperature.

^{e)} Residual weight at 500°C .

ンジアミンから得られたポリイミド **VIIId** は、加熱をしても試験したどの溶媒にも溶解しなかった。ポリマーの熱分析の結果を Table1 に示す。ポリイミドの T_g は 218-239 °C、窒素下での 5%重量減少温度は 425-446 °C であった。芳香族ポリイミドの高い値と比べればかなり低いものの、その構造に相応の耐熱性を有していた。ポリイミドフィルムの透過 UV-vis. スペクトルを Fig. 2 に示す。両ジアミノジフェニルエーテルから得られたポリイミド **VIIa**、**VIIb** は 370 nm より短い波長をカットオフする一方、450 nm で 68 %以上の高い透過率を有していた。このように、イソソルビドから誘導されたポリイミドは芳香族ポリイミドにない特徴を有している。これはイソソルビドの基本骨格である嵩高く剛直なジヒドロフラン環構造をポリマー主鎖に導入したことによる。

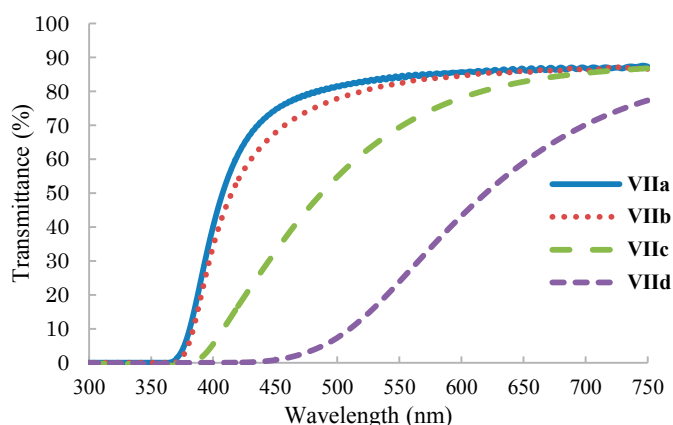


Fig. 2 UV-vis. spectra of polyimide **VIIa-d** films.

【結論】

グルコースより誘導されるイソソルビドを用いて、ポリイミドの原料となる新規な酸二無水物を 3 段階の反応で合成した。4 種類の芳香族ジアミンとの重付加反応により、フィルム形成能を有するポリアミド酸を得た。これを加熱イミド化することによってポリイミドフィルムへ変換した。イソソルビドの基本骨格である嵩高く剛直なジヒドロフラン環構造をポリマーの主鎖に導入したことで、これらのポリイミドには中程度の耐熱性、フェノール類や非プロトン性極性溶媒への可溶性、芳香族ポリイミドとは異なる光学特性を発現することができた。

【参考文献】

- 1) 日本バイオプラスチック協会編, バイオプラスチック材料のすべて, 日刊工業新聞社 (2008).
- 2) 大島一史監修, バイオプラスチック技術の最新動向, シーエムシー出版 (2014).
- 3) J. Zhang, J.-B. Li, S.-B. Wu, and Y. Liu., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 11799 (2013).
- 4) A. A. Caouthar, A. Loupy, M. Bortolussi, J.-C. Blais, L. Dubreucq, and A. Meddour., *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **43**, 6480 (2005).
- 5) R. Storbeckand and M. Ballauff, *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 1199 (1996).
- 6) 三菱化学株式会社, 特開 2013-84584 .