

# 新規ポリイミド材料に関する研究

愛知工業大学 応用化学科 機能材料研究室

○小木曾哲哉・井上眞一

## Abstract

The polyimide-rotaxane compound ( elastic polyimide-crown: EPI-C ) was synthesized from pre-polymer, which was prepared from 1,6-hexamethylenediisocyanate ( HDI ), triethyleneglycol ( TEG ) and crown-ether ( 18-crown-6-ether: 18C6 ), and pyromellitic dianhydride ( PMDA ) by stirring for 1 hour at 150 °C in *N*-methyl-2-pyrrolidone ( NMP ) under Argon atmosphere. The sheet was formed by treating the reaction mixture in a centrifugal casting machine for 1 hour at 100 °C, and then the sheet that was obtained was cured for 4 hours at 100 °C in reduced atmosphere ( 267 ~ 400 Pa ). The structure of polyimide-rotaxane was conformed by FTIR spectra. Tensile test shows that the modulus extremity decreased and the elongation increase at breaking point by adding 18C6. Swelling rate was increased, water absorption rate was decreased, and glass transition temperature (  $T_g$  ) was raised. These results suggested that this compound is rotaxane compound.

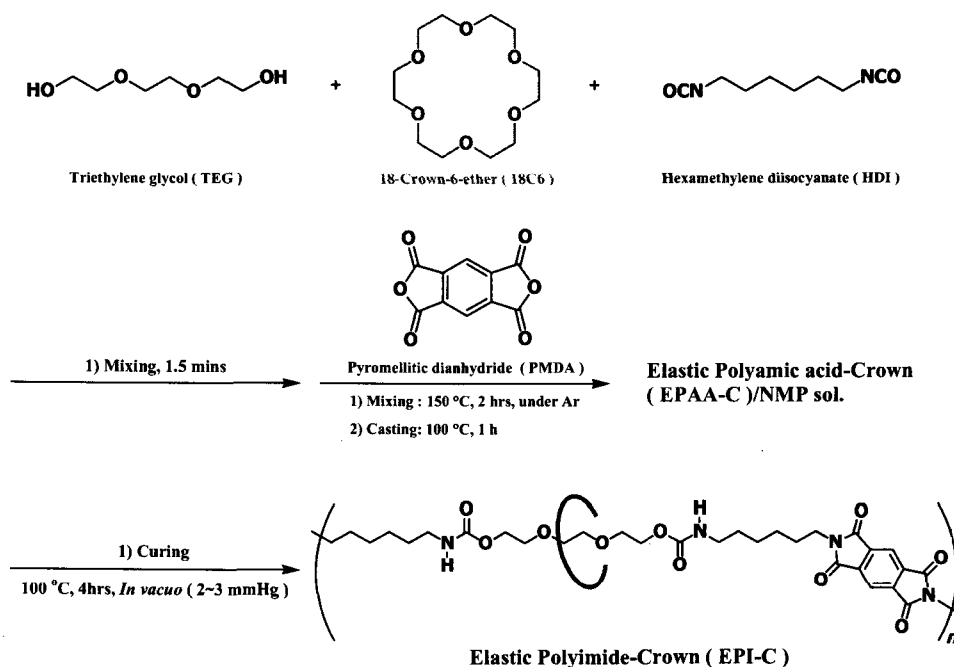
## 1. 緒言および背景

現在、デンドリマー、ロタキサンおよびカテナンなどの非線状形態（トポロジカルな修飾を施した）高分子に関する研究が数多く報告されており<sup>1-10</sup>、次世代を担う高機能・高性能材料としての可能性が期待されている。当研究室では、以前より環状高分子であるクラウンエーテルとスーパーエンジニアリングプラスチックの代表であるポリイミド（PI）とからロタキサン構造を有するPI材料に関する研究を行なってきた。今回は、主鎖として十分に環が通過できる原料を選択し、新規のPI材料の合成に関する研究を行なった。その結果、得られた知見について報告する。

## 2. 実験

反応容器中に 1,6-ヘキサメチレンジイソシアナート（HDI）、トリエチレングリコール（TEG）、18-クラウン-6-エーテル（18C6）および DBTL/THF（触媒）溶液を加え 2 分間かくはんを行ったのち、得られた混合液に *N*-メチル-2-ピロリドン（NMP）を加え均一な溶液とし、さらに、ピロメリット酸二無水物（PMDA）を加え、150 °C で 2 時間、アルゴン雰囲気でかくはんを行い、ポリイミドクラウンエラストマー（EPI-C）溶液とした。次いで、EPI-C 溶液を遠心成形機に流し込み、100 °C で 1 時間かけてシート化を行ない、得られたシートをさらに 4 時間かけて減圧処理（100 °C / 267 ~ 400 Pa）することにより、目的とする EPI-C シートを調製した。反応式を **Scheme 1** に示す。

### Scheme 1. Synthesis of Elastic Polyimide-Crown ( EPI-C )



### 3. 結果および考察

各 EPI の配合表を Table 1 に、各種環状化合物 ( 18C6, 15-クラウン-5-エーテル 15C5 ) および 12-クラウン-4-エーテル ( 12C4 ) およびプレポリマー各部位の原子間距離 (  $D_A$  ) および実距離 (  $D_R$  ) を Table 2 示す。イソシアナート基最大径は 3.18 Å と 18C6 の平均内径 ( 4.43 Å ) と比べて小さく、

プレポリマー重合時にロタキサン構造をとる可能性は十分にある。また、プレポリマーのメチレン基の直径は 1.86 Å と各環状化合物の内径に比べ小さな値を示し、環状化合物がメチレン鎖間を移動するのに十分な距離であると考えられる。調製した各 EPI/NMP 溶液は粘性で褐色の液体となった。また、各 EPI のシートに透過性は無く、濁った黄色あるいは褐色を呈した。

Table 1. Recipe for the Elastic Polyimide-Crown ( EPI-C )

Sample name	Reagent ( $\times 10^{-3}$ mol )			
	TEG <sup>a</sup>	HDI <sup>b</sup>	PMDA <sup>c</sup>	Ring compound
EPI-C <sub>18</sub>	1.00	2.00	1.00	18C6 <sup>d</sup> 1.00
EPI-C <sub>15</sub>	1.00	2.00	1.00	15C5 <sup>e</sup> 1.00
EPI-C <sub>12</sub>	1.00	2.00	1.00	12C4 <sup>f</sup> 1.00
EPI-D	1.00	2.00	1.00	Dg <sup>g</sup> 2.00
EPI	1.00	2.00	1.00	- -

<sup>a</sup>Triethylene glycol, Mw = 150.18. <sup>b</sup>Hexamethylene diisocyanate, Mw = 168.19.

<sup>c</sup>Pyromellitic dianhydride, Mw = 254.15. <sup>d</sup>18-Crown-6-ether, Mw = 264.32.

<sup>e</sup>15-Crown-5-ether, Mw = 220.26. <sup>f</sup>12-Crown-4-ether, Mw = 176.21.

<sup>g</sup>1-Diethyleneglycol dimethylether, Mw = 134.17.

Table 2. Atomic Distance and Real Distance of Ring Compounds

Reagent	Chemical structure	Chosen atoms	$R_A1 + R_A2^a$	Atomic distance <sup>b</sup>		Real distance	
			( Å )	Max ( Å )	Min ( Å )	Max ( Å )	Min ( Å )
18C6 <sup>c</sup>		C-C O-O	1.54 1.46	7.29 -	- 4.57	5.75 -	- 3.11
15C5 <sup>d</sup>		C-C O-O	1.54 1.46	6.13 -	- 3.80	4.59 -	- 2.34
12C4 <sup>e</sup>		C-C O-O	1.54 1.46	5.06 -	- 3.43	3.52 -	- 1.97
Prepolymer		N-C-O H-C-H	0.73 0.74	2.45 1.12	- -	3.18 1.86	- -
EPI		O-C-N-C=O O-C-C-C-H	1.46 1.10	4.63 5.71	- -	6.09 6.81	- -

<sup>a</sup>Atomic radius. <sup>b</sup>Atomic distance were measured by CS Chem. 3D ( MM2 ) program.

<sup>c</sup>18-Crown-6-ether, Mw = 264.32. <sup>d</sup>15-Crown-5-ether, Mw = 220.26. <sup>e</sup>12-Crown-4-ether, Mw = 176.21.

特に、1-ジエチルグリコールジエチルエーテル (Dg) を添加した EPI-D は強い褐色を示した。

EPI-C<sub>18</sub> の構造決定は FTIR スペクトルにより行った。以下に FTIR スペクトルの結果を示す。

FTIR (EPI-C<sub>18</sub> Film): 3328 (N-H 伸縮振動)、2930, 2858 (C-H 伸縮振動)、1768, 1696 (C=O 伸縮振動)、1524 (N-H 変角振動)、1458 (C-H 変角振動)、1364 (C-N 伸縮振動)、951 (C-O-C 伸縮振動) および 727 cm<sup>-1</sup> (C=O 変角振動)。

EPI と比較するとエーテル基の特性振動 (951 cm<sup>-1</sup>) が新たに現れており 18C6 の導入を支持する結果となった。また、EPI-C<sub>15</sub> および EPI-C<sub>12</sub> の FTIR スペクトルも同様の結果を示した。

各 EPI-C の引張試験の結果 (応力-ひずみ曲線) を Figure 1 に示す。すべての EPI-C においてモジュラスの低下が見られ、とくに EPI-C<sub>18</sub> のモジュラスの低下は著しく、破断伸度は 313 %、破断強度は 24.8 MPa と EPI (205 %, 32.4 MPa) に比べてエラストマーとしての挙動を強く示した。また、EPI-C<sub>15</sub> の破断強度は 26.9 MPa と EPI と比較して低く、EPI-C<sub>12</sub> の破断強度は 35.9 MPa と高い値を示した。破断伸度は 208 % および 209 % と EPI とほぼ同等の値を示した。一方、鎖状エーテルを用いた EPI-D は EPI に比べモジュラスは増加し、破断強度は 44.4 MPa と大きな値を示した。膨潤試験および示唆走査熱量測定 (DSC) の結果を Table 2 に示す。EPI-C の膨潤度は 146 ~ 155 % と EPI (138 %) に比べ増加し、EPI-D は 140 % とほぼ EPI と同等の値を示した。DSC 測定では、各 EPI-C の TEG に起因するガラス転移温度 ( $T_{gl}$ ) は EPI-C<sub>18</sub> では -20 °C に現れ、EPI-C<sub>15</sub> では -14 °C、EPI-D では -6 °C、EPI-C<sub>12</sub> では -2 °C と順に EPI の  $T_{gl}$  (-3 °C) に近い値を示した。また、350 °C 付近にイミド基の配向に起因するピーク (EPI-C<sub>18</sub>:  $T_H$  = 349 °C, EPI-C<sub>15</sub>:  $T_H$  = 301 および 342 °C, EPI-C<sub>12</sub>:  $T_H$  = 358 °C および EPI-D: 359 °C)

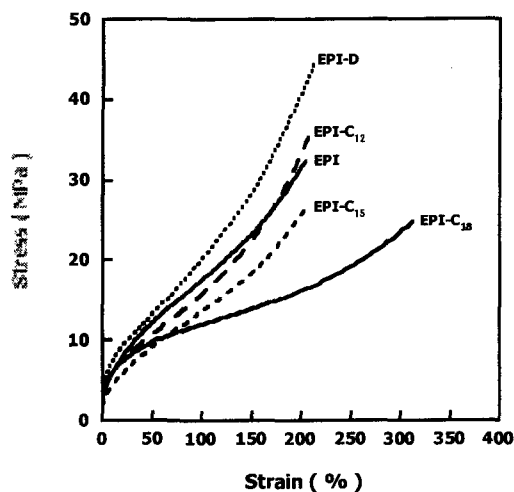


Figure 1. Tensile test ( Stress-Strain curves ) of elastic polyimide containing various crown-ethers ( PIE-C ), tensile properties are measured at room temperature ( 23 ± 2 °C ) with a strain speed of 100 mm/min.

Table 3. Physical Properties of Elastic Polyimide-Crown

Sample name	Swelling Rate (%)	DSC	
		$T_{gl}$ (°C)	$T_H$ (°C)
EPI-C <sub>18</sub>	146	-20	349
EPI-C <sub>15</sub>	154	-14	301, 342
EPI-C <sub>12</sub>	155	-2	358
EPI-D	140	-6	345
EPI	138	-3	359

Swelling test conditions: Solvent = tetrahydrofuran ( THF ), measurement temperature = room temperature ( 23 ± 2 °C ), measurement time = 24 hrs. Differential scanning calorimetry ( DSC ) measurements were performed at a heating rate of 10 °C/min over the temperature range -100 ~ 400 °C under an Ar atmosphere.

が現れたが、発熱エネルギーの大きさは EPI の半分程度となり、エーテル化合物の導入がイミド基の配向に影響を与えることが確認された。

#### 4. 結論

環状エーテルを用いることでロタキサン構造を有する新規イミド材料の合成を試みた。各 EPI-C の構造決定は FTIR スペクトルによって確認され、使用したエーテル化合物に起因するピークが確認された。環状エーテルの導入された EPI-C では全体的な引張モジュラスの低下、膨潤度の上昇および  $T_g$  の低温側へのシフトなど物性に変化が見られ、イミド基の凝集性を緩和しエラストマー的な挙動を強く示した。とりわけ、18C6 を用いた EPI-C<sub>18</sub> はエラストマーに近い挙動を顕著に示すとともに、鎖状エーテル (Dg) を用いて合成した EPI-D は樹脂的な挙動を強く示した。これらの結果より、ロタキサン構造を有する可能性が示唆された。ロタキサンのように分子鎖にトポロジカルに修飾されたポリマーの合成は決定的な構造証明が解明されておらず、多くの問題が残されている。近い将来、トポロジカルに修飾されたポリマーによる高機能・高性能材料としての活躍が実現するのは間違いないであろう。

#### 5. 参考文献

- [1]. D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, J. Roeck, J. Ryder and P. Smith, *Polymer J.*, 17, **1985**, 117.
- [2]. D. A. Tomalia, *Adv. Mater.*, 6, **1994**, 529.
- [3]. G. R. Newkome, *Moorefield, Weinheim*, **1996**.
- [4]. J. M. J. Fréchet, *Science*, 263, **1994**, 1711.
- [5]. F. Zeng and S. C. Zimmerman, *Chem. Rev.*, 97, **1997**, 1681.
- [6]. D.-L. Jiang and T. Aida, *Network Polymer*, 17, **1996**, 179.
- [7]. G. Schill, *Catenanes, Rotaxanes and Knots*, Academic Press, New York, **1971**.
- [8]. P. L. Anelli, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Delgado, M. V. Reddington, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, D. Philip, M. Pietraszkiewicz, L. Prodi, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent and D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, **1992**, 193.
- [9]. I. T. Harrison and S. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, **1967**, 5723.
- [10]. I. T. Harrison, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1972**, 231.

---

#### Synthesis of Nobel Polyimide Material : Polyimide-Rotaxane

Tetsuya KOGISO, and Shin-ichi INOUE

Department of Applied Chemistry, Aichi Institute of Technology

1247 Yachigusa, Yakusa-cho, Toyota, Aichi 470-0392, Japan

Phone: +81-565-48-8121 (ext.2211), Fax: +81-565-48-0076, E-mail: [sh-inoue@aitech.ac.jp](mailto:sh-inoue@aitech.ac.jp).