

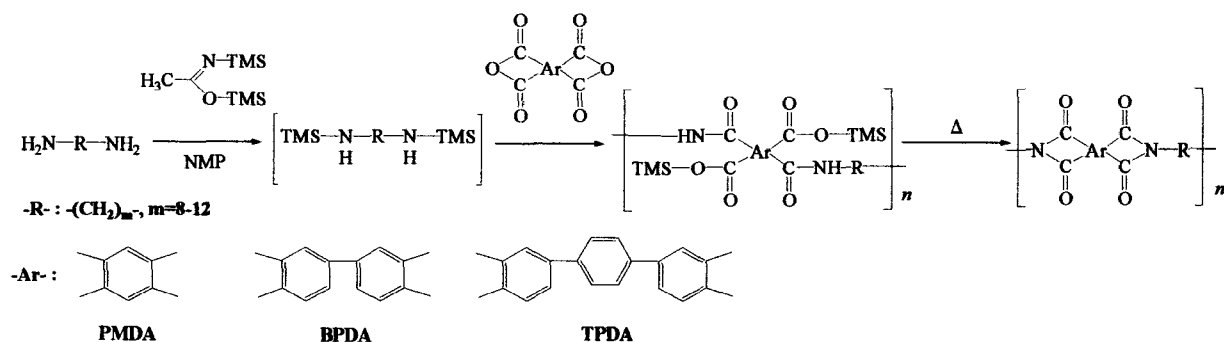
## In situ シリル化法による脂肪族 - 芳香族ポリイミドの合成

岩手大学工学部 大石好行・高橋達弥・倉持牧子・ヤンオラベッツ・森 邦夫

**【要旨】**長さの異なる直鎖の脂肪族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物（ピロメリト酸二無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ターフェニルテトラカルボン酸二無水物）から構成される脂肪族 - 芳香族ポリイミドを、*in situ* シリル化法によりポリアミド酸シリルエステルを経由させ、最終的に 300°C で熱イミド化することにより簡便に合成した。テトラカルボン酸二無水物としてターフェニルテトラカルボン酸二無水物を用いた場合には、DSC 測定と偏光顕微鏡観察の結果から、これまでに報告されていたとおり液晶性ポリイミドとなり、その相転移温度に関しては脂肪族鎖の炭素数の偶奇効果がみられた。

**【緒言】**全芳香族ポリイミドは優れた諸特性から航空宇宙産業や電子材料分野において幅広く利用されているが、芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物を室温で反応させ得られるという合成の容易さも優れた特徴のひとつである。しかし、脂肪族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物からなる脂肪族 - 芳香族ポリイミドはその合成が難しいとされている。一般に、脂肪族ジアミンのアミノ基の塩基性度は芳香族ジアミンのアミノ基の塩基性度に比べ  $10^5 \sim 10^6$  倍も大きく、テトラカルボン酸二無水物との重付加の際に生成するポリアミド酸のカルボキシル基と未反応のジアミンモノマーが反応して難溶性の塩を形成してしまうため、重合系が不均一となり高分子量のポリマーを得ることが困難となっていた。そのため、別途合成法として酸クロリド法、高温溶液法、高圧重合法などが報告されている<sup>1-3)</sup>。当研究室では、ジアミンのアミノ基の活性水素をトリメチルシリル基で置換することで、重付加の際に塩の副生を防ぐことができる *N*-シリル化ジアミン法を提案した<sup>4)</sup>。すなわち、*N*-シリル化ヘキサメチレンジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物の重付加反応により、脂肪族 - 芳香族ポリイミドの合成に成功した。

本研究では、*N*-シリル化ジアミンの単離を必要としない、より簡便な方法である *in situ* シリル化法<sup>5)</sup>を用いて、脂肪族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物からポリアミド酸シリルエステルを経由する脂肪族 - 芳香族ポリイミドの合成を検討した。また、得られたポリイミドフィルムの熱特性および液晶性についても検討をおこなった。



Scheme 1. Synthesis of aliphatic-aromatic polyimides by *in situ* silylation method

**【実験】***in situ* シリル化法による脂肪族 - 芳香族ポリイミドの合成：100 mL の三口フラスコに脂肪族ジアミン (5 mmol) と NMP (20 mL) を加え溶解させた。氷浴上で *N,O*-ビス(トリメチルシリル)アセトアミド (5 mmol) を加え 30 分攪拌し、さらに、室温で 30 分攪拌させた。その後、芳香族テト

ラカルボン酸二無水物を加え 30°C で 3 時間反応させた。反応終了後、反応溶液をガラス板上に流延させ、50°C, 80°C, 100°C で各 2 時間、150°C, 200°C, 250°C で各 1 時間、さらに 300°C で 30 分間減圧下に加熱し、ポリイミドフィルムを作製した。

### 【結果と考察】

**ポリマーの合成** 以前に、*N*-シリル化脂肪族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物の重合から難溶性の塩を形成せずに均一で高分子量のポリマーが得られることを報告している<sup>4)</sup>。本研究では、脂肪族-芳香族ポリイミドを合成するために、より簡便な *in situ* シリル化法<sup>5)</sup>を採用した。*in situ* で誘導した *N*-シリル化ジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物との重付加反応によりポリアミド酸シリルエステルが生成して、難溶性の塩の生成なしに均一な系で重合が進行すると考えた。脂肪族ジアミンをシリルアミド系シリル化剤により *in situ* で *N*-シリル化ジアミンへと誘導し、そこに芳香族テトラカルボン酸二無水物 (ピロメリト酸、ビフェニルテトラカルボン酸、ターフェニルテトラカルボン酸) を加えて 30°C で重合させた。重合は均一系で進行し、透明で粘ちょうなポリアミド酸シリルエステル (PASE) の溶液が得られた。この PASE の対数粘度は 0.36~0.86 dL/g であり、ある程度高分子量のポリマーが得られたと考えられる(表 1)。PASE 溶液をキャストした後、最終的に 300°C まで加熱イミド化することによりポリイミドフィルムを作製することができた。FT-IR によると 300°C で加熱することにより 1680 cm<sup>-1</sup> 付近のアミド結合に由来する C=O のピークが消失することから、イミド化温度 300°C で完全にイミド化されることが考えられる(図 1)。

**ポリマーの特性** 表 2 には得られたポリイミドの熱特性を示している。ガラス転移温度は 81°C~123°C、10wt% 熱分解温度は空气中で 440°C~465°C であった。ガラス転移温度には直鎖の脂肪族ジアミンの構造が大きく影響して

おり、メチレン鎖が長くなるほどガラス転移温度は低くなるという結果になった。熱分解温度は比較的高く、耐熱性のイミド結合に由来している。DSC の測定を行ったところ、降温過程においてピロメリト酸とビフェニルテトラカルボン酸から得られたポリイミドには発熱ピークが 1 つしか観測されな

Table 1. Inherent viscosity of PASE

| diamine                             | dianhydride | $\eta_{inh}$ (dL/g) |
|-------------------------------------|-------------|---------------------|
| -(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -  | PMDA        | 0.36                |
|                                     | BPDA        | 0.52                |
|                                     | TPDA        | 0.75                |
| -(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> -  | PMDA        | 0.57                |
|                                     | BPDA        | 0.60                |
|                                     | TPDA        | 0.49                |
| -(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> - | PMDA        | 0.77                |
|                                     | BPDA        | 0.86                |
|                                     | TPDA        | 0.40                |
| -(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> - | PMDA        | 0.41                |
|                                     | BPDA        | 0.36                |
|                                     | TPDA        | 0.38                |
| -(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> - | PMDA        | 0.46                |
|                                     | BPDA        | 0.48                |
|                                     | TPDA        | 0.72                |

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

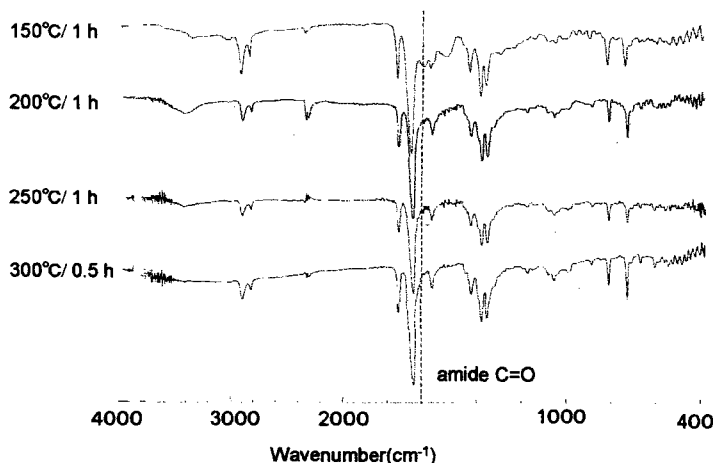


Figure 1. FT-IR spectra of Polyimide film

いことより結晶性、ターフェニルテトラカルボン酸から得られたポリイミドは2つの発熱ピークが観測されたことより、以前に報告されているとおりサーモトロピック液晶性を示すと考えられる(図2)。クロスニコル下で偏光顕微鏡で観察したところ、等方相では暗視野であったが異方性をもつ液晶状態を示す温度領域では複屈折作用により液晶相特有の光学組織が観察され、この組織からネマチック相と考えられる(図3)。このポリイミドにおける相転移温度はメチレン鎖の炭素数が偶数である場合には奇数である場合より等方-液晶、液晶-結晶相の両転移温度共に高くなるという現象、すなわち偶奇効果がみられた。この現象はメチレン鎖の数により分子の構造が変化し、パッキング性にも変化を及ぼすためであると考えられている。

**Table 2.** Thermal properties of polyimide films

| diamine                             | dianhydride | T <sub>g</sub> <sup>a)</sup> (°C) | T <sub>5</sub> <sup>b)</sup> (°C) |                | T <sub>10</sub> <sup>c)</sup> (°C) |                |
|-------------------------------------|-------------|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------|------------------------------------|----------------|
|                                     |             |                                   | Air                               | N <sub>2</sub> | Air                                | N <sub>2</sub> |
| -(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -  | PMDA        | 123                               | 410                               | 470            | 440                                | 480            |
|                                     | BPDA        | 117                               | 425                               | 470            | 455                                | 480            |
|                                     | TPDA        | 108                               | 455                               | 480            | 465                                | 490            |
| -(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> -  | PMDA        | 114                               | 420                               | 470            | 450                                | 480            |
|                                     | BPDA        | 102                               | 430                               | 470            | 460                                | 480            |
|                                     | TPDA        | 102                               | 445                               | 480            | 465                                | 490            |
| -(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> - | PMDA        | 98                                | 420                               | 470            | 440                                | 475            |
|                                     | BPDA        | 88                                | 440                               | 470            | 460                                | 480            |
|                                     | TPDA        | 96                                | 445                               | 480            | 465                                | 490            |
| -(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> - | PMDA        | 95                                | 415                               | 465            | 440                                | 470            |
|                                     | BPDA        | 84                                | 420                               | 470            | 450                                | 480            |
|                                     | TPDA        | 85                                | 430                               | 475            | 460                                | 485            |
| -(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> - | PMDA        | 88                                | 405                               | 465            | 440                                | 470            |
|                                     | BPDA        | 81                                | 440                               | 470            | 460                                | 480            |
|                                     | TPDA        | 83                                | 435                               | 480            | 460                                | 490            |

a) T<sub>g</sub> was obtained by DSC under nitrogen atmosphere at a heating rate of 10°C/min.

b) 5% weight loss temperature was obtained by TG under nitrogen atmosphere at a heating rate of 10°C/min.

c) 10% weight loss temperature was obtained by TG under nitrogen atmosphere at a heating rate of 10°C/min.

**【結言】** 脂肪族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物（ピロメリト酸、ビフェニルテトラカルボン酸、ターフェニルテトラカルボン酸）から構成される脂肪族-芳香族ポリイミドを、*in situ* シリル化法によりポリアミド酸シリルエステルを経由させ、最終的に 300°C で熱イミド化することにより簡便に合成した。重付加は均一系で進行し、透明かつ粘ちょうなポリアミド酸シリルエステル (PASE) の溶液が得られた。ポリアミド酸シリルエステルの対数粘度は 0.4~0.9 dL/g であり、比較的高分子量体であった。ポリイミドのガラス転移温度は 80°C~125°C であり、熱分解温度は 440°C~465°C であった。DSC の測定を行ったところ、降温過程においてピロメリト酸とビフェニルテトラカルボン酸から得られたポリイミドでは発熱ピークが 1 つしか観測されなかったが、ターフェニルテトラカルボン酸から得られたポリイミドでは 2 つの発熱ピークが観測されたことより、報告されているとおりサ

一モトロピック液晶性を示した。この温度領域を偏光顕微鏡で観察したところネマチック液晶相特有の光学組織が観察された。

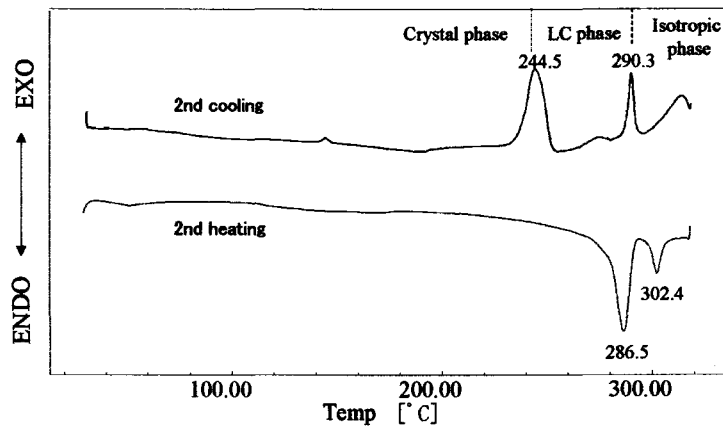


Figure 2. DSC curves of polyimide film [R:-(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-/Ar:TPDA]

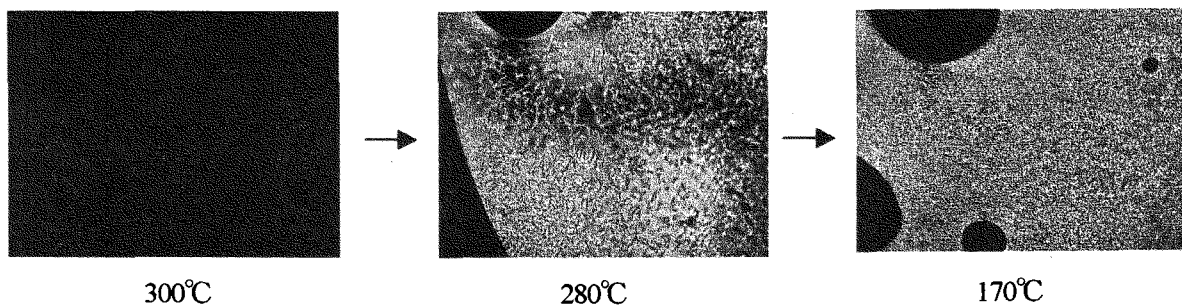


Figure 3. Polarized optical micrographs of polyimide film [R:-(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-/Ar:TPDA]

#### 参考文献

- 1) T. Inoue, M. Kakimoto, Y. Imai, J. Watanabe, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **8**, 299 (1995)
- 2) T. Inoue, M. Kakimoto, Y. Imai, J. Watanabe, *Macromol. Chem. Phys.*, **198**, 519 (1997)
- 3) T. Inoue, M. Kakimoto, Y. Imai, J. Watanabe, *Macromolecules*, **28**, 6368 (1995)
- 4) Y. Oishi, W. Miura, H. Hirahara, K. Mori, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **12**, 217 (1999)
- 5) Y. Oishi, K. Ogasawara, H. Hirahara, K. Mori, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **14**, 37 (2001)

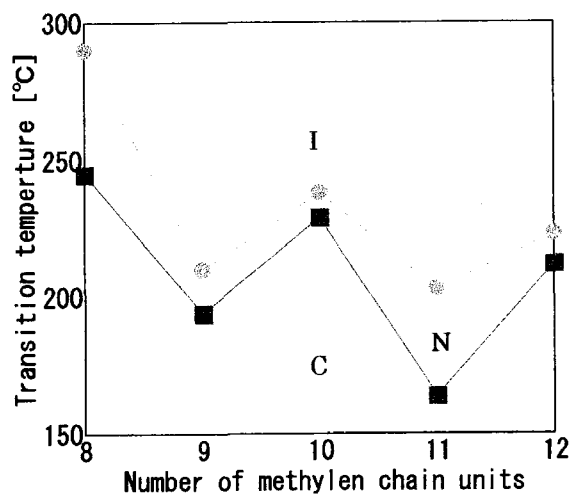


Figure 4. Phase transition temperatures of polyimide films  
I: Isotropic phase, N: Nematic phase, C: Crystal Phase