

可溶性多脂環構造ポリイミド

東京工芸大工学部
松本利彦・黒崎壽一*

要旨

Diels-Alder 反応、Pd 触媒メトキシカルボニル化反応、エステル交換反応、脱水閉環反応など一連の反応を用いてそれぞれ、Bicyclo[2.2.2]oct-7-ene 環、Bicyclo[2.2.1]heptane 環および (4*arH*,8*acH*)-Decahydro-1*t*,4*t*:5*c*,8*c*-dimethanonaphthalene 環を有する多脂環構造のテトラカルボン酸二無水物を合成し、これらと各種芳香族ジアミンとから有機溶媒に可溶性種々のポリイミドを得た。得られたポリイミドは高分子量でフレキシブルなフィルムを形成し、優れた熱的および機械的性質を示すことが判明した。

緒言

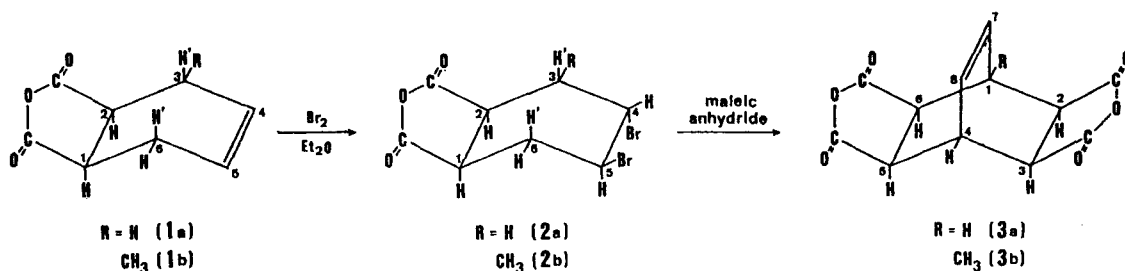
われわれは、ポリイミドの持つ優れた耐熱性を犠牲にすることなく、それに溶媒可溶性および良好な機械的性質を賦与することを目的として、新規合成した各種の多脂環構造のテトラカルボン酸二無水物と種々の芳香族ジアミンとからポリイミドを合成し、それらが優れた諸特性を示すことを明らかにしてきた。今回、これらのテトラカルボン酸二無水物やポリイミドの合成法および得られたポリイミドの性質について議論する。

実験および結果

1) Bicyclo[2.2.2]oct-7-ene-2*exo*,3*exo*,5*exo*,6*exo*-tetracarboxylic 2,3:5,6-Dianhydrides (3*a*,3*b*) の合成

3*a* および 3*b* の合成経路を Scheme I に示した。無水マレイン酸と 1,4-ブタジエンの Diels-Alder 付加体である市販の 1*a* に臭素を付加させて 2*a* を得、2*a* と無水マレイン酸とから one-pot で目的とする 3*a* を高収率で合成した。一方、3*b* は、1*b* の異性体である市販の (1*S*,2*R*,3*R*) ラセミ体を塩基触媒で異性化させた 1*b* を出発原料として用い、同様の反応によって合成した。

Scheme I

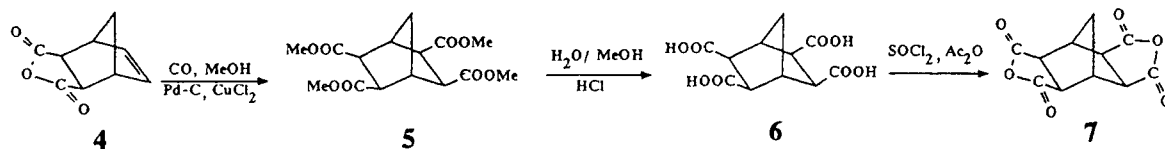


2) Bicyclo[2.2.1]heptane-2*exo*,3*exo*,5*exo*,6*exo*-tetracarboxylic 2,3:5,6-Dianhydride (7) の合成

7 の合成経路を Scheme II に示した。無水マレイン酸とシクロペンタジエンの Diels-Alder 付加体である市販の *endo* 体を熱力学的に安定な *exo* 体 (4) に異性化させた後、Pd 触媒ジメトキシカルボニル化することによって 5 を合成し、5 を酸触媒加水分解によってテトラカルボン酸 6 を得、これを塩化チオニルと無水酢酸を用いて高

収率で7を合成した。

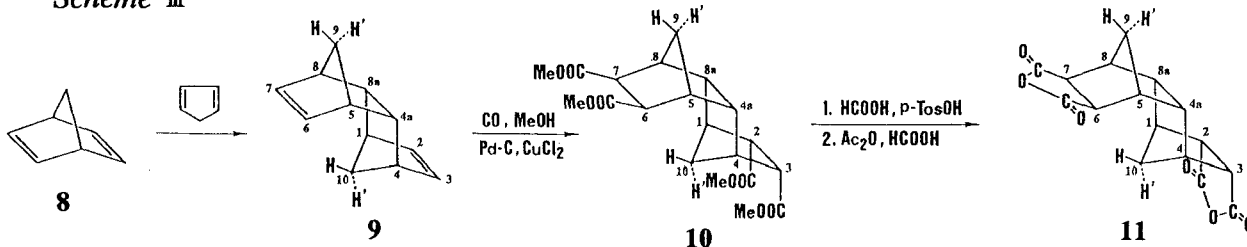
Scheme II



3) (4*arH*,8*acH*)-Decahydro-1*t*,4*t*:5*c*,8*c*-dimethanonaphthalene-2*t*,3*t*,6*c*,7*c*-tetracarboxylic 2,3:6,7-Dianhydride (11) の合成

11の合成経路をScheme IIIに示した。ノルボルナジエン8とシクロペンタジエンのDiels-Alder付加体9をPd触媒テトラメトキシカルボニル化させることによって10を合成し、エステル交換でテトラカルボン酸に換え、これを単離することなく、ギ酸と無水酢酸を用いて脱水閉環させて目的とする11を合成した。

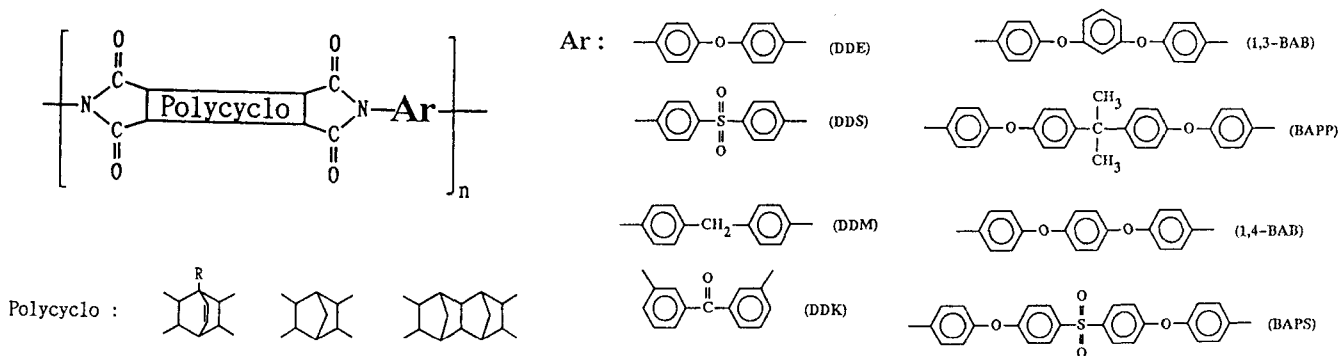
Scheme III



4) ポリマー合成

上記の各種多脂環構造テトラカルボン酸二無水物と種々の芳香族ジアミンをピリジン存在下、DMAcあるいはNMP溶媒中、室温で2日間重合させて粘ちょうなポリアミック酸を得た。これをガラス板上にキャストし、窒素雰囲気下、オーブン中で加熱脱水閉環させて目的とするポリイミドフィルムを作製した。合成した各種ポリイミドの構造をScheme IVに示した。

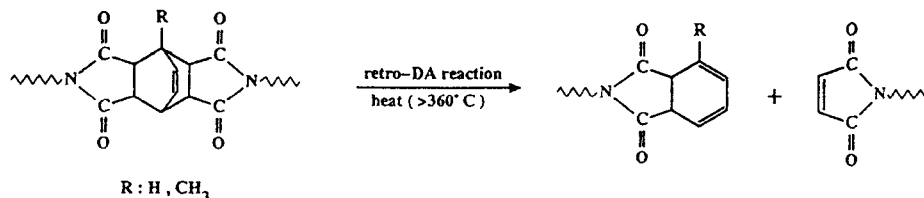
Scheme IV



5) ポリマーの性質

- 分子量およびフィルム形成性 GPCで評価したポリイミドの分子量およびフィルム形成性をTable Iに示した。
- 溶解性 7および11から得られたポリイミドフィルムの溶解性をTable IIにまとめた。3a,3bから得られたポリイミドフィルムもほぼ同様の溶解性を示した。
- 熱的性質 TGAおよびTMAで評価した5%重量減少温度 (T_5) およびガラス転

移温度 (T_g) を Table I に示した。3a,3b から得られたポリイミドは 360 °C 付近から急激な重量減少を示し、窒素下においても炭素含有量以下の残存量になる。これは、モデル化合物の熱分解 GC-MAS の分析結果から下のような逆 Diels-Alder 反応による主鎖の切断によることがわかった。



d) 機械的性質 7 および 11 から得られたポリイミドフィルムについて、TMA を用いて室温で測定した初期弾性率、引張強度および破断伸びを Table III にまとめた。

Table I Molecular Weights, Film Qualities, and Thermal Properties of Polyimides

| Dianhydride | Diamine | $\bar{M}_n \times 10^{-4}$ | Film Quality | T_5 (°C) | | T_g (°C) |
|-------------|---------|----------------------------|--------------|------------|-------------------|------------|
| | | | | in air | in N ₂ | |
| 3a | DDE | 1.9 | flexible | 330 | 415 | - |
| 3a | DDM | 1.6 | flexible | 385 | 410 | - |
| 3a | DDK | 2.3 | brittle | 350 | 365 | - |
| 3a | DDS | 1.7 | brittle | 385 | 365 | - |
| 3b | DDE | 4.1 | flexible | 400 | 395 | - |
| 3b | DDM | 3.9 | flexible | 335 | 410 | - |
| 3b | DDK | 2.7 | brittle | 350 | 365 | - |
| 3b | DDS | 4.6 | brittle | 338 | 372 | - |
| 7 | DDE | 13.1 | flexible | 438 | 475 | 292 |
| 7 | DDM | 9.8 | flexible | 415 | 463 | 200 |
| 7 | DDS | 3.2 | brittle | 412 | 463 | 178 |
| 7 | 1,4-BAB | 9.5 | flexible | 423 | 463 | - |
| 7 | 1,3-BAB | 5.4 | flexible | 426 | 479 | 210 |
| 7 | BAPS | 2.3 | brittle | 455 | 485 | - |
| 7 | BAPP | 9.6 | flexible | 440 | 478 | 252 |
| 7 | DDK | 3.3 | flexible | 396 | 420 | 261 |
| 11 | DDE | 4.6 | flexible | 470 | 521 | 404 |
| 11 | DDM | 3.4 | flexible | 466 | 501 | 301 |
| 11 | DDS | 1.1 | brittle | 442 | 462 | 201 |
| 11 | BAPP | 5.8 | flexible | 441 | 462 | 295 |
| 11 | 1,3-BAB | 2.3 | flexible | 452 | 484 | 256 |
| 11 | DDK | 1.5 | flexible | 439 | 476 | 261 |

GPC; 0.05M DMF solution of LiBr, polystyrene standards. TGA; 5 °C /min.
TMA; penetration method (0.125 MPa).

Table II Solubility of Polyimide Films

| Solvent | 7 + DDE | 11 + DDE |
|-------------------------------------|---------|----------|
| <i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidone | ++ | ++ |
| <i>N,N</i> -Dimethylformamide | ++ | ++ |
| <i>N,N</i> -Dimethylacetamide | ++ | ++ |
| conc H ₂ SO ₄ | ++ | ++ |
| Pyridine | + | ++ |
| Chloroform | - | ++ |
| <i>m</i> -Cresol | + | ++ |
| 1,3-Dimethyl-2-imidazolinone | + | + |
| Dioxane | - | + |
| Dimethylsulfoxide | + | + |
| Acetonitrile | - | - |
| Ethanol | - | - |
| Ethyl Acetate | - | - |
| Tetrachloromethane | - | - |
| Benzene | - | - |
| Hexane | - | - |
| Acetone | - | - |

++, soluble at r.t.; +, soluble on heating; -, insoluble even on heating.

Table III Mechanical Properties of Polyimide Films

| Polyimide | Modulus (GPa) | Strength (MPa) | Elongation (%) |
|-----------|---------------|----------------|----------------|
| 7 + DDE | 1.25 | 145 | 15 |
| 7 + DDM | 1.67 | 91 | 12 |
| 7 + BAPP | 1.09 | 96 | 9 |
| 11 + DDE | 2.30 | 112 | 30 |
| 11 + DDM | 1.71 | 91 | 19 |
| 11 + BAPP | 1.77 | 99 | 35 |

TMA; a drawing rate of 100%/min, at r.t.