

N, N' -ジメチル尿素結合及びテトラフェニルイミダゾリノン骨格を有する可溶性芳香族ポリイミドの合成と性質

東工大工 朴 起弘 ○谷 隆士 柿本 雅明 今井 淑夫

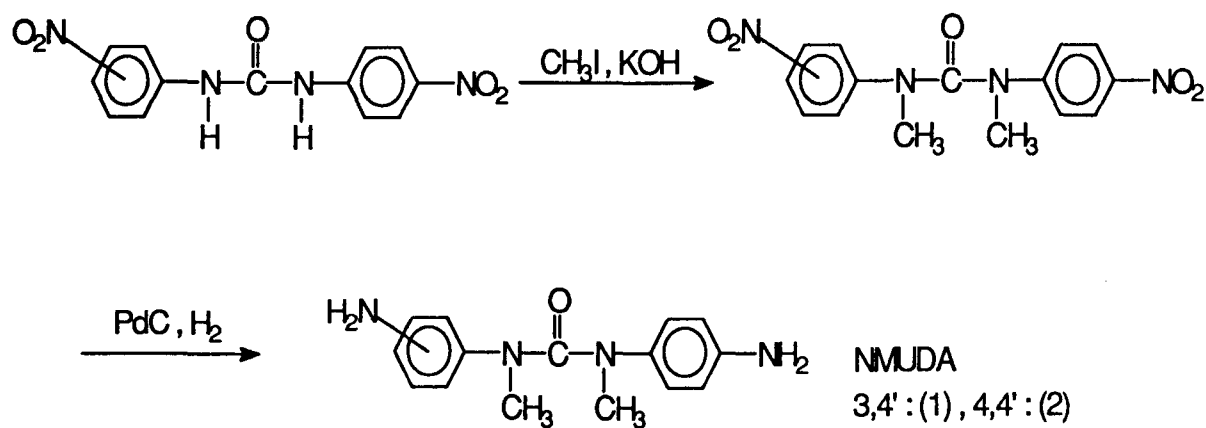
1) 緒言

ポリ尿素の溶解性や耐熱性を改善する方法として、尿素結合の活性な水素の代わりにメチル基やフェニル基などの置換基を導入することが考えられる。そこで本研究ではN, N' -ジメチル置換尿素結合を含む芳香族ポリイミドを合成し、その熱特性、溶解性、機械特性を調べた。

また我々はかさ高いテトラフェニルチオフェンやテトラフェニルフラン等を含む可溶性ポリイミドについて報告してきたが、今回新規のジアミンである1, 3-ビス(4-アミノフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリン-2-オン(TPIDA)を合成し、それを用いて芳香族ポリイミドの重合を行い、その諸性質を調べた。

2) 実験の部

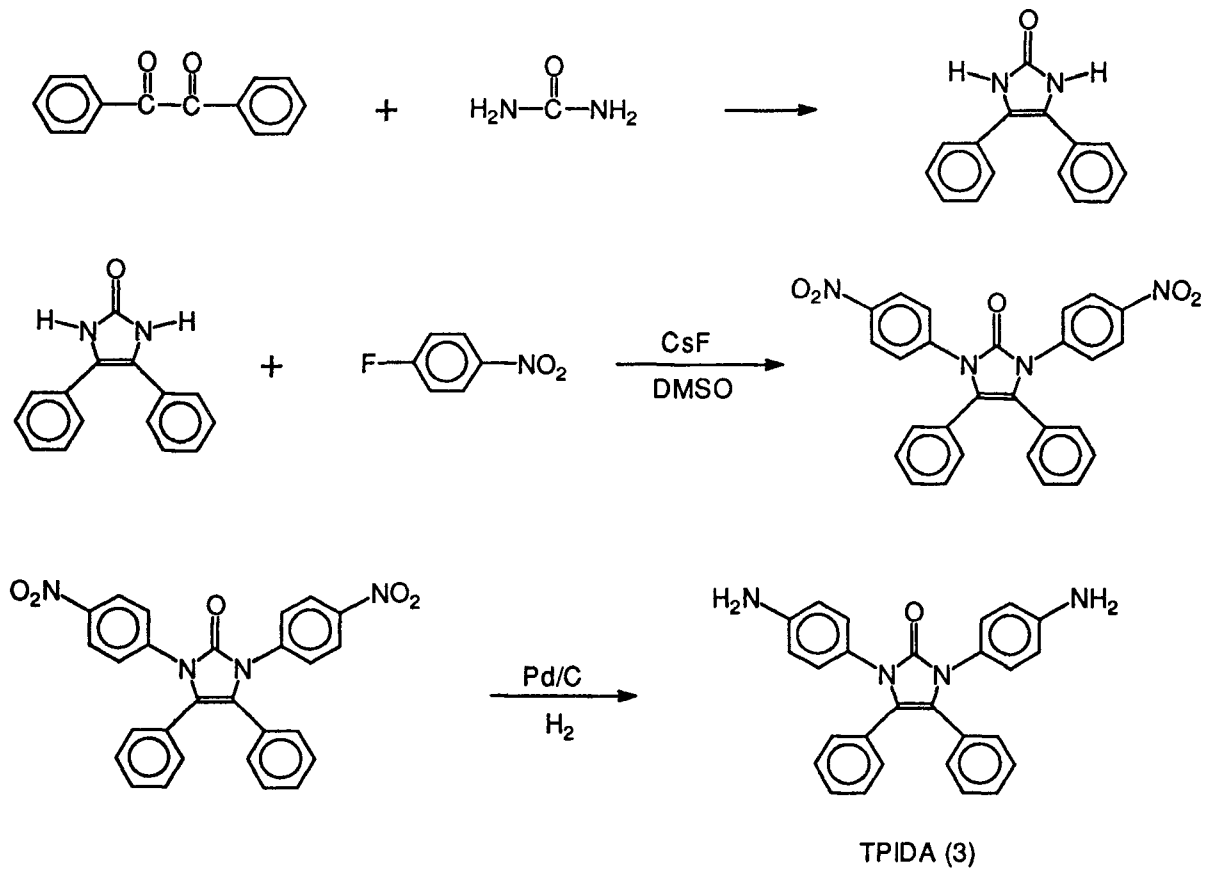
NMUDAの合成：3, 4'-及び4, 4'-ジニトロカルバニリドとヨウ化メチルをアセトン溶媒で水酸化カリウムを塩基として用いて反応させ、得られたジニトロ体を還元して目的とするジアミンを合成した。



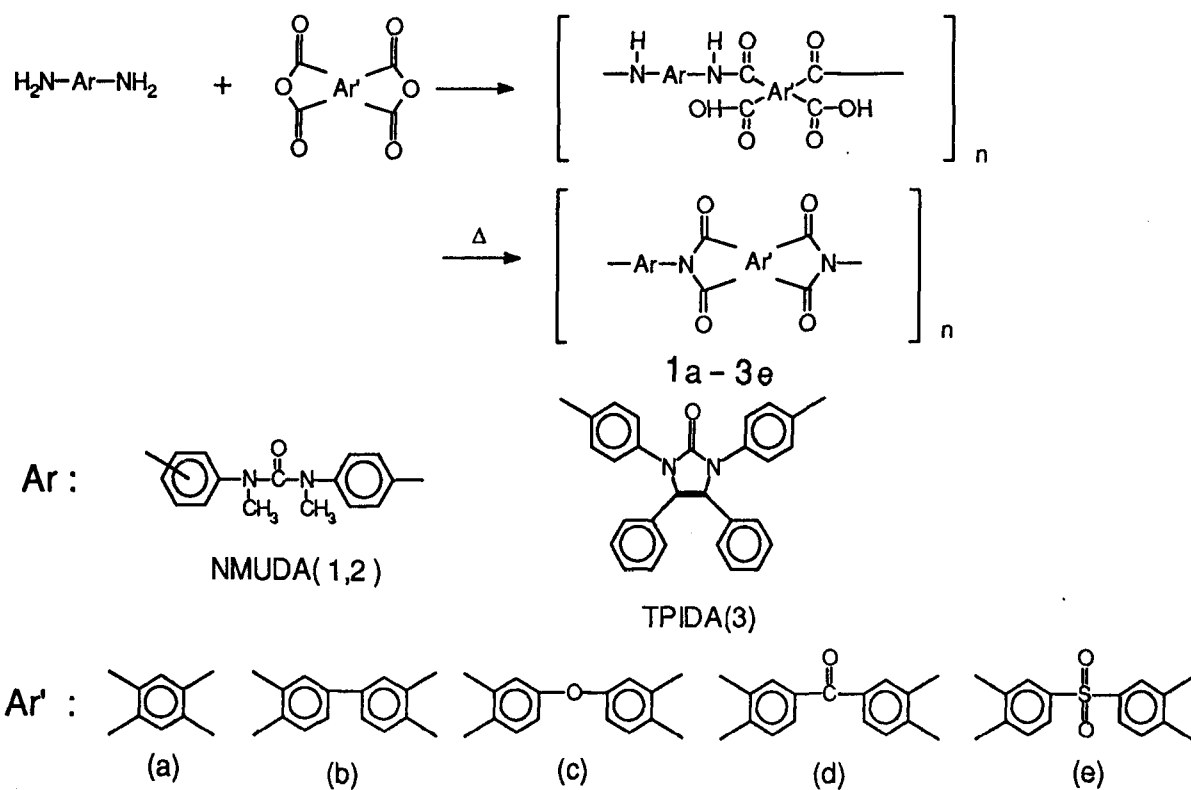
Scheme 1 Monomer synthesis

TPIDAの合成：4, 5-ジフェニルイミダゾリン-2-オンとp-フルオロニトロベンゼンをフッ化セシウム存在下でDMSO溶媒中で反応させ、高収率でジニトロテトラフェニル化合物を得た。これを還元してTPIDAを得た。

ポリマー合成：得られたジアミンと5種類のテトラカルボン酸二無水物をDMAc溶媒中で3時間反応させ、得られたポリアミド酸を加熱処理することによりポリイミドを得た。またTPIDAを用いてm-クレゾール中で一段合成法によるポリイミドの合成も併せて行った。



Scheme 2 Monomer synthesis



Scheme 3 Polymer Synthesis

3) 結果と考察: ポリマー1 a~2 eの固有粘度はポリアミド酸が0.40~0.60 dL/g、ポリイミドが0.16~0.57 dL/gであった。広角X線回折により全てのポリマーは非晶性であることが分かった。ポリマーのガラス転移温度は218~263℃、10%分解温度が窒素下で450~500℃、空气中で435~495℃であった。これまでに報告されているN-置換ポリアミドやポリ尿素と比較してこれらのポリマーはかなりTgが高かった。これはイミドの剛直な構造に由来するものであると考えられる。ポリマーはアミド系溶媒やo-クロロフェノール、m-クレゾール、ピリジンなどに溶解した。このポリマーの溶解性が優れているのはエーテルやスルホン結合が一定の角度でしか動けないのに対し、N, N'-ジメチル尿素結合はいろいろな角度を取りながら動けるからであると考えられる。いくつかのポリマーからフィルムを得ることができた。以上より尿素結合にメチル基を置換することで熱安定性を損なわずにポリマーの溶解性を向上し、イミドの剛直な構造と組み合わせることにより、溶解性と耐熱性のバランスのとれたポリマーを得ることができることを明らかにした。

Table 1 Synthesis of Aromatic Polyimides by Two Step Procedure

Monomer		Polyamic acid	Polyimide			
Diamine	Dianhydride	η_{inh}^a (dL/g)	Code	η_{inh}^b (dL/g)	Tg ^c (°C)	T ₁₀ ^d (°C)
1	a	0.43	1a	0.28	247	470
1	b	0.56	1b	0.17	239	500
1	c	0.37	1c	0.33	218	480
1	d	0.42	1d	0.57	222	470
1	e	0.40	1e	0.26	245	455
2	a	0.41	2a	0.28	-	475
2	b	0.60	2b	0.55	263	500
2	c	0.38	2c	0.19	231	485
2	d	0.50	2d	0.50	257	475
2	e	0.47	2e	0.16	259	455

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

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

c) Determined by DSC at a heating rate of 20°C/min in nitrogen.

d) Temperature of 10% weight loss determined by TG at a heating rate of 10°C/min in nitrogen.

ポリマー-3 a~3 bの固有粘度は、二段合成法の場合ポリアミド酸が0.87~1.38 dL/g、ポリイミドが0.65~1.12 dL/gであり、一段合成法の場合0.27~0.58 dL/gであった。広角X線回折からこれら全てのポリイミドは非晶性であることが分かった。ポリマーのガラス転移温度は287~326℃、10%重量減少温度は窒素中で520~580℃、空気中で485~535℃であった。ポリマーはDMAcやNMPなどのアミド系溶媒、DMI、ピリジンやm-クレゾールに溶解した。またこれらのポリマーから透明、柔軟で強靱なフィルムを得ることができた。最も固有粘度の高いポリマー-9 aからは引張強度132 MPa、破断伸びが4.4%、引張弾性率3.0 GPaという優れたフィルムが得られた。これまで報告されているテトラフェニル置換複素五員環構造を持つポリイミドと比較して、ガラス転移温度と10%分解温度は最も低い、固有粘度と溶解性は最も良いことが分かった。

Table 2 Synthesis of Aromatic Polyimides by Two Step Procedure

Monomer		Polyamic acid	Polyimide			
Diamine	Dianhydride	η_{inh}^a (dL/g)	Code	η_{inh}^b (dL/g)	Tg ^c (°C)	T ₁₀ ^d (°C)
3	a	1.38	3a	1.12	330 ^e	550
3	b	1.01	3b	0.65	320	580
3	c	0.87	3c	0.72	287	580
3	d	0.99	3d	0.65	306	555
3	e	1.15	3e	0.86	326	520

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

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

c) Determined by DSC at a heating rate of 20°C/min in nitrogen.

d) Temperature of 10% weight loss determined by TG at a heating rate of 10°C/min in nitrogen.

e) Determined by DMA at a heating rate of 3°C/min in air.