

NMRを用いた主鎖に三重結合を有する ポリイミドの構造解析 (II)

東工大 中村 邦彦・安藤 慎治
豊橋技科大工 竹市 力・左 敏

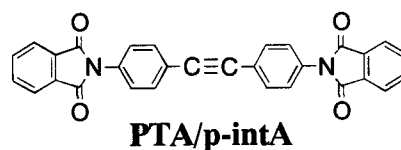
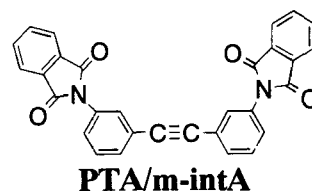
1. はじめに

竹市らは、m-intAとp-intAからなるポリイミドについて研究を行い、6FDA/m-intAでは、硫酸に対する溶解度が熱処理によって向上するのに対し、6FDA/p-intAは熱処理後も部分的に硫酸に可溶なままであるなど、熱処理による物性の变化に差があると報告している⁽¹⁾⁽²⁾。しかし、その差が架橋反応のどのような違いに起因するのかは、まだ、明らかになっていない。そこで本研究では、先の研究 (I) の結果 (主鎖に三重結合を有するポリイミドはDiels-Alder型の環状付加反応によって架橋する) をもとにp-intAとm-intAの架橋反応の違いについて報告する。

2. 実験

試料は、m-intA・p-intAの両末端を無水フタル酸でキャップしたイミド化合物 (PTA/m-intA, PTA/p-intA) を、200°C×1h, 300°C×1h, 350°C×1h, 400°C×30minで熱処理したものを使用した。合成は、Ref.1の方法を用いた。

固体¹³C CP/MAS NMRスペクトルは、日本電子製GSX-270を用いた。また、パルスシーケンスにはスピニングサイドバンドを消去するTOSS法と四級炭素のみを観測するDipolar-Dephasing法を併用するパルスシーケンスを用いた。示差熱分析 (DSC) はSeiko Instruments社製DSC22を、熱重量分析 (TGA) は島津製作所社製TGA-50を使用した。



3. 結果・考察

DSCの結果 (Figure 1,2) から、PTA/m-intAは融点より高い温度 (400°C前後) で急激に架橋反応が進行するのに対し、PTA/p-intAは融点より低い温度 (300°C前後) で架橋反応が開始することが確認された。

また、PTA/m-intA, PTA/p-intAのそれぞれについて、(I) と同様の方法により固体¹³C CP/MAS NMRを測定し、カルボニル炭素のピークを基準に各ピーク強度を算出し、アセチレン基のピーク強度を横軸に各ピーク強度を縦軸にプロットした (Figure 3, 4)。Dipolar Dephasing法を用いたため、四級炭素以外のピークは非常に小さく観測されると予想されるため、帰属は四級炭素のみを載せた。

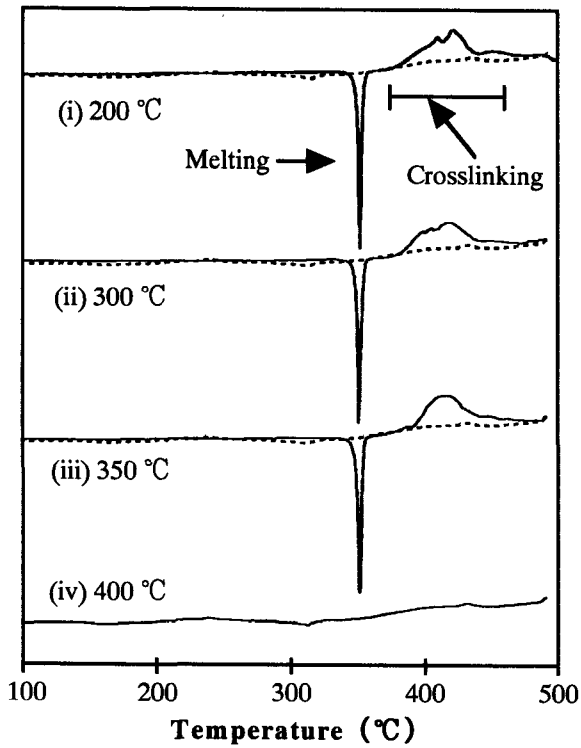


Figure 1. DSC thermograms of PTA/m-intA cured at various temperatures.

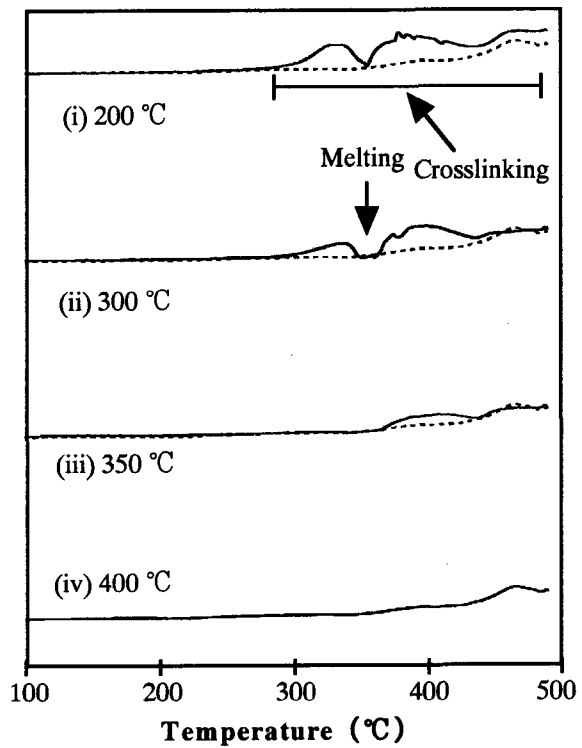


Figure 2. DSC thermograms of PTA/p-intA cured at various temperatures.

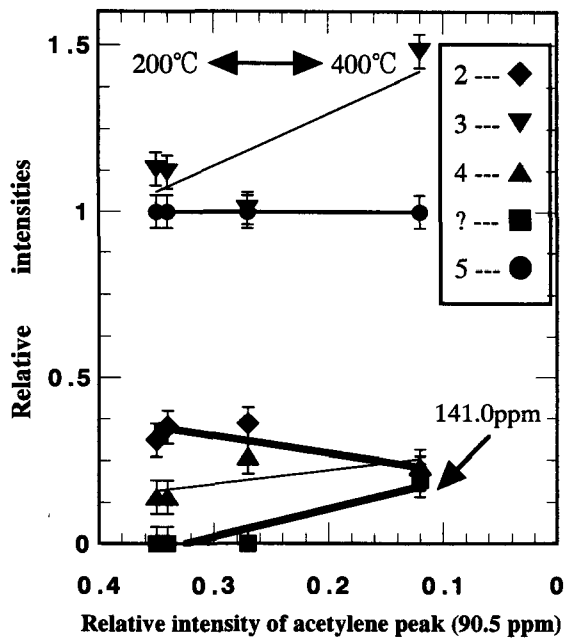
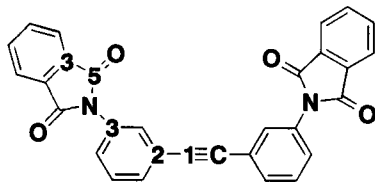


Figure 3. Comparison of relative intensities among acetylene peak and other peaks for PTA/m-intA.

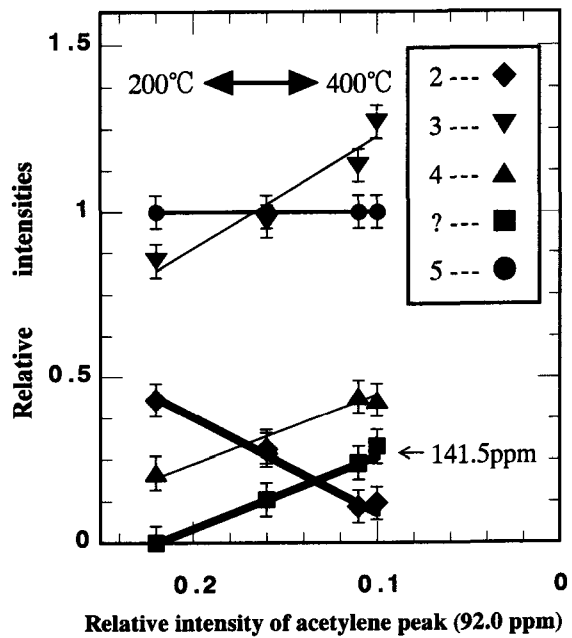
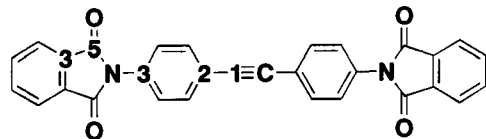


Figure 4. Comparison of relative intensities among acetylene peak and other peaks for PTA/p-intA.

アセチレン基のピーク強度の減少に伴い、アセチレン基が結合した芳香環のピーク強度が減少し、ビフェニル構造のC-1炭素に帰属される140ppm付近の新しいピークの強度が架橋反応の進行と共に増加していることが確認された。このことから、PTA/m-intA, PTA/p-intAにおいても共にDiels-Alder型の環状付加反応により架橋していることが分かった。

また、固体¹³C CP/MAS NMRスペクトルのピーク強度の変化からも、PTA/m-intAは350~400°Cという狭い温度領域で急激に架橋反応が進行するのに対し、PTA/p-intAは200~350°Cという広い温度領域で徐々に架橋反応が進行することが確認できた。

PTA/m-intAとPTA/p-intAの架橋温度の違いについて、この架橋反応がDiels-Alder型の環状付加反応であることを元に考察を加える。

今回の試料では、Diels-Alder反応のジエンにあたる部分はアセチレン基+ベンゼン環、求ジエン体にあたる部分はアセチレン基である (Figure 5)。Diels-Alder反応では、求ジエン体は、電子吸引性置換基を持つ電子不足型のものほど容易に付加反応を起こすことが知られている。これは、Diels-Alder反応の初期反応がジエンの占有軌道から求ジエン体の非占有軌道へ電子が移動することにより起こっているためであり、このような場合、ジエンと求ジエン体の反応に関与する分子軌道のエネルギー差が小さいほど反応が進行しやすいと考えられる。今回用いた試料で分子軌道のエネルギー準位に影響を与えるのは、電子吸引基であるイミド基である。

m-intAの場合、イミド基がアセチレン基に対してメタ位に結合しているため、アセチレン基上に存在する分子軌道に与える影響が少ないのに対し、p-intAの場合、イミドの影響がベンゼン環を介してアセチレン基まで届くため、反応に関与する占有分子軌道と非占有分子軌道のエネルギー差が小さくなる。このことは、分子軌道計算 (MOPAC-PM3) から確かめられる。(Figure 6)

PTA/m-intAでは反応に関与する分子軌道のエネルギー差が大きいため高温でしか反応が進行しないのに対し、PTA/p-intAはイミド基の影響によって反応に関与する分子軌道のエネルギー差が小さくなり、その結果電子の移動が容易になるため、低温でも反応が進行すると考えられる。

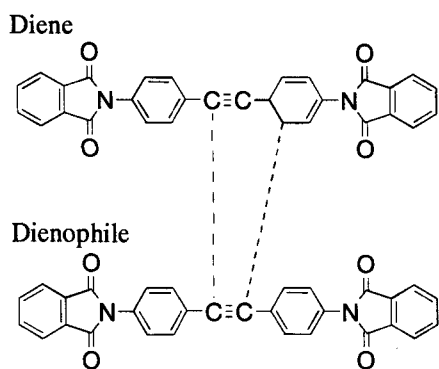


Figure 5. Structures of Diene and Dienophile in the Diels-Alder reaction.

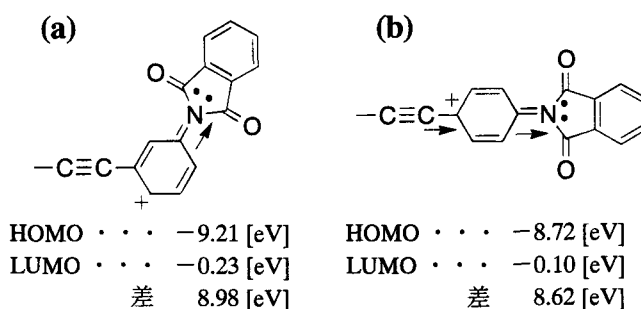


Figure 6. Influence of imide group on the molecular orbital energies for (a) m-intA (b) p-intA. (MOPAC-PM3.)

Reference

- (1) T. Takeichi, and M. Tanikawa, *J. Polym. Sci. :Part A: Polym Chem.*, **34**, 2205 (1996)
- (2) T. Takeichi, M. Tanikawa, and M. Zuo, *J. Polym. Sci. :Part A: Polym Chem.*, **35**, 2395 (1997)