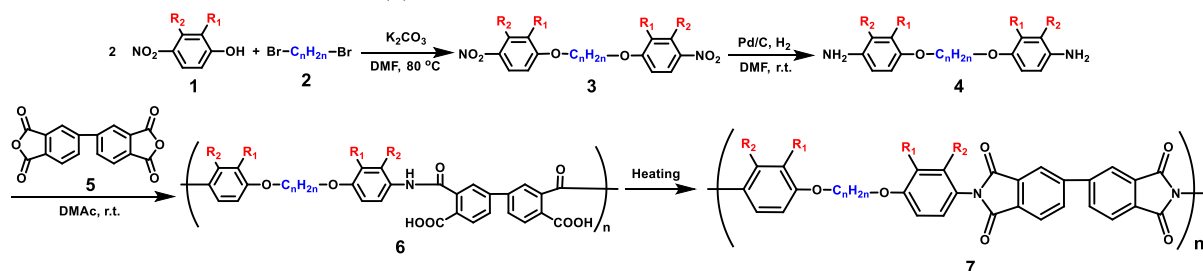


## 長鎖アルキレンおよび置換フェニレンスペーサーを有する 半芳香族ポリイミドの合成と熱特性

山形大工<sup>1</sup>・東工大物質理工<sup>2</sup>・山形大院有機<sup>3</sup> ○下田昂<sup>1</sup>・石毛亮平<sup>2</sup>・安藤慎治<sup>2</sup>・東原知哉<sup>3</sup>

【緒言】ポリイミドは優れた熱的、機械的、化学的性質を持ち、高耐熱・絶縁材料として広く利用されている。しかし、ポリイミドはその高い熱相転移温度により、一般に加工性に乏しい。本研究では、ポリイミドの相転移温度を下げるため、主鎖に長鎖アルキレンおよび置換フェニレンスペーサーを導入した半芳香族ポリイミドを系統的に合成し、アルキル鎖長、フェニル置換基、および置換位置が熱特性に及ぼす影響について調査した。

【結果と考察】Scheme 1 に従い、目的の半芳香族ポリイミド(7)の合成を行った。4-ニトロフェノール誘導体(1)とジブロモアルカン(2)を出発原料とし、Williamson エーテル合成と Pd/C による接触水素化により、ジアミン化合物(4)を得た。次に、4 と等モルの 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(5)との重付加によりポリアミド酸(6)を得、続く脱水閉環縮合により 7 を合成した。



Scheme 1. Synthesis of semi-aromatic polyimides with long alkylene and substituted phenylene spacers

7 の TGA 及び DSC 測定により得られた熱特性の結果を Table 1 に示す。アルキル鎖長に関わらず、5% 質量減少温度( $T_{d5}$ )は 450 °C 程度と高い耐熱性を示した。また、アルキルスペーサーの炭素数  $n=4$  (7a) では、 $T_g$  以外の相転移温度が測定領域で全く観察されないことが分かった。一方、 $n=8$  (7e), 10 (7g), 12 (7h) では、昇温過程において、 $T_g$  以外に融点または結晶-液晶相転移温度に相当する吸熱ピーク、降温過程において、結晶化または液晶-結晶相転移温度に相当する発熱ピークが観測された。鎖長が長くなると、いずれの相転移温度も低下する傾向が見られた。しかし  $n=9$  (7f) では、 $n=8, 10$  とアルキル鎖長にあまり差がないにも関わらず、 $T_g$  以外に相転移温度が全く観察されないことより、偶奇効果の存在が示唆される。さらに、フェニル置換基および置換位置による効果を検証した。 $n=8$  の無置換フェニル体(7b)の場合、昇温過程で  $T_g$  以外に相転移温度が観察されないものの、 $n=8$  のフッ素 (7d) またはメチル置換体(7c, 7e)では、292-360°C に明確な吸熱ピークが確認された。また、同じメチル置換基でも  $R_1$  位(7c)よりも  $R_2$  位(7e)の方が、降温過程での相転移温度が 64°C も低下しており、置換位置の分子間相互作用へ及ぼす影響が著しいことが分かった。

Table 1. Thermal properties of semi-aromatic polyimides

| PI | $R_1$ | $R_2$ | $n$ | $\eta_{inh}$ (dL/g) | $T_{d5}$ (°C) | 2 <sup>nd</sup> Heating |            |            | 1 <sup>st</sup> Cooling |
|----|-------|-------|-----|---------------------|---------------|-------------------------|------------|------------|-------------------------|
|    |       |       |     |                     |               | $T_g$ (°C)              | $T_c$ (°C) | $T_m$ (°C) | $T_c$ (°C)              |
| 7a | H     | Me    | 4   | 1.18                | 452           | N/D                     | N/D        | N/D        | N/D                     |
| 7b | H     | H     | 8   | 0.897               | 454           | 145                     | N/D        | N/D        | 312                     |
| 7c | Me    | H     | 8   | 0.875               | 441           | N/D                     | N/D        | 309        | 310                     |
| 7d | H     | F     | 8   | 1.13                | 445           | 153                     | N/D        | 360        | 352                     |
| 7e | H     | Me    | 8   | 1.72                | 452           | 161                     | 229        | 292        | 246                     |
| 7f | H     | Me    | 9   | 1.29                | 450           | 151                     | N/D        | N/D        | N/D                     |
| 7g | H     | Me    | 10  | 1.72                | 452           | 142                     | N/D        | 257        | 239                     |
| 7h | H     | Me    | 12  | 1.71                | 452           | 131                     | N/D        | 251, 264   | 230                     |

【結論】スペーサーとして主鎖に長鎖アルキル基および置換フェニル基を含むポリイミドを系統的に合成し、それらの熱特性を評価した結果、熱特性はアルキル鎖長、フェニル置換基および置換位置により大きく変化することが明らかとなった。

### Synthesis and thermal properties of semi-aromatic polyimides with long alkylene and substituted phenylene spacers

Akira SHIMODA<sup>1</sup>, Ryohei ISHIGE<sup>2</sup>, Shinji ANDO<sup>2</sup> and Tomoya HIGASHIHARA<sup>3</sup> (<sup>1</sup>Faculty of Engineering, Yamagata University, 4-3-16 Jonan, Yonezawa, Yamagata, Japan <sup>2</sup>Graduate School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8522, Japan <sup>3</sup>Graduate School of Organic Materials Science, Yamagata University, 4-3-16 Jonan, Yonezawa, Yamagata 992-8510, Japan)

<sup>3</sup>Tel: +81-2-3826-3845, Fax: +81-2-3826-3845, E-mail: thigashihara@yz.yamagata-u.ac.jp