

2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ビフェニル二無水物と芳香族ジアミンからの芳香族ポリイミドの合成とその性質

東京工業大学 工学部

劉貴生・丸山正希*・柿本雅明・今井淑夫

要旨

剛直な折れ曲がり構造である2, 2'-ビフェニル骨格を主鎖に持つ新規な芳香族ポリイミドを2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ビフェニル二無水物と種々の芳香族ジアミンより2段階法により合成した。得られたポリイミドは固有粘度が濃硫酸中で0.14~0.66 dL/gであった。得られたポリイミドの多くはNMP、DMAc、DMF、ピリジン等の有機溶媒に溶解することがわかった。これらのポリマーはガラス転移温度が205~242℃であり、分解開始温度が窒素中で415℃~435℃の耐熱性高分子であることを明らかにした。

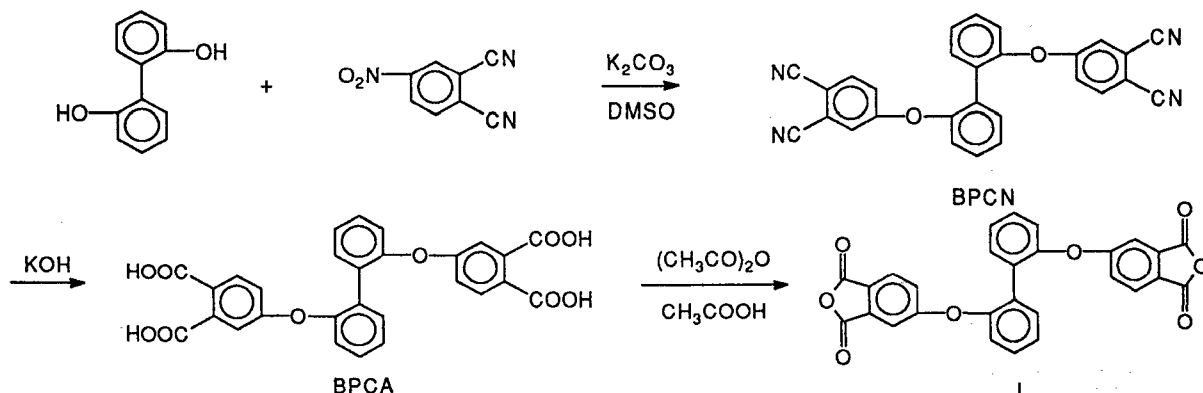
緒言

我々は以前から剛直な折れ曲がり構造である2, 2'-ビフェニル骨格を主鎖に導入したポリマーを合成しその性質について検討してきた。我々はすでに2, 2'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニルと種々のテトラカルボン酸二無水物より得られた芳香族ポリイミドが溶解性と耐熱性を併せ持つ高分子であることを明らかにしてきた。¹⁾本研究では標記の酸二無水物と種々の芳香族ジアミンより芳香族ポリイミドを合成し、その性質を先に報告した異性体構造のポリイミドと比較検討した。

実験

モノマーの合成

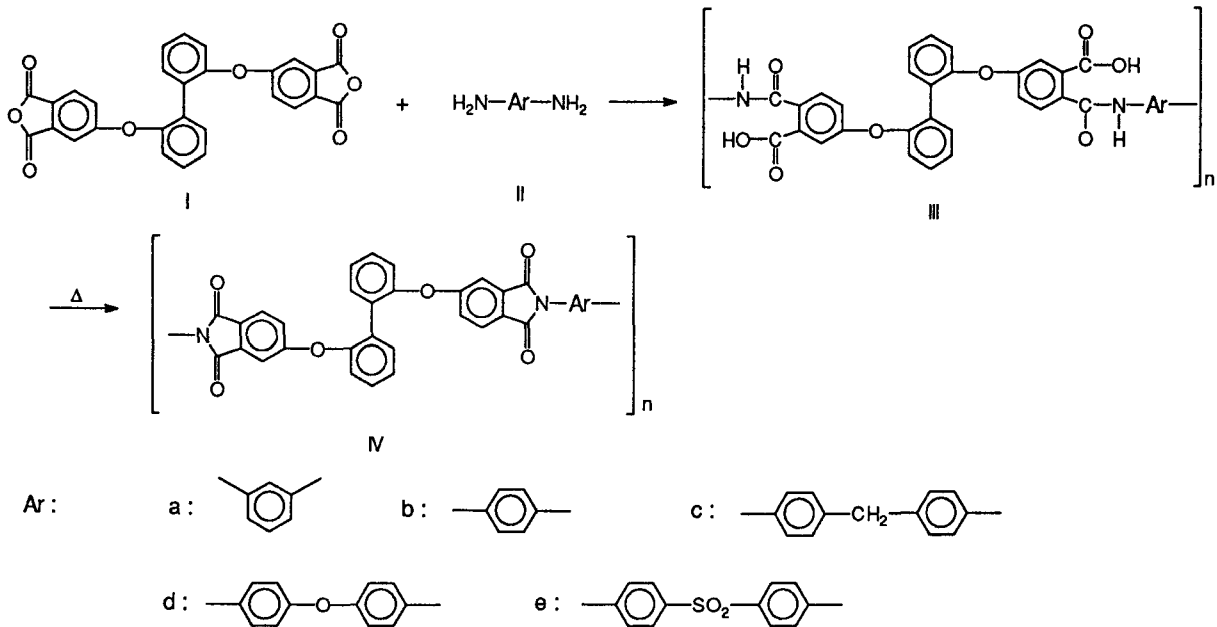
標記の酸二無水物は三段階で合成される。まず、2, 2'-ビフェノールを4-ニトロフタロニトリルと反応させ、2, 2'-ビス(3, 4-ジシアノフェノキシ)ビフェニルを合成する。これをアルカリ加水分解させた後、酢酸中で無水酢酸によって閉環を行った。(図式1)



Scheme 1

ポリマーの合成

ポリイミドは溶液中の開環重付加とそれに続く加熱閉環の2段階法により合成した。標記の酸二無水物と芳香族ジアミンをDMA c 中で室温で窒素気流下6時間反応させポリアミド酸を得、100℃、200℃、300℃で各1時間加熱閉環させることによりポリイミドを得た。(図式2)



Scheme II

Table 1 Synthesis of Polyimides

結果と考察

重合結果を表1に示した。得られたポリアミド酸は固有粘度が0.10~0.57 dL/gであり、加熱閉環した後のポリイミドは固有粘度が0.14~0.66 dL/gであった。得られたポリイミドの溶解性を表2に示した。IVbを除くポリイミドはNMP、DMAc、DMFに対して溶解性を示した。これは剛直

Diamine	Polyamic Acid		Polyimide				
	Code	η_{inh}^a (dL/g)	Code	η_{inh}^b (dL/g)	Elemental analysis		
					C	H	N
IIa	IIIa	0.33	IVa	0.21	73.90 (74.18)	3.12 (3.30)	4.87 (5.09)
IIb	IIIb	0.57	IVb	0.66	73.95 (74.18)	3.14 (3.30)	4.98 (5.09)
IIc	IIIc	0.41	IVc	0.54	75.09 (76.87)	3.63 (3.78)	4.37 (4.37)
II d	III d	0.57	IV d	0.47	74.23 (74.76)	3.33 (3.45)	4.41 (4.36)
II e	III e	0.10	IV e	0.14	68.04 (69.56)	2.97 (3.21)	4.13 (4.06)

a) Measured at a concentration of 0.5g/dL in DMAc at 30°C.

b) Measured at a concentration of 0.5g/dL in concentrated sulfuric acid at 30°C.

c) Data in parentheses are calculated values.

な折れ曲がり構造である2, 2'-ビフェニル骨格を導入した効果によるものと考えられる。広角X線の測定結果を図1に示す。ポリイミドIVbは特異的に鋭いピークが観察され、結晶性ポリマーであることがわかった。その他の4種類については非晶性のポリマーであることが明らかになった。熱的性質を表3に示した。得られ

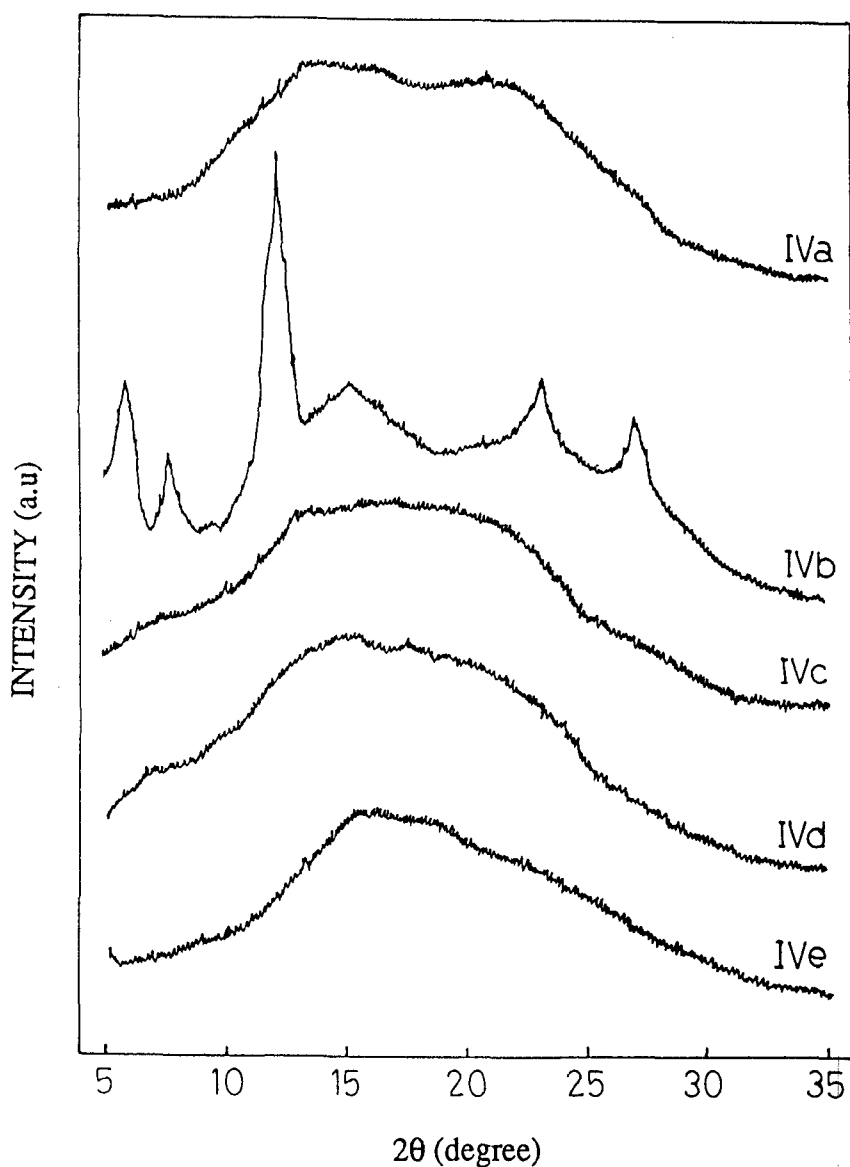


Fig. 1 X-ray diffraction diagrams of polyimide IV.

たポリイミドはガラス転移温度が205℃～242℃であった。また、IVbはガラス転移はDSCによっては観察されず、390℃付近にブロードな融解と思われる吸熱ピークが観察された。この事からもIVbに結晶性があることがわかる。これらのポリイミドは窒素中では415℃まで安

Table 2 Solubility of Polyimides

Solvent	Polymer				
	IVa	IVb	IVc	IVd	IVe
NMP	++	-	++	++	++
DMAc	±	-	++	±	++
DMF	±	-	++	±	++
DMSO	-	-	-	-	-
m-Cresol	±	-	-	-	-
Pyridine	++	-	-	±	±

a) (++) soluble at room temperature, (±) partly soluble, and (-) insoluble.

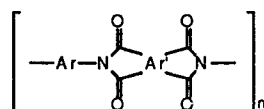
定であり、10%重量減少温度も495℃以上であった。今回新たに合成したポリマーと以前に報告した2, 2'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニルからのポリイミドと比較した結果を表4に示した。これらのポリマーは構造異性の関係にあるが、溶解性、耐熱性共に大きな違いは観察されなかった。

Table 3 Thermal Properties of Polyimides

Polymer	T _g ^{a)} (°C)	T _d ^{b)} (°C)		T ₁₀ ^{b)} (°C)	
		in air	in N ₂	in air	in N ₂
IVa	205	415	420	495	520
IVb	—(390) ^{c)}	425	425	520	520
IVc	213	415	415	500	505
IVd	206	425	435	545	530
IVe	242	435	435	535	555

a) Determined by DSC at a heating rate of 10°C/min in nitrogen.
 b) Determined by TG at a heating rate of 10°C/min.
 c) Polymer melting temperature.

Table 4 Properties of isomeric polyimides



Ar	Ar'	Solubility ^{a)}			T _g (°C)	T ₁₀ ^{b)} (°C)
		H ₂ SO ₄	NMP	DMAc		
		-	-	-	-	545
		++	++	++	200	530
		++	++	++	235	510
		++	-	-	-	520
		++	++	±	213	500
		++	++	++	242	535

a) ++: soluble, ±: partly soluble, and -: insoluble.
 b) T₁₀: 10%weight loss temperature in air.

まとめ

今回、剛直な折れ曲がり構造である2, 2'-ビフェニル骨格を導入した2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ビフェニル二無水物を新たに合成した。この酸二無水物を用いて合成されたポリイミドはNMP、DMAc等の有機溶媒に対して溶解性を示すことがわかった。また、ガラス転移温度は205℃以上であり、成形性の優れたポリイミドが得られた。

1) G. S. Liou, M. Maruyama, M. Kakimoto, and Y. Imai, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 31, 3273 (1993)