

# ビフェニルテトラカルボン酸と脂肪族ジアミンからの塩モノマーの高圧重縮合によるポリイミドの合成とその性質

東工大工 今井淑夫・○井上達雄・柿本雅明

## 1) 序論

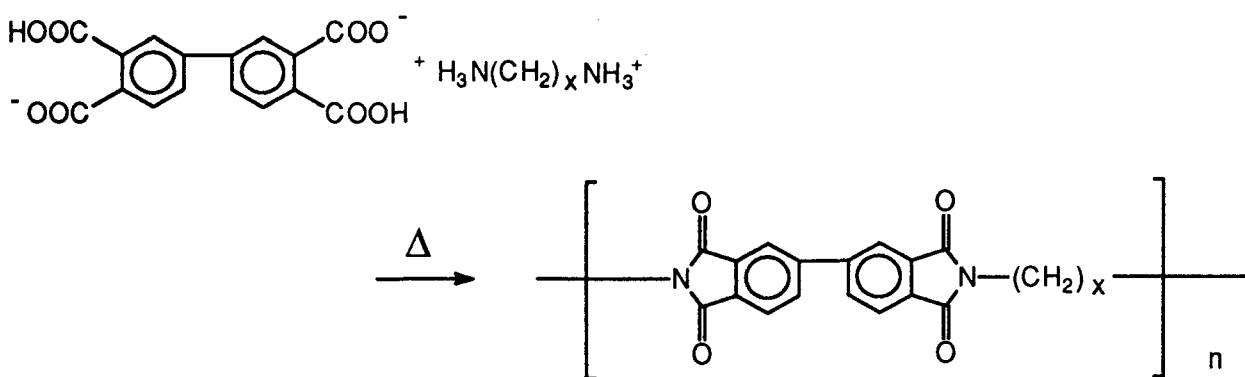
我々は既に、ピロメリト酸やオキシジフタル酸のような芳香族テトラカルボン酸と脂肪族ジアミンからの塩モノマーから、容易に高分子量の半芳香族ポリイミドを合成できることを報告してきた。<sup>1), 2)</sup> 今回は、ビフェニルテトラカルボン酸と脂肪族ジアミン (メチレン鎖数 6~12) からの塩モノマーの高圧熱重合を行い、半芳香族ポリイミドを合成した。そして、得られたポリイミドの固有粘度、融点、ガラス転移温度、広角 X 線回折法による結晶性などの性質について検討を行った。<sup>3)</sup>

## 2) 実験方法

ビフェニルテトラカルボン酸と脂肪族ジアミン (メチレン鎖数 6~12) をエタノール中で混合し、得られた白色沈殿を水で再結晶することにより、塩モノマーを得た。これらの塩モノマーを高圧下で加熱することにより、半芳香族ポリイミドを合成した (式 1)。また、塩モノマーとポリマーは、IR、元素分析により構造確認を行った。

## 3) 結果と考察

表 1 に塩モノマーの反応温度を示す。まず、塩モノマーの TGA 測定の結果、ちょうど水 4 分子に当たる重量減少が見られるためポリイミド化と判断した温度と同じ温度領域で、DTA 測定により鋭く大きい吸熱ピークが見られたので、この



Scheme 1

High Pressure Synthesis and Characterization of Polyimides from Salt Monomers Based on Biphenyltetracarboxylic Acid and Aliphatic Diamines

Yoshio Imai, Tatsuo Inoue and Masa-aki Kakimoto

(Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology,

Meguro-ku, Tokyo 152, Japan)

Tel 03-5734-2429 FAX 03-5734-2876

ピークの頂点の温度を反応温度とした。この表によると、これらの塩モノマーの反応温度はジアミン成分のメチレン鎖数Xにほとんど依存せず、 $210 \pm 16^\circ\text{C}$ に収まることが分かる。また同表に、高圧下で合成したポリイミドと常圧下で合成したものの固有粘度を比較して示す。まず高圧下で得られたポリイミドの場合には、固有粘度は $0.70 \sim 2.72 \text{ dL/g}$ であり、はっきりした偶奇効果が現れており、ジアミン成分のメチレン鎖数が奇数または大きくなる方が高くなる傾向にある。この結果は、ピロメリト酸由来の半芳香族ポリイミドに於いても同じ結果であった。また、ピフェニルテトラカルボン酸由来の半芳香族ポリイミドの固有粘度はピロメリト酸由来の半芳香族ポリイミドよりもXが7の場合を除く全ての値で高くなっており、成形体も強度のあるものとなった。つぎに、常圧下で得られたポリイミドの場合には、反応条件はできる限り穏やかにして重合を行ったにもかかわらず、大変ゲル化しやすくXが6と8の2種類のポリイミドしか得られなかった。Xが6と8以外の系では、半芳香族ポリイミドとそれぞれの塩モノマーの融点に十分な差がないため、反応初期段階では、熔融状態でオリゴマーが生成することになる。従って、分子運動が過度に活性化され、副反応（架橋反応）が起こったため、線状のポリイミドが生成されなかったと考えられる。以上のように、構造の明確なポリイミドを合成しようとする際には、圧力を加えることは不可欠であると言える。

Table 1. Synthesis of polyimide<sup>a)</sup>

X	salt monomer m.p. ( $^\circ\text{C}$ ) <sup>b)</sup>	$\eta_{inh}$ of polyimide (dL/g) <sup>c)</sup>	
		220(MPa)	0.10(MPa) <sup>d)</sup>
6	219	0.70	1.43
7	224	1.53	g
8	226	0.76	1.46
9	209	1.75	g
10	229	1.14	g
11	202	2.72	g
12	199	1.94	g

a) Polymerization was carried out under 220MPa at  $320^\circ\text{C}$  for 5h or under 0.1MPa at about  $20^\circ\text{C}$  higher temperature than m.p. of each salt monomer for 1h.

b) Determined by DTA at a heating rate of  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  in nitrogen.

c) Measured at a concentration of  $0.5\text{g}/\text{dL}$  in concentrated sulfuric acid at  $30^\circ\text{C}$ .

d) Sign 'g' means gelation of polyimide during the polymerization.

表2にBPA-Xの熱的性質を示す。ガラス転移温度は84℃~145℃であり、Xが増加するとともに単調減少しポリマー鎖の剛直性が失われていくのが分かる。また、融点は222~350℃であり固有粘度と同様にXに関してははっきりした偶奇効果を持っており、互いに大変関係が深いと考えられる。つまり、奇数または長いメチレン鎖は、ポリイミドのパッキングを悪くする為その分ポリイミドの融点を下げる。それと同時に、その分子鎖は動きやすくなる。そのため、固有粘度は上がりやすくなるのであろう。また、融解エンタルピーに於いても偶奇効果を見ることが出来る。つまり、Xが奇数のポリイミドは偶数のものよりも融解エンタルピーが小さいのである。これは、Xが奇数のものは構造が乱れやすく結晶化が起こりにくいことを意味している。

Table 2. Thermal characterization of polymers

X <sup>a)</sup>	Tg (°C) <sup>b)</sup>	Tm (°C) <sup>b)</sup>	ΔH (J/mol) <sup>b)</sup>
6	145	350	21.3
7	131	260	15.2
8	121	301	23.9
9	108	231	12.0
10	102	253	21.7
11	91	222	13.6
12	84	237	20.0

a) X is the number of methylene unit.

b) Determined by DSC at a heating rate of 10°C/min in nitrogen.

Tm and ΔH : first run      Tg : second run

図1に、高圧下で得られたポリイミドの融点を、ピロメリト酸及びオキシジフタル酸由来の半芳香族ポリイミドと比較して示す。この図によると、それぞれの半芳香族ポリイミドの融点は、全てのメチレン鎖数において、オキシジフタル酸、ビフェニルテトラカルボン酸、ピロメリト酸の順で高くなっている。これは、テトラカルボン酸成分の構造が、同じ順で剛直になっていることから、この構造がそれぞれの半芳香族ポリイミドの高次構造に反映したと考えられる。

つぎに、常圧下、高圧下で合成されたビフェニルテトラカルボン酸由来の半芳香族ポリイミドの広角X線回折測定によると、反応中に半芳香族ポリイミドが融解する系では高圧下で得られた重合生成物は高結晶性のものになるが、常圧下の場合にはポリイミドが架橋するので、分子は乱れ非晶部分が多くなってしまふことが分

かった。逆に、反応中に半芳香族ポリイミドが融解しない系では、常圧下の場合の方が分子の再配列が起こりやすいので熱による結晶化が起こりやすく、高圧下で得られた重合生成物もより結晶化度の高いものが得られることが分かった。

#### 4) 結論

ビフェニルテトラカルボン酸と一連の脂肪族ジアミンからの塩モノマーを高圧下で熱重合することにより、容易に高分子量の半芳香族ポリイミドを合成することができた。これらの半芳香族ポリイミドは、融点と固有粘度にジアミン成分のメチレン鎖数Xに関する偶奇効果を持っており、融解エンタルピーも考慮すると、Xが偶数と奇数で結晶化度をはじめとする高次構造に大きな違いがあると考えられる。また、融点はピロメリト酸由来の半芳香族ポリイミドよりも低く、オキシジフタル酸由来のものよりも高い値をとることがわかった。また、高圧下で得られた半芳香族ポリイミドは常圧下で得られたものと結晶化度に違いがあることが分かった。さらに、常圧下で半芳香族ポリイミドを合成すると、ゲル化しやすく反応制御が難しい。従って、この方法で構造の明確な半芳香族ポリイミドを合成するには、高圧重縮合が最適であると言える。

#### 参考文献

- 1) K. Itoya, Y. Kumagai, M. Kakimoto and Y. Imai, *Macromolecules*, 27, 4101, (1994)
- 2) K. Itoya, Y. Kumagai, M. Kakimoto and Y. Imai, *Polym. Prepr. Jpn.* 41, 2131, (1992)
- 3) Y. Imai, T. Inoue and K. Kakimoto, *Polym. Prepr. Jpn.* 43, 3178, (1994)

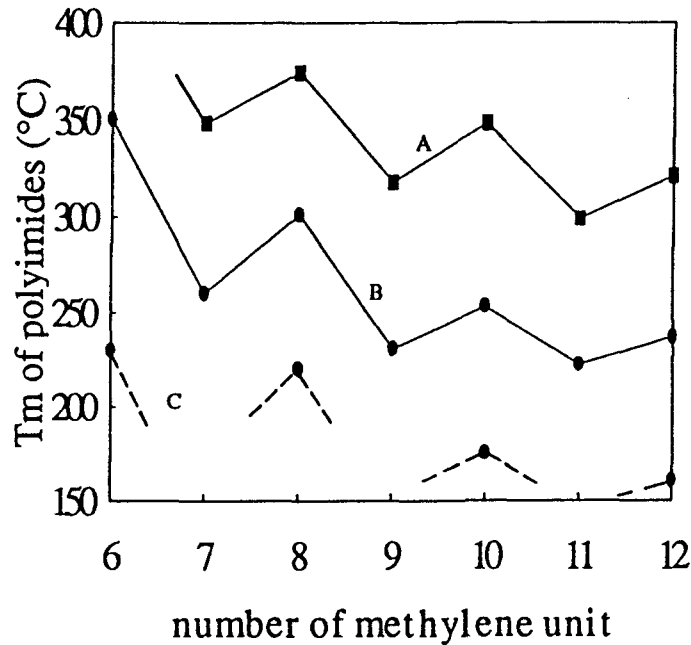
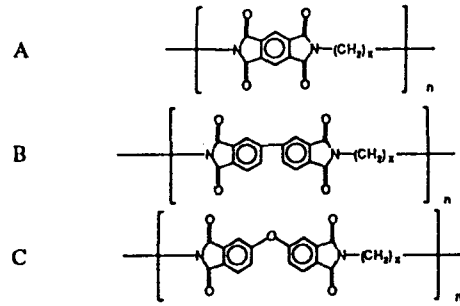


Fig.1 Plots of Tm of polyimides versus number of methylene unit