

ピロメリト酸と脂肪族ジアミンからの塩モノマーを用いたポリイミドの高圧合成

東京工業大学 工学部

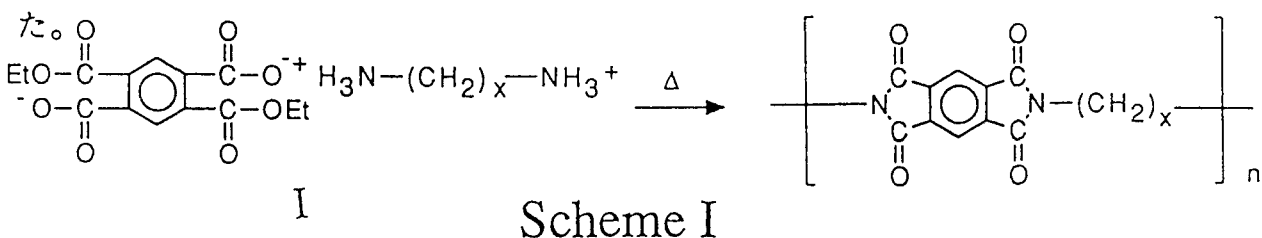
今井淑夫・井上達雄*・柿本雅明

要旨

ピロメリト酸と脂肪族ジアミンからの塩モノマーを用いてポリイミドの高圧合成を試み、前回のピロメリト酸ジエチルと脂肪族ジアミンからなる塩モノマーを用いて得られたポリイミドと、融点、固有粘度、X線回折による結晶性の結果の比較検討を行った。その結果、得られたポリイミドはほぼ同じ性質であることが分かった。

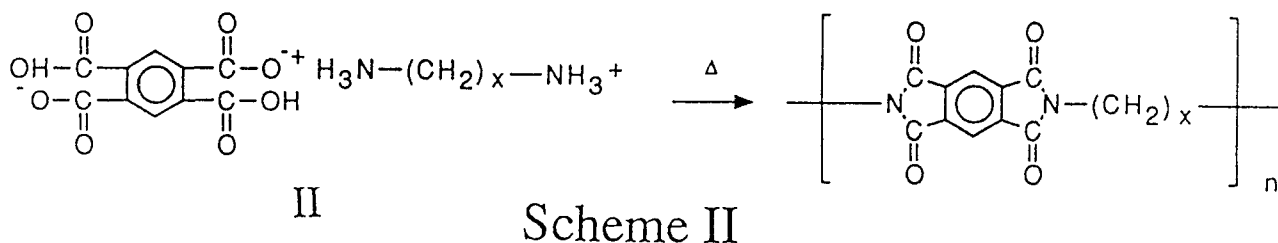
緒言

先に我々は、ピロメリト酸からのジエチルエステルジカルボン酸と脂肪族ジアミンからなる塩モノマー I を高圧下に熱重合させると、容易に高分子量のポリイミドが得られることを明らかにした (式 1) 1)。しかし、この方法ではジエステルジカルボン酸を合成するのに手間がかかる。そこで今回は、一段階で合成できるピロメリト酸からの塩モノマー II を用いてポリイミドの高圧合成を試み、前回の結果との比較検討を行っ



実験方法

脂肪族ジアミンとピロメリト酸をエタノール中で混合し、析出した白色沈澱をろ別乾燥することにより、塩モノマー II を得た。この塩モノマーを 200 MPa 前後の圧力下で 320℃ に加熱することにより、ポリイミドを合成した (式 2)。



結果と考察

表 1 に塩モノマー I、II より合成されたポリイミドの固有粘度を示す。これによると、どちらの方法を用いても高圧下で容易に熱重合し、高分子量のポリイミドを生成する事が分かる。また、ポリマーの固有粘度には偶奇性があり、ジアミンのメチレン鎖数が大きくなると増加するという傾向がある。

Table 1. Synthesis of polyimides from salt monomers

X	reaction condition ^{a)}	polymer from I	polymer from II
	press.(MPa)/temp.(°C)/time(h)	$\eta_{inh}(dL/g)^b$	$\eta_{inh}(dL/g)^b$
8	220/320/5	0.24	0.39
9	220/320/5	2.2	1.33
10	200/320/5	0.78	1.08
11	280/300/5	1.1	0.85
12	200/320/5	0.72	1.17

a) Polymer from I was synthesized under 250MPa at 240°C for 15h.

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

図 1 に塩モノマー I、II より得られたポリイミドの赤外吸収スペクトルを示す。この図によると、双方ともに、塩モノマー由来の NH_3^+ や COO^- の吸収ピークが見られず、 1770 、 1720 、 730 cm^{-1} 付近にイミド基の吸収ピークが見られることから、ポリイミドの生成を確認できる。また、この 2 つのスペクトルを比較すると全く同形であり、得られたポリイミドは同じものであることが分かる。

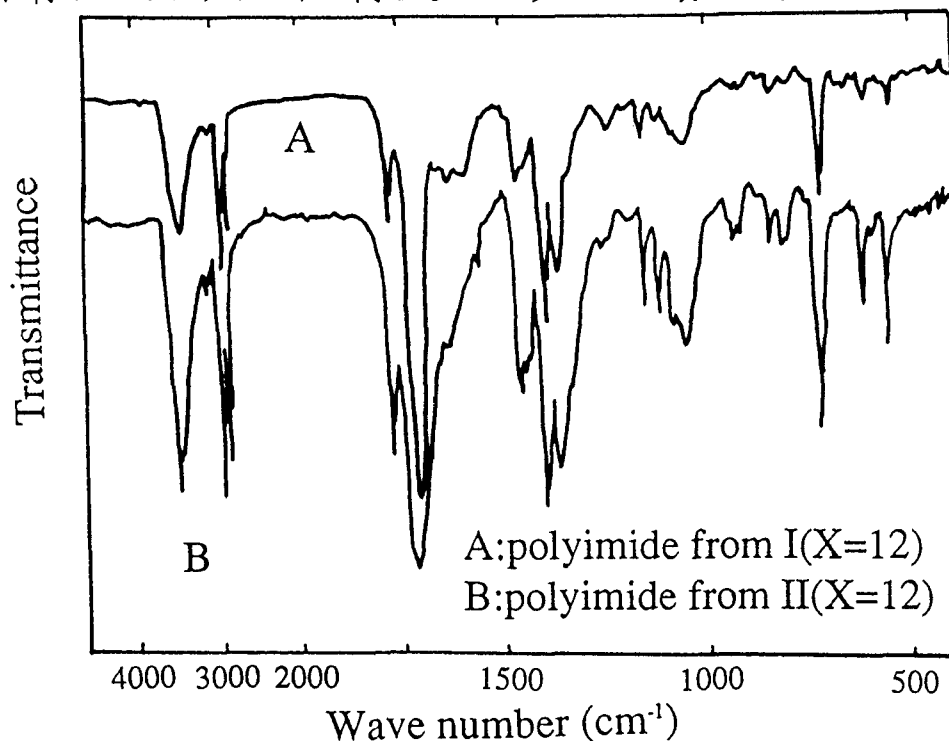


Fig.1 IR spectra of polyimides from salt monomers

図2に塩モノマーI、IIより得られたポリイミドの、X線回折による結晶性の結果を示す。この図から、この2種の方法で得られたポリイミドは結晶性も一致することが分かる。

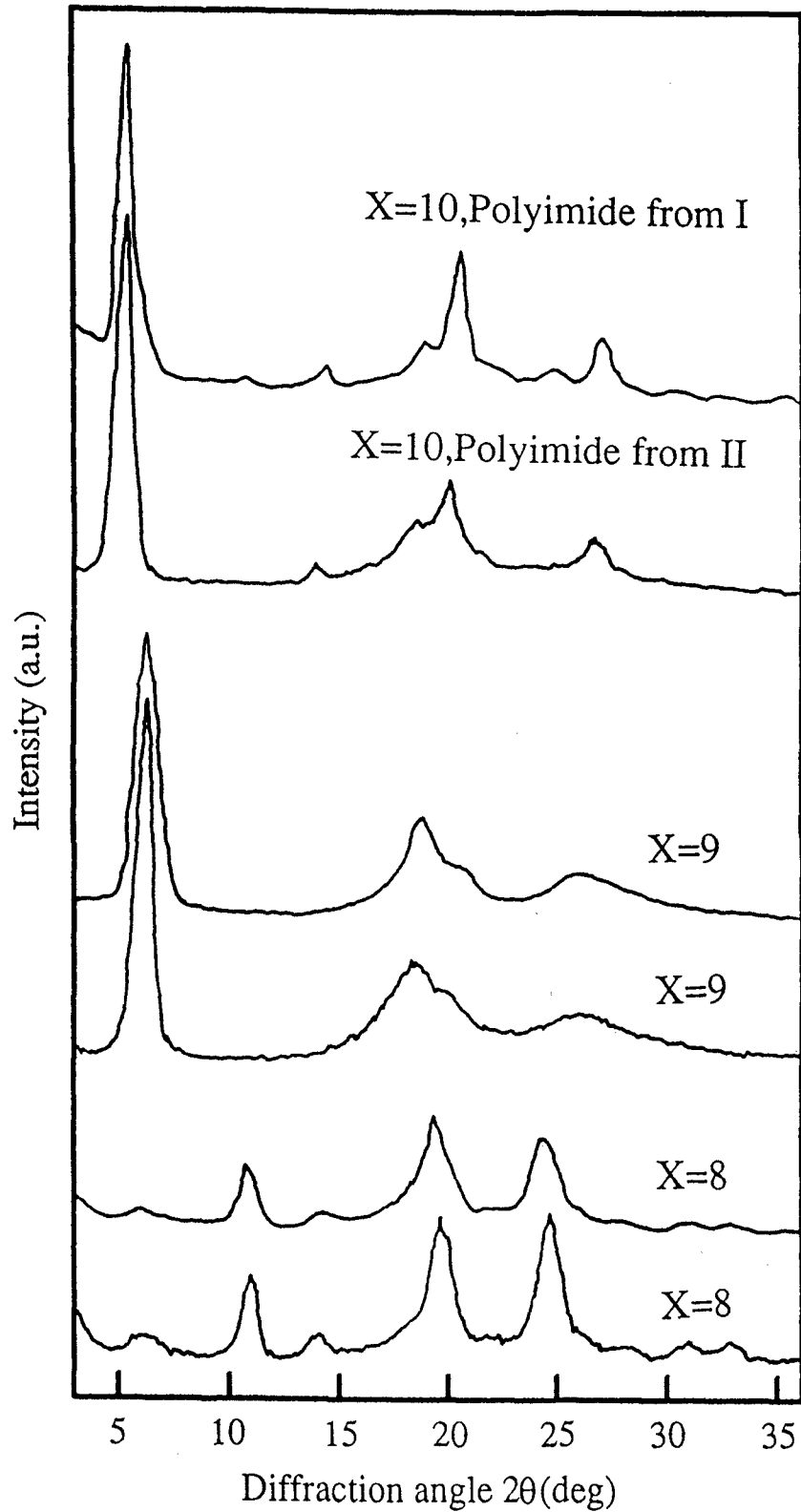


Fig.2 Wide angle X-ray diffraction patterns of polyimides from salt monomers.

図3にジアミンのメチレン鎖数を変えた時の融点の変化を示す。双方ともに、偶奇性を示し、どのメチレン鎖数であってもほぼ同じ融点であることが分かる。

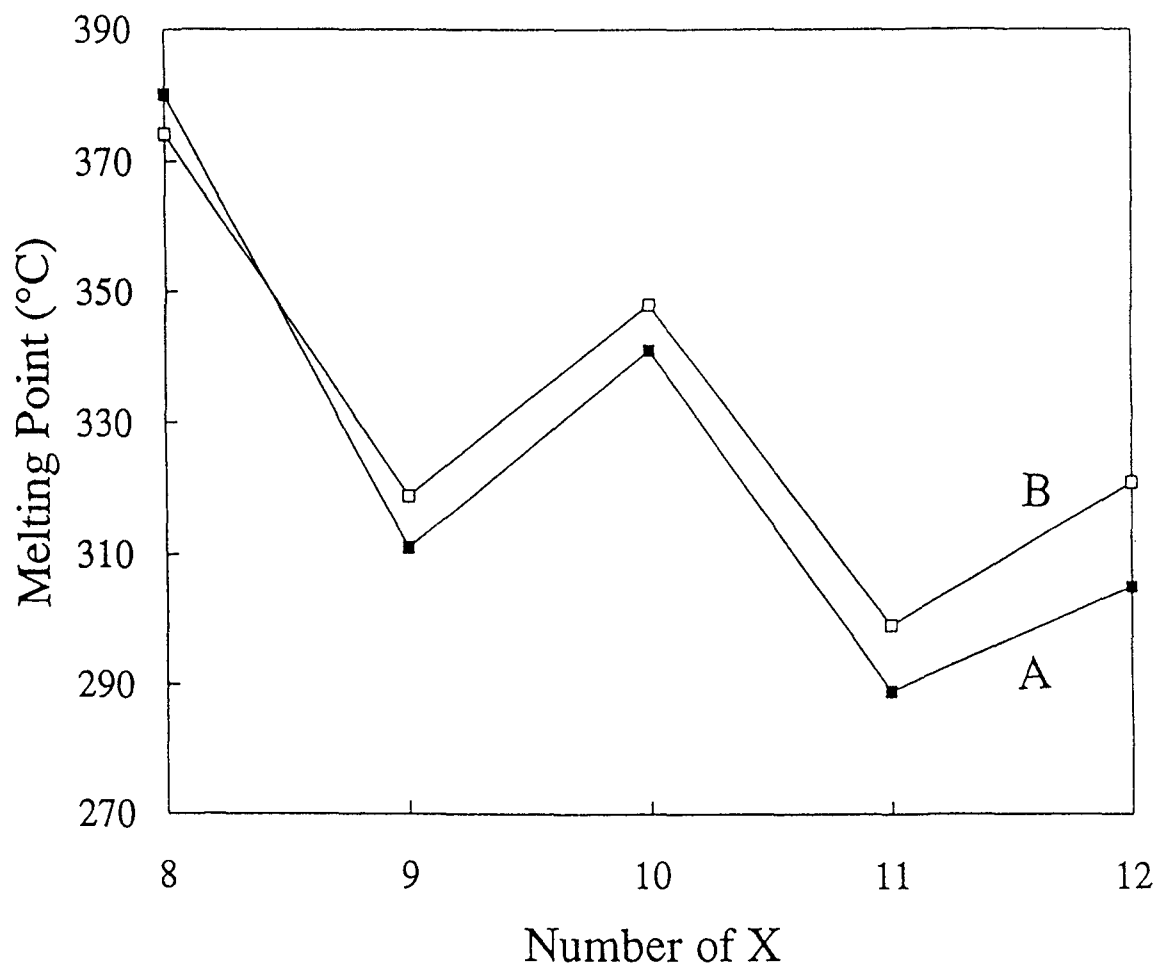


Fig.3 Plots of T_m of polyimides versus number of methylene units in aliphatic segment.

A: polyimides from I

B: polyimides from II

結論

塩モノマー I、II を用いて得られたポリイミドを比較すると、融点や固有粘度に大きな差はなく、X線回折による結晶性の結果も一致した。従って、塩モノマーを用いて上に示したようなポリイミドを合成する際に、エチルエステル基を導入した塩モノマー I の場合には、重合温度を低くすることができるが、この塩モノマーの合成が煩雑であることを考えると、これを用いる必要は無く、むしろ塩モノマー II の方がよいと言える。

参考文献

- 1) 糸谷、熊谷、柿本、今井、高分子学会予稿集、41、2131 (1992)