

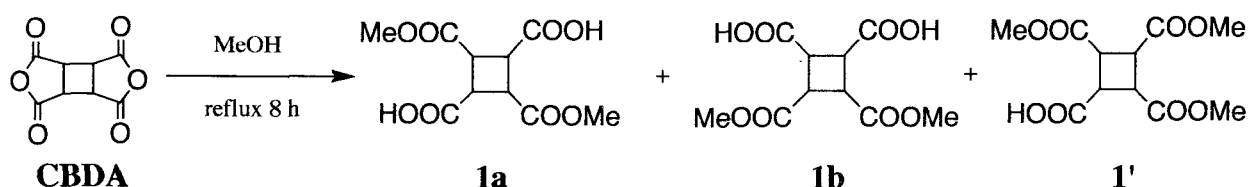
対称面-シクロブタン構造からなるポリイミドフィルムの合成

桐蔭横浜大工 工学部機能化学工学科 阿蘇祐介・甲斐田晋一・齋藤 潔

Tel. 045-972-5881 / Fax. 045-972-5972, email: ksaito@cc.toin.ac.jp

【緒言】

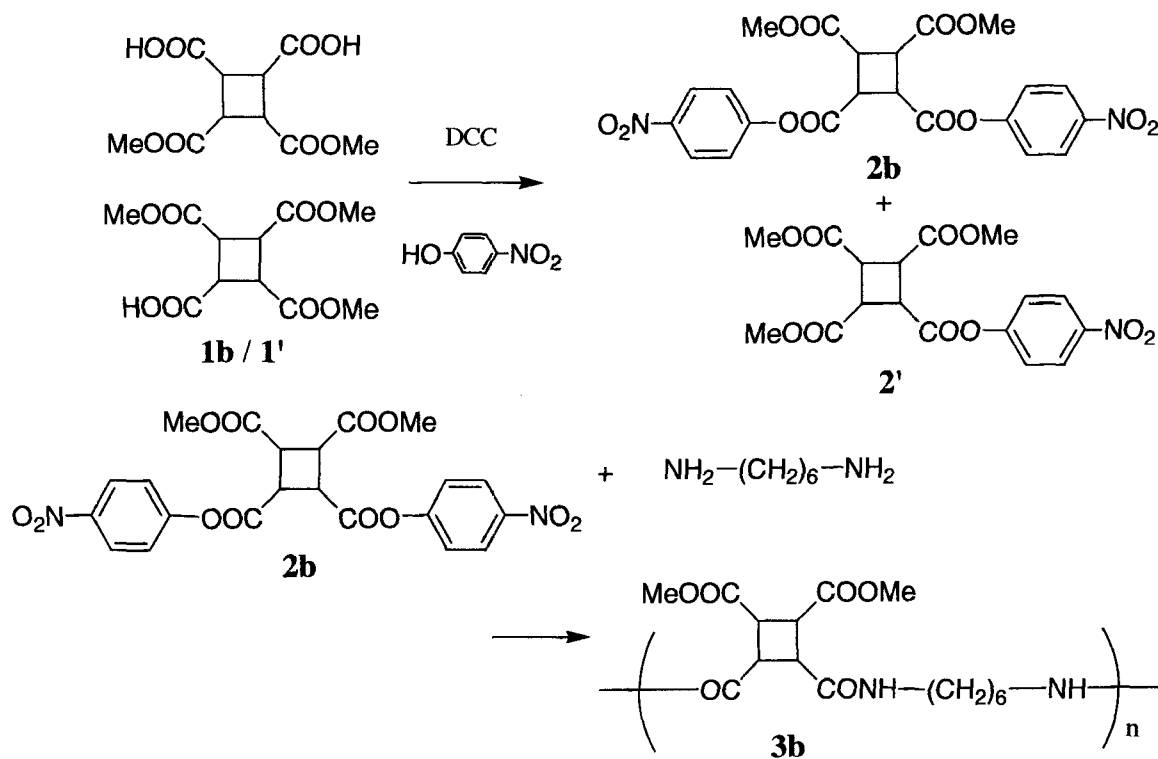
シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 (CBDA) とメタノールとの反応によって 2つの構造異性体を含む **1a**、**1b**、**1'** が生成する。当研究室ではこれまでに、**1a**、**1b** を単離し、各々の構造異性体を出発原料とする酸クロリドとジアミンからのポリイミドの合成を検討してきた^{1,2)}。その過程において **1a** からは高収率でポリアミックエステルが得られるが、**1b** からは得られるポリアミックエステルの収率及び分子量が著しく低下することが明らかとなった。この点について、昨年までに、**1b** と考えられる分離成分に対するモノアミドとのモデル反応を詳細に検討した結果、溶媒への溶解性などが **1b** と類似したトリメチルエステル構造を有する **1'** が含まれていることが明らかとなった²⁾。一方 **1b** を酸成分とするポリアミックエステルは、その構造から、溶媒への溶解性の向上が期待される。そこで本研究では、**1b** の単離方法及び対称面構造を有するポリアミックエステルについて検討することを目的とした。



【実験】

1b と **1'** の混合物 (**1b/1'**) の *p*-ニトロフェニルエステルへの誘導化は、次のように行った。**1b/1'**、ジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC)、*p*-ニトロフェノールを、それぞれベンゼン/アセトニトリル 4:1 混合溶媒に溶解し、**1b/1'** の溶液に DCC 溶液を 5 °C 以下を保ちながら 2 時間かけて滴下し、その後 30 分攪拌した。さらにこの溶液に *p*-ニトロフェノール溶液に 5 °C 以下を保ちながら 2 時間かけて滴下し、その後 12 時間、室温で攪拌した。生成した 2 種類の *p*-ニトロフェニルエステル (**2b/2'**) の分離は、分別再結晶によって行った。ベンゼンから 3 回再結晶した後、トルエンから再結晶をして白色の粉末を得た。これは、¹H-NMR、IR、DSC/TG の測定によりジ-*p*-ニトロフェニルエステル (**2b**) であると確認した。

得られた **2b** からの溶液重合は次のように行った。**2b** とヘキサメチレンジアミンをそれぞれ *N,N*-ジメチルアセトアミド (DMAc) に溶解し、ヘキサメチレンジアミン溶液に **2b** の溶液を -5 °C で滴下し、その後、10 時間攪拌した。反応終了後、反応液をジエチルエーテルに注ぎ、生成物を析出させた。生成物の確認は IR、DSC/TG により行った。



【結果と考察】

対称面構造のジ-*p*-ニトロフェニルエステル **2b** は、分別再結晶法によって単離することができた (Yield 25%)。

2b とヘキサメチレンジアミンの溶液重合は、ポリアミックエステル (**3b**) が高収率 (89%) で **3b** を得た。固有粘度は 0.59 であった。**3b** の溶媒への溶解性を Table 1 に示す。過去に合成された **1a** からのポリアミックエステル (**3a**) と、**1a** と **1b** を単離せずに合成したポリアミックエステル (**3a/b**) の結果も併せて示した。**3b** は、DMAc や NMP といった非プロトン性極性溶媒に対し高い溶解性を示し、さらにクロロホルム / メタノール (4 : 1) 混合溶媒に可溶であり、メタノールにも部分的に溶解した。

しかし、**3a** は、DMAc や NMP といった極性溶媒にしか溶解せず、それらへの溶解性は **3b** と比較して低かった。**1a** と **1b** の構造を持つ **3a/b** も極性溶媒にしか溶解せず、それらの溶解性も **3a** と大差がなかった。

イミド化後のポリイミド (**PI3b**) は、DMAc といった極性溶媒にも溶解しなかった。

Table 1. Solubilities of Poly (amic) ester, Poly (amic) acid and Polyimides

Solvents	Solubility			
	3b	3a	3a/b	PI
Methanol	±	-	-	-
Acetonitrile	-	-	-	-
CHCl ₃ / MeOH	++	-	-	-
DMF	++	+	+	-
DMAc	++	+	+	-
DMSO	++	+	+	-
<i>m</i> -Cresol	++	+	+	-
<i>o</i> -Chlorophenol	++	+	+	-
NMP	++	+	+	-

++, soluble at room temperature; +, soluble on heating; ±, partially soluble or swelling; -, insoluble even on heating.

3b の熱的性質を調べるために DSC / TG 測定を行った (Fig 1)。220 - 230 °C 付近での吸熱ピークは、この温度での TG 曲線の減量率 (実測値 17.0 %、イミド環生成としての理論値 18.8 %) よりメタノール 2 分子の脱離によると判断できる。生成した **PI3b** は 440 °C 付近までの耐熱性を示した。また、既に報告されている **3a** の環化温度 (246 °C)²⁾ と比較すると **3b** は低い温度でイミド環を形成している。これは、**3a** に比べ、**3b** は化学構造の対称性が低いため *Tg* が低くなり、熱運動をしやすくなったためと考えられる。

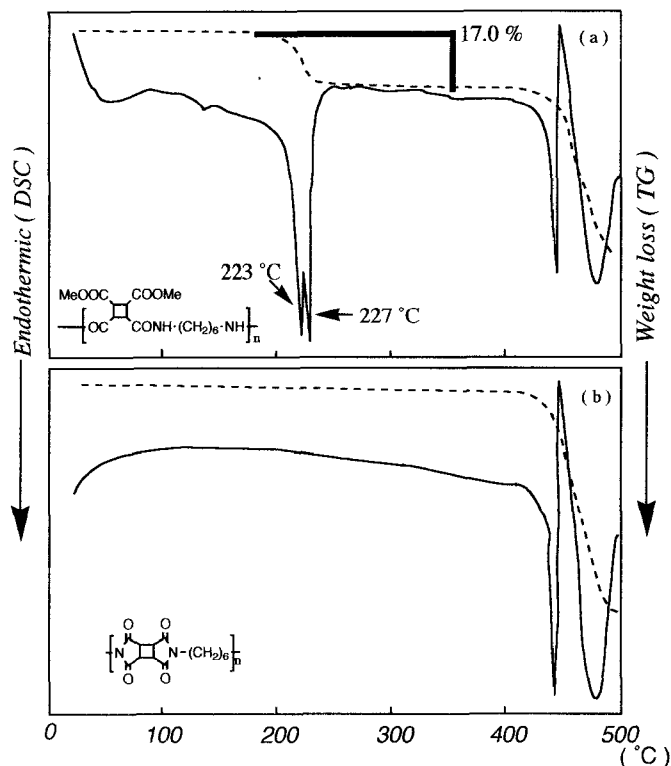
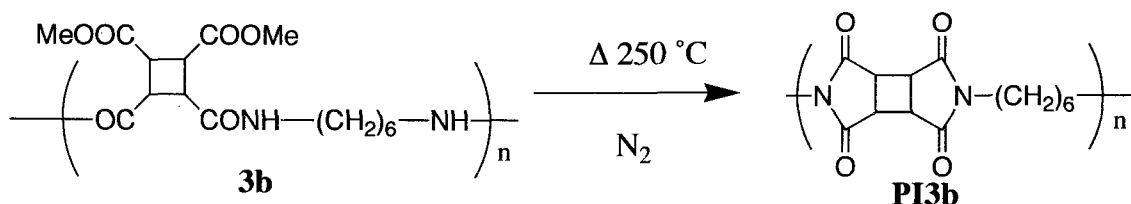


Fig 1. DSC/TG curve of (a): Polyamic ester (**3b**) and (b): Polyimide

3b は、220 °C - 230 °C でイミド化することがわかった。そこで、**3b** のフィルムの加熱によるイミド化を行った。



加熱の過程を観察したところ、220 °C になった辺りからフィルムが軟化し始め、そのまま温度を 230 °C まで上げていくと、フィルムにいくつかの気泡ができた。温度が 230 °C 以上になったところで、見た目には、変化はなくなった。温度は、250 °C まで上げたが、フィルムに着色は見られなかった。加熱したフィルムの DSC / TG を測定したところ (Fig 1)、220 - 230 °C の吸熱ピークは現れず、重量減少も認められなかった。これらのことからイミドが生成していると考えられる。

さらに、加熱前と加熱後のフィルムの IR スペクトルを測定した (Fig 2)。 **3b** の

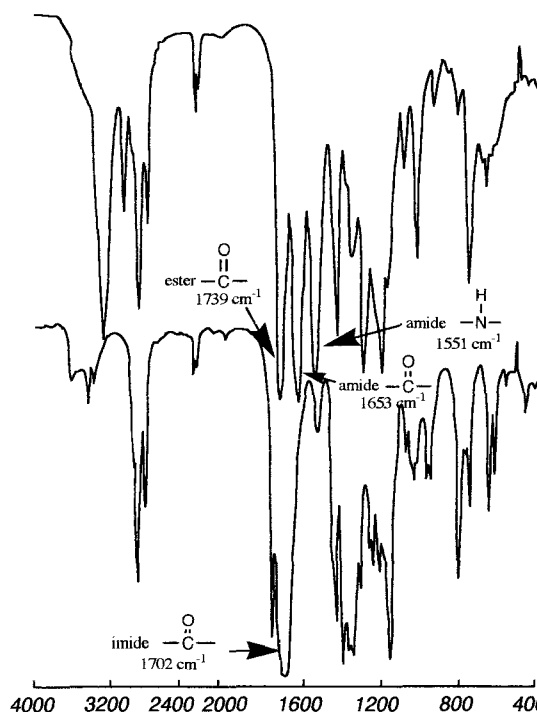


Fig 2. IR spectra (a): poly(amic)ester (**3b**) and (b): polyimide

フィルムは、 1739 cm^{-1} にエステルの $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動、 1653 cm^{-1} にアミドの $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動、 1551 cm^{-1} にアミドの N-H 変角振動の各吸収が確認された。また、加熱後のフィルムは、 1739 cm^{-1} 、 1653 cm^{-1} 、 1551 cm^{-1} の各吸収が

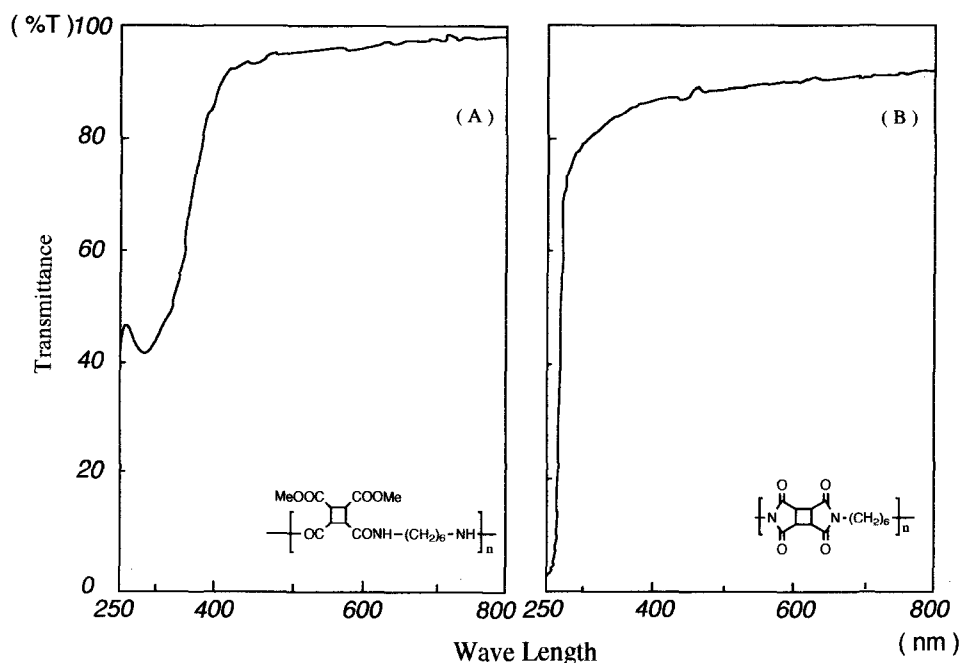


Fig 3. UV spectrum of (A): Poly(amic ester) (**3b**) and (B): Polyimide

消失し、 1702 cm^{-1} のイミド環の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮の存在が確認された。以上の結果から、加熱によって **3b** のフィルムは **PI3b** のフィルムへと変換されることが明らかとなった。

3b 及び **PI3b** のフィルムの透明度を調べる目的で、紫外/可視光スペクトルを測定した (Fig 6)。**3b** は $370\sim 700\text{ nm}$ の領域で 85% 以上の透過率を示し、**PI3b** は $350\sim 700\text{ nm}$ の領域で 85% 以上の透過率を示した。このことから、加熱による着色はないことがわかった。

【総括】

1b/1' の混合物を *p*-ニトロフェノールで誘導化し分別することで純粋な面対称構造のシクロブタンジメチル・ジ*p*-ニトロフェニルエステル (**2b**) を単離することができた。**2b** から面対称シクロブタン構造のポリアミックエステル (**3b**) が生成することができることが明らかとなった。**3b** は、クロロホルム/メタノール (4:1) 混合溶媒に可溶であることが明らかとなった。**3b** のクロロホルム/メタノール溶液から、無色のフィルムが得られた。面対称シクロブタン構造のポリアミックエステル (**3b**) のフィルムから無色ポリイミド (**PI3b**) のフィルムが生成することが明らかとなった。

【参考文献】

- 1) M. Hasegawa, H. Miura, N. Haga and K. Saito, *High Perform. Polym.*, **10**, 11 (1998).
- 2) K. Siato, H. Miura, N. Haga, Y. Tokuda and M. Hasegawa, *7th SPSJ International Polymer Conference* pp. 327 (Yokohama, Japan, Oct. 28, 1999).