

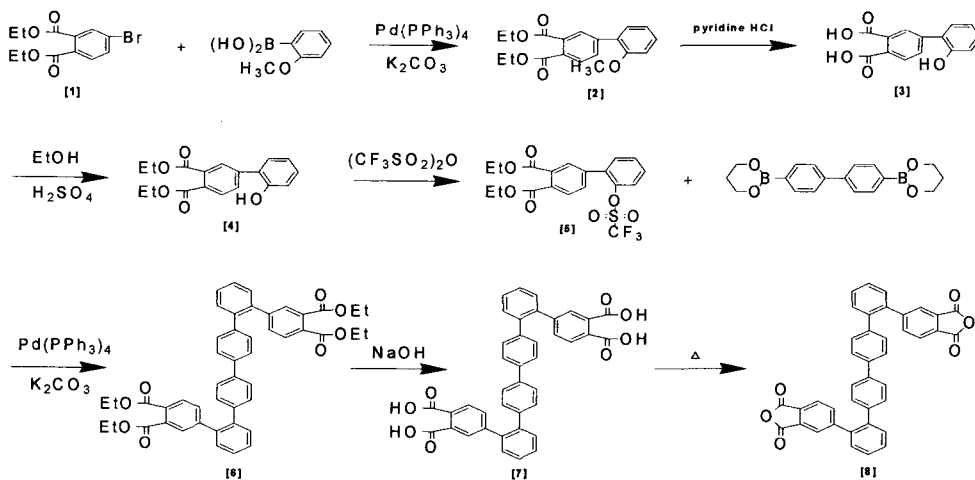
屈曲構造のセクシフェニルテトラカルボン酸二無水物からのポリイミドの合成とその性質

茨城大工 ○中川貴文・森川敦司

要旨： 新規な屈曲型の酸無水物、2,2''-(p-クアテルフェニレン)-ビス(4,4'-フタル酸二無水物)を合成し、それと種々のジアミンとを NMP 中で重合させポリアミド酸を経由する二段階生成法でポリイミドを合成した。ガラス転移温度(Tg)は 280℃~383℃と高く、Tg 以上でも高い弾性率を保持した。

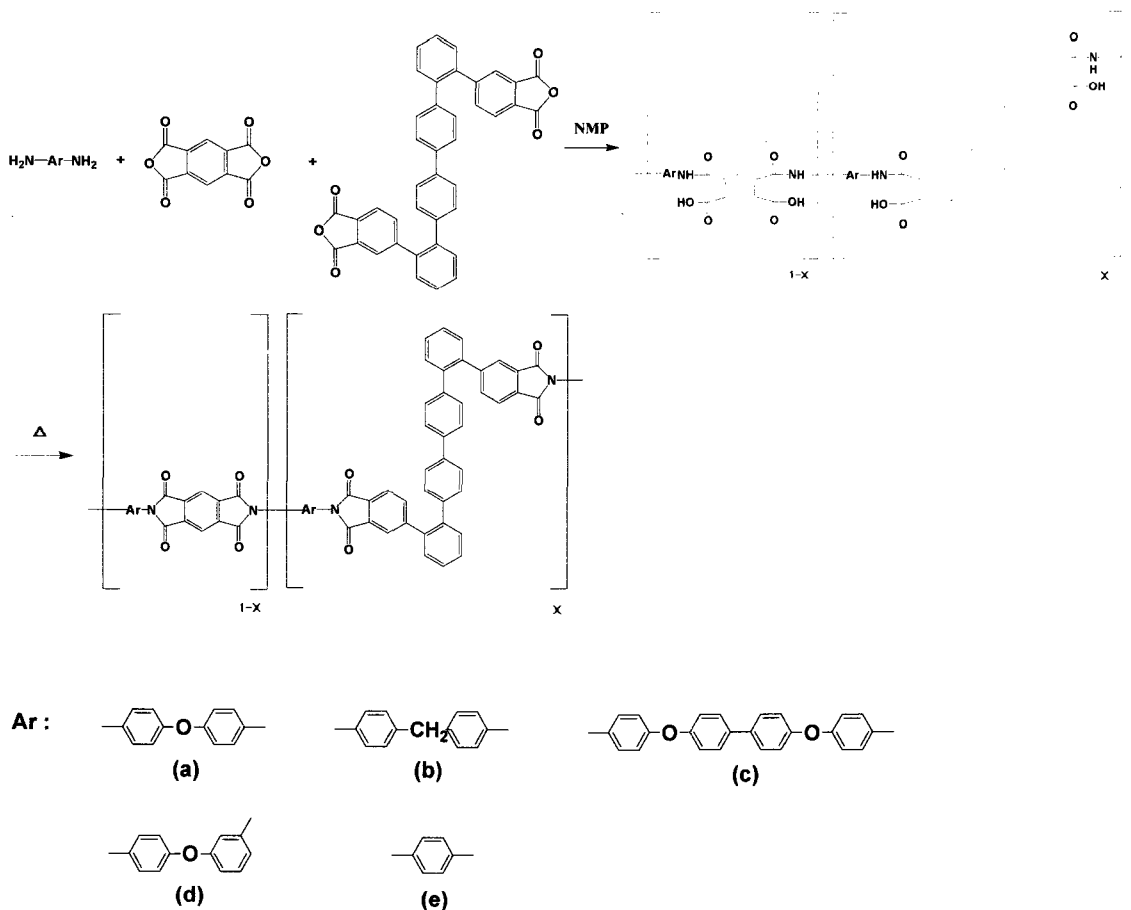
1. 緒言 剛直構造を有するポリイミドは、Tg 以上で弾性率や強度の低下を抑制するという効果が得られている¹⁻⁴⁾。本研究では、屈曲型のセクシフェニルテトラカルボン酸二無水物[8]からのポリイミドを合成しその性質を検討した。この酸無水物は、剛直な構造(長いフェニレン基)を有するが、フェニレン基のオルト位での連結する部分が存在するために、分子運動が阻害され、熱的性質や溶解性などのポリイミドの性質に大きな影響を及ぼすことが期待された。

2. 実験 本研究で用いた酸無水物[8]は、4-ブロモフタル酸ジエチル[1]より、Scheme 1 の経路で合成した。4-ブロモフタル酸ジエチル[1]と 2-メトキシフェニルボロン酸をパラジウム触媒を用いてクロスカップリング反応させ、ジエチル 4-(2-メトキシフェニル)フタル酸エステル[2]とし、ピリジン塩酸塩で処理して[3]とした後、エステル化を行い[4]とした。さらに、トリフルオロメタンスルホン酸で処理することでトリフルオロメタンスルホン酸エステル[5]とした。次に、4,4'-ジフェニレンジボロン酸トリメチレンとのカップリング反応で、屈曲構造のエステル体[6]とし、アルカリで処理した後[7]、加熱閉環反応により酸無水物[8]を得た。酸無水物は約収率 6% で得られた。



Scheme 1

ポリイミドは、アミド酸を経由する二段階生成法により合成した(Scheme 2)。ジアミン(a)~(e)の溶液中に、酸無水物[8]を加え室温で攪拌してポリアミド酸(PAA(a)~(e))の溶液を得た。この溶液をガラスにキャストし、これを減圧下で熱処理してポリイミド(PI(a)~(e))を得た。また無水ピロメリット酸との共重合体も合成した。



Scheme 2

3. 結果と考察

ポリアミド酸(PAA(a)~(e))の固有粘度は0.04~0.17と低く、ポリイミドはフィルムとして得ることはできなかった。したがって動的粘弾性測定は、200~300 k g / c m²でプレス成型してペレット状にして行った。しかしながらPI(d)はプレス成型することができなかった。Figure 1にポリイミドの弾性率の温度依存性を、Figure 2にはtan δの温度依存性を示す。T_g (tan δのピーク温度)は、パラ位で連結されたセクシフェニル構造からのポリイミドよりも高く³⁾、長いフェニレン基がぶつかり合い分子運動を阻害した効果が観測された。また、ポリイミドの貯蔵弾性率は、T_g付近で上昇し、ある温度以上では温度を上げているにもかかわらず、貯蔵弾性率が再び上昇するという特異な挙動を示した。特に、PI (b)は、常温よりも高温下での弾性率の方が高い貯蔵弾性率を保持していた。

この特異な挙動を調べるために、DSC 測定を行った (Figure3)。270°C~380°Cにガラス転移温度が観測され、あるポリイミドはガラス転移温度以上で発熱ピークを示した。この発熱ピークを示す温度は、弾性率が上昇し始める温度と一致していることから、何らかの秩序構造の形成のために、弾性率の低下が抑制されていると考えられる。特に PI (b)においては、より制限された秩序構造の形成が示唆された。次に、熱重量分析を行った。Table I に、ポリイミドのガラス転移温度と 10%重量減少温度を示す。重量減少開始温度は 380~520°Cで 10%重量減少温度は、480°C~554°Cであり、高い耐熱性を保持するポリイミドを合成することができた。

Table I. Thermal behavior of aromatic polyimides.

Polyimides	Tg ^{a)} /°C	Tg ^{b)} /°C	T10 ^{c)} /°C
PI(a)	290	290	551
PI(b)	314	295	554
PI(c)	274	270	535
PI(d)	—	340	480
PI(e)	383	290	510

a) Determined by DMA in nitrogen at a heating rate of 10°Cmin⁻¹.

b) Determined by DSC in nitrogen at a heating rate of 10°Cmin⁻¹.

c) Temperatures at which 10% weight loss was recorded by TG at a heating rate of 10°Cmin⁻¹ in air.

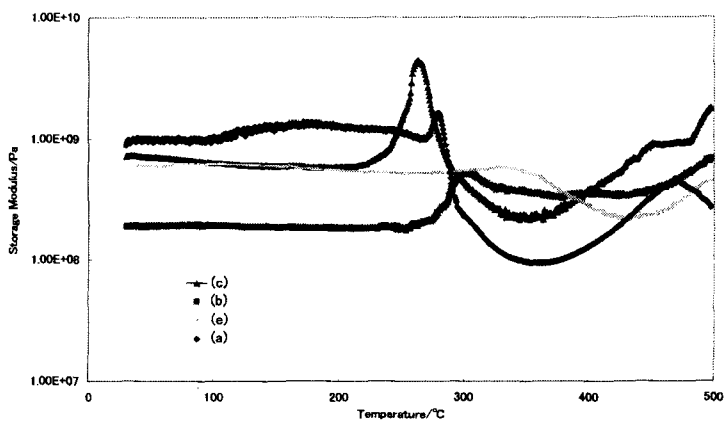


Figure1. Temperature dependence of the dynamic storage modulus for polyimides.

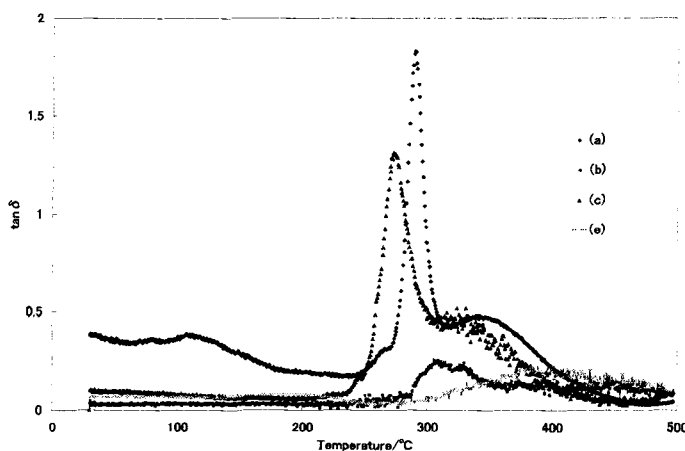


Figure 2. Tan δ curves for polyimides

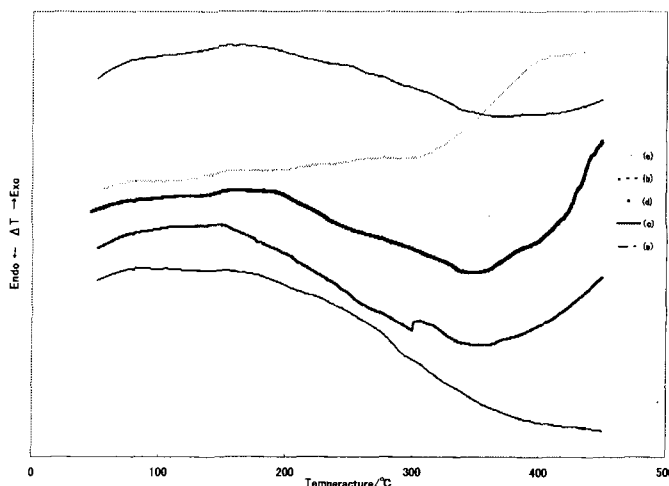


Figure 3. DSC curves for polyimides at heating rate 10°C min⁻¹ in nitrogen.

次に、無水ピロメリット酸との共重合体を合成した。ジアミンの NMP 溶液中に、無水ピロメリット酸と酸無水物[8]を 7/3、9/1 のモル比で加え室温で攪拌してポリアミド酸の溶液を得た。この溶液をガラスにキャストし、これを減圧下で熱処理してポリイミドを得た。得られたポリアミド酸の固有粘度は、0.2~0.37 とホモポリイミドよりも高かったが、強靱なポリイミドフィルムを得ることはできなかった。従って、ホモポリイミド同様にプレス成型して動的粘弾性測定を行った。動的粘弾性測定は、加工成形することができた $\text{coPI(a)}X=0.1$ 、 $\text{coPI(b)}X=0.3$ 、 $\text{coPI(c)}X=0.3$ の 3 種類のコポリイミドについて行った (Figure4)。この 3 種類のコポリイミドは、熱を加えるにつれ貯蔵弾性率が増加していくという効果が現れた。さらに、全てのコポリイミドの DSC 測定を行ったが、酸無水物の添加量による大きな T_g の変化は見られないうが、酸無水物[8]の添加量が多くなるにつれ、 T_g 以後の発熱ピークが鋭く現れていた。

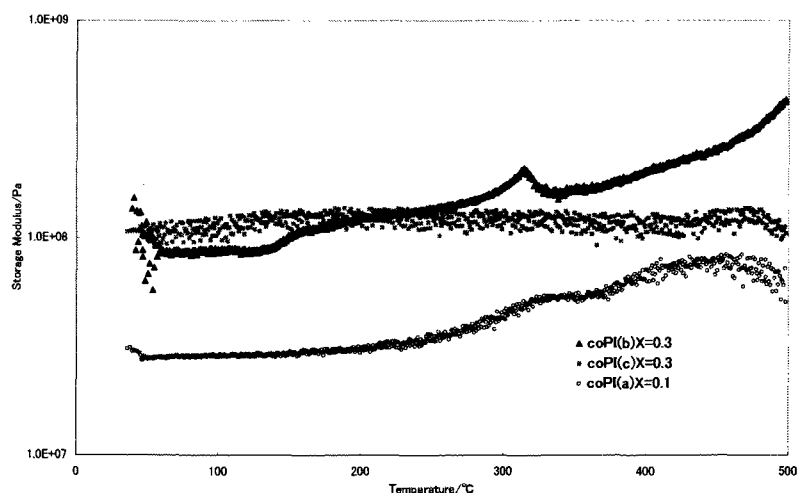


Figure4. Temperature dependence of the dynamic storage modulus for polyimides.

4. 結論 屈曲型の酸無水物、2,2'-(p-クアテルフェニレン)ビス(4,4'-フタル酸二無水物)を合成し、種々の酸無水物と反応させ、ポリイミドを合成した。得られたポリイミドは、分子運動を阻害する構造の効果により、弾性率の上昇、溶解性の向上が見られた。

5. 参考文献

- 1) Morikawa, A., *Polym. J.*, **32**, 275 (2000).
- 2) Morikawa, A., Hosoya, Y., *Polym. J.*, **34**, 544 (2002).
- 3) Morikawa, A., Ono, K., *Polym. J.*, **32**, 948 (2000).
- 4) Morikawa, A., Ono, K., *High. Perform. Poly.*, **13**, S73 (2001).