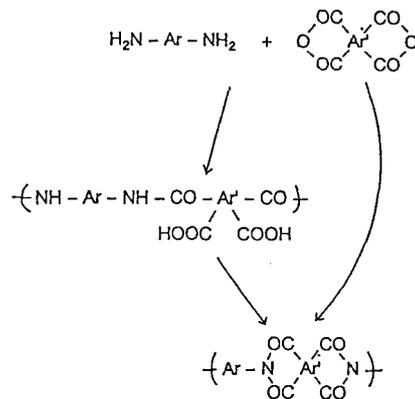


要旨

ポリアミド酸中間体を経ないでポリイミドを一段合成する重合溶媒としてポリリン酸を評価した。重合は不均一系で進行したが、フィルム形成に十分な重合度を有するポリマーが得られた。このポリリン酸中でのイミド化反応を利用してイミド/複素環共重合ポリマーを合成したところ、3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、4-アミノ安息香酸、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸無水物からポリリン酸可溶性のポリ(イミド-ベンゾオキサゾール)が得られた。

序

ポリイミドは優れた耐熱性、耐薬品性を示す高性能ポリマーとして知られているが、力学特性においても際だった潜在能力を持っている。例えば剛直棒状構造であるポリパラフェニレンピロメリットイミドの理論結晶弾性率は505GPaと計算されており¹⁾、現在有機繊維中で最高の弾性率を示すポリパラフェニレンベンズビスオキサゾール繊維と肩を並べる。しかし、このようなポリイミドは不融不溶性であるために、可溶性前駆体であるポリアミド酸を用いて成形する必要がある。ポリアミド酸で成形した後イミド化する場合、イミド化の不完全性などにより構造欠陥が残ることが考えられ、特に繊維などの場合は強度低下などの問題が生じることが予想される。したがって、ポリイミド繊維においては最終構造のポリイミドから繊維化できることが望まれる。



これまでポリイミドの加工性を改善するアプローチとしては、ポリマー構造を改質することにより溶解性や溶融性を引き出す研究がなされてきた。このような改質は一般に上記のような力学特性を低下させる方向にポリマー構造が向かう。そこでポリマー構造からではなく溶媒の側からポリイミドの溶解性を引き出すことを考えることにした。今回、その第一歩としてポリイミドの新しい重合溶媒としてポリリン酸の可能性を評価したので報告する²⁾。

実験

①試薬

3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノビフェニル(HAB)は希塩酸水溶液から再結晶する

ことにより、塩酸塩として精製した。o-クロロフェノール、m-クレゾールは蒸留したものを、N-メチルピロリドン(NMP)はモレキュラーシーブで乾燥したものをを用いた。その他の試薬は市販品をそのまま使用した。

②ポリリン酸中でのポリイミド合成

窒素気流下で五酸化リン(16.5g)と75.5%ポリリン酸(23.5g)を150°Cで2時間攪拌した。系を120°Cにした後、4,4-ジアミノジフェニルエーテル(ODA)(0.87g, 0.00434mol)を加え30分攪拌した後、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸無水物(BPDA)(1.28g, 0.00435mol)を加え、150°Cで30分、190°Cで19時間重合した。反応液を室温まで冷却し、水中に注いでポリマーを単離し、生成物は水洗により精製した。

反応条件の影響を調べる際は、反応温度およびポリリン酸/五酸化リン混合比を変えて重合を行った。

③ポリリン酸中でのポリ(イミド-ベンゾオキサゾール)の合成

五酸化リン(20.02g)、75.5%ポリリン酸(24.98g)、HAB二塩酸塩(1.85g, 0.00644mol)、4-アミノ安息香酸(ABA)(1.77g, 0.0129mol)を窒素気流下で攪拌し90°Cで徐々に減圧として脱塩酸を進めた。その後、150°Cで14時間攪拌して脱塩酸を完了させた。BPDA(1.90g, 0.00646mol)を加えた後200°Cで24時間重合を進めた。ポリマーはポリイミドの場合と同様にして単離した。

他のモノマーの組み合わせにおいても、同様にして重合した。

④分析

ポリマーの対数粘度は0.5g/dl濃硫酸溶液を30°Cで測定した。

結果

①ポリリン酸中でのポリイミド合成

ポリリン酸は強い脱水力と優れた溶解力により、複素環ポリマーの重合溶媒として使用されるが、ポリイミドの重合には特殊なモノマーについての報告例があるのみであった³⁾。今回、一般的によく知られているODA/BPDAの組み合わせにおいてポリリン酸中でのポリイミドの重合性を評価した(Scheme 1)。

ポリリン酸はリン酸の脱水縮合オリゴマーの混合物で、その平均組成は五酸化リンと水の混合物と仮定した際の五

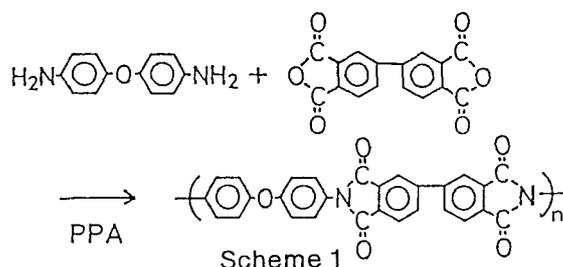


Table I. Polymerization of polyimide in PPA

P ₂ O ₅ content in PPA (wt%)	Reaction temperature (°C)	Yield (%)	η _{inh} ^a (dl/g)
75	190	92	0.52
80	190	93	0.77
85	190	93	0.90

^a Measured in concentrated sulfuric acid at 30°C.

酸化リンの重量%で表示されることが多い。ポリベンゾチアゾール等の場合には、五酸化リン含量が82%以上のポリリン酸が重合能を持つことが明らかになっている。ポリイミドの190°Cでの重合に対するポリリン酸組成の影響をみると、表1のように五酸化リン含量が高く脱水力が強いと考えられるものほど高粘度ポリマーを与えた。また、重合温度は低すぎるとモノマーが未反応で回収され、高すぎる場合には対数粘度は高いが不溶成分が副生する結果となり、190°C付近が最適であると言える(表2)。

五酸化リン含量85%のポリリン酸中、190°Cで重合したODA/BPDAのポリイミドはo-クロロフェノール溶液から強靱なフィルムとすることができ、IRスペクトルは、通常のNMP中で合成したものと同一のパターンを示した(図1)。このように、ポリリン酸中でポリイミドがポリアミド酸を経ない一段で合成できることが確認された。しかし、重合は不均一系で進行し、成形可能な均一溶液として得ることはできなかった。

Table I. Polymerization of polyimide in 85wt% PPA

P ₂ O ₅ content in PPA (wt%)	Reaction temperature (°C)	Yield (%)	η _{inh} ^a (dl/g)
85	160	105	0.04
85	190	93	0.90
85	220	99	1.43

^a Measured in concentrated sulfuric acid at 30°C.

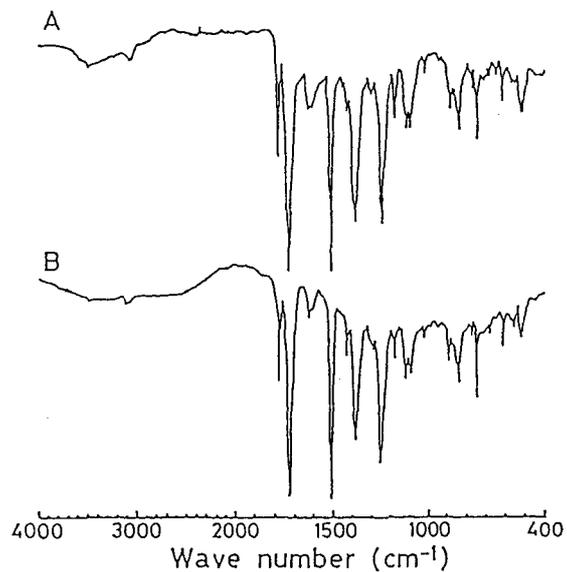
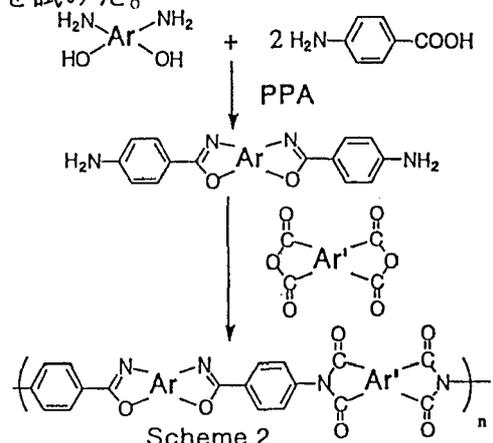


Figure 1. IR spectra of ODA/BPDA polyimide: A, prepared in 85wt% PPA at 190°C; B, polymerized in NMP and thermally imidized.

②ポリリン酸中でのポリ(イミド-ベンゾオキサゾール)の合成

ポリイミドがポリリン酸中で一段合成できることは確認されたが、溶解性は不十分であった。そこでポリリン酸に良好な溶解性を示す複素環ポリマーを共重合することにより、ポリイミドの溶解性を引き出すことを試みた。

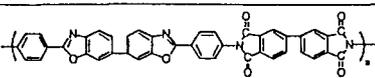
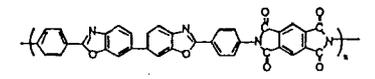
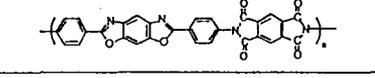
オキサゾール環/イミド環含有共重合ポリマーをScheme 2の様にワンポット合成した。HAB, ABAで複素環含有ジアミンの合成に引き続いてBPDAを加えて重合したところ、均一溶液として重合が進行し、得られたポリマーの対数粘度は0.59であった。ポリマー構造が目的のポリ(イミド-ベンゾオキサゾール)であることは、IR, 元素分析で確認した。単離した複素環含有ジアミンとBPDAをNMP, *m*-クレゾール、*o*-クロ



ロフェノール等の有機溶媒中で反応させて溶液イミド化を試みても沈澱が生じ、均一ポリマー溶液は得られなかった。このポリ(イミド-ベンゾオキサゾール)はポリリン酸が有効な溶媒系と言える。

同様にして、更に剛直性の高いポリ(イミド-ベンゾオキサゾール)の合成を試みたが表3に示すように均一ポリマー溶液を得ることはできなかった。オキサゾール環の導入によりポリイミドのポリリン酸への溶解性は改善されるが、可溶性となるにはある程度の屈曲性も必要とすることがわかった。

Table III. Preparation of Poly(imide-benzoxazole)s

Polymer	Polymerization System	η_{inh} in H_2SO_4
	homogeneous	0.59
	turbid	0.34
	turbid	insoluble

参考文献

- 1) K.Tashiro and M.Kobayashi, Sen-i Gakkaishi, 43, 78(1987)
- 2) Y.Sakauchi and Y.Kato, J.Polym.Sci., Polym.Chem., 31, 1029(1993)
- 3) S.Hashimoto and Y.Nagasuna, Kobunshi Kagaku, 24, 633(1967)