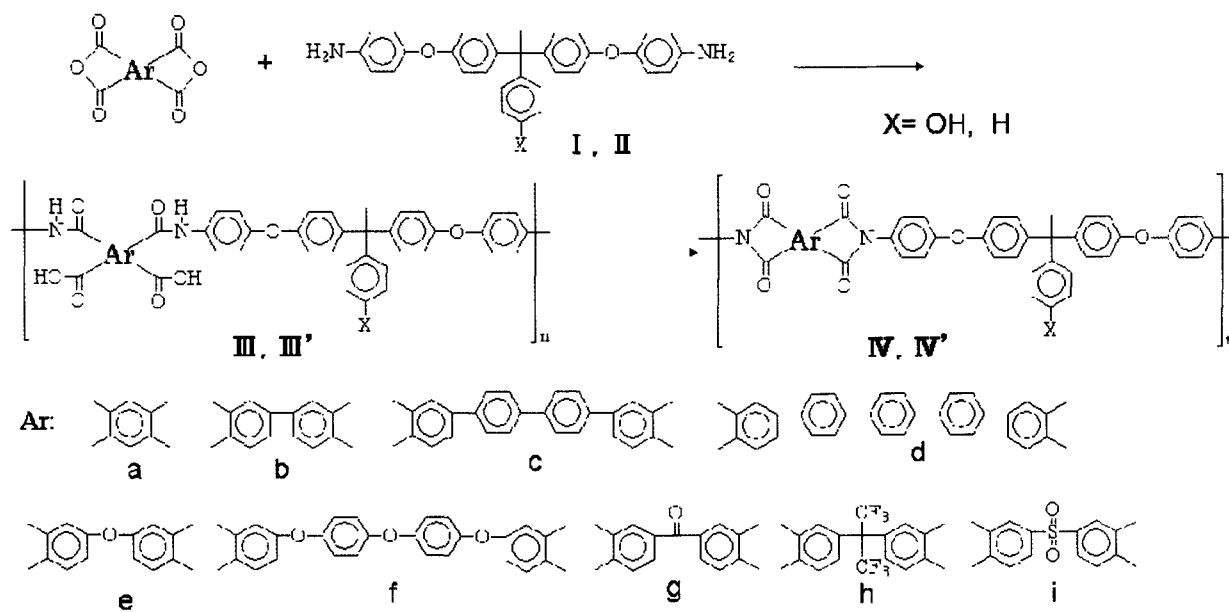


【緒言】 側鎖に導入した置換基は、ポリイミドの性質に大きな影響を及ぼすことが知られている[1-4]。そこで本研究では、水酸基を有する新規なジアミン、1,1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-1-(4-ヒドロキシフェニル)エタン I (X=OH)からポリイミドを合成し、その性質を検討した。得られたポリイミドは側鎖の水酸基により、分子間で水素結合することが期待され、熱的性質への影響を主に検討した。比較のため水酸基を持たないジアミン 1,1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-1-フェニルエタン II (X=H)からもポリイミドを合成した。

【実験】 ジアミン I, II は、それぞれ 1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、4,4'-(α -メチルベンジリデン)ビスフェノールを出発物質として、4-フルオロニトロベンゼンとの芳香族求核置換反応、水素添加反応を用いて合成した。得られたジアミンと種々の酸無水物を NMP 中で開環重付加反応させ、ポリアミド酸とした。このポリアミド酸の溶液をガラス板の上にキャストし、フィルム化した後、100°C・200°C・300°C 各 1 時間減圧下で熱処理し、ポリイミドのフィルムを得た(Scheme 1)。ポリアミド酸の状態で測定した固有粘度の値は 0.30-1.19 dl g^{-1} であり、ほとんどのポリイミドは強靱なフィルムとして得られた (Table 1)。



Scheme 1

Table 1. Inherent viscosity of poly (amic acids) (III a-i) and (III' a-i)

	IIIa	IIIb	IIIc	III d	III e	III f	III g	III h	III i
$\eta_a / dl g^{-1}$	0.45	0.51	1.19	0.52	0.71	0.53	0.42	0.78	0.59
	III'a	III'b	III'c	III'd	III'e	III'f	III'g	III'h	III'i
$\eta_a / dl g^{-1}$	0.30	0.37	0.81	0.67	0.38	0.38	0.31	0.45	0.37

^aMeasured at 0.5gdl⁻¹ in NMP at 30°C.

得られたポリイミドの熱的性質を調べるため、示差走査熱量測定 (DSC)、動的粘弾性測定 (DMA) 及び、熱重量分析 (TGA) を行った。ポリイミドIV(X=OH), IV'(X=H)の DSC, DMA ($\tan \delta$) により求められたガラス転移温度 (T_g) 及び、熱重量分析 (TGA) により求められた空気中での分解開始温度 (T_d)、10%重量減少温度 (T_{10}) の値をそれぞれ **Table 2**, **Table 3** に示す。DSCにおいて全てのポリイミドはガラス転移温度 (T_g) だけが観測された。DSC で求めた T_g の値は、ポリイミドIVでは 235–310°C, IV'では 216–309°Cであり、水酸基を有するポリイミドIVの方が高く、水酸基による水素結合の存在が示唆された。しかしながら、 T_d および T_{10} の値はIV'の方が高く、水酸基を持たないポリイミドの方が熱安定性には優れていることがわかった。

Table2. Thermal behavior of polyimides IVa-i)

polyimide	$T_g/^\circ\text{C}^a$	$T_g/^\circ\text{C}^b$	$T_d/^\circ\text{C}^c$	$T_{10}/^\circ\text{C}^d$
IVa	309	327	385	515
IVb	260	294	390	535
IVc	280	276	385	540
IVd	275	279	405	540
IVe	266	267	370	525
IVf	235	234	400	535
IVg	262	266	385	525
IVh	280	291	370	505
IVi	285	286	340	495

^aDetermined by DSC in nitrogen at a heating rate of 10°Cmin⁻¹. ^bDetermined by DMA at a heating rate of 5°Cmin⁻¹ and a frequency of 1.0Hz. ^cTemperature at which decomposition initiate was recorded by TG at heating rate of 10°Cmin⁻¹ in air. ^dTemperature at which 10% weight loss was recorded by TG at heating rate of 10°Cmin⁻¹ in air.

Table3. Thermal behavior of polyimides IV'a-i)

polyimide	$T_g/^\circ\text{C}^a$	$T_g/^\circ\text{C}^b$	$T_d/^\circ\text{C}^c$	$T_{10}/^\circ\text{C}^d$
IV'a	310	307	445	525
IV'b	260	263	450	535
IV'c	253	250	455	555
IV'd	258	251	450	560
IV'e	234	- ^e	440	535
IV'f	216	216	445	525
IV'g	240	247	440	515
IV'h	255	262	445	530
IV'i	265	270	430	520

^aDetermined by DSC in nitrogen at a heating rate of 10°Cmin⁻¹. ^bDetermined by DMA at a heating rate of 5°Cmin⁻¹ and a frequency of 1.0Hz. ^cTemperature at which decomposition initiate was recorded by TG at heating rate of 10°Cmin⁻¹ in air. ^dTemperature at which 10% weight loss was recorded by TG at heating rate of 10°Cmin⁻¹ in air. ^e Not measured by DMA.

Figure 1 にベンゾフェノンテトラカルボン酸からのポリイミドIVg, IV'g のDMA測定の結果を示す。水酸基を有するポリイミドIVは水酸基を有さないポリイミドIV'に比べ、貯蔵弾性率が低下し始める温度および $\tan \delta$ が最大値を示す温度 (T_g) が高く、さらに T_g 以上での貯蔵弾性率の低下の度合いも小さく、このことから水酸基による水素結合の存在が示唆された。

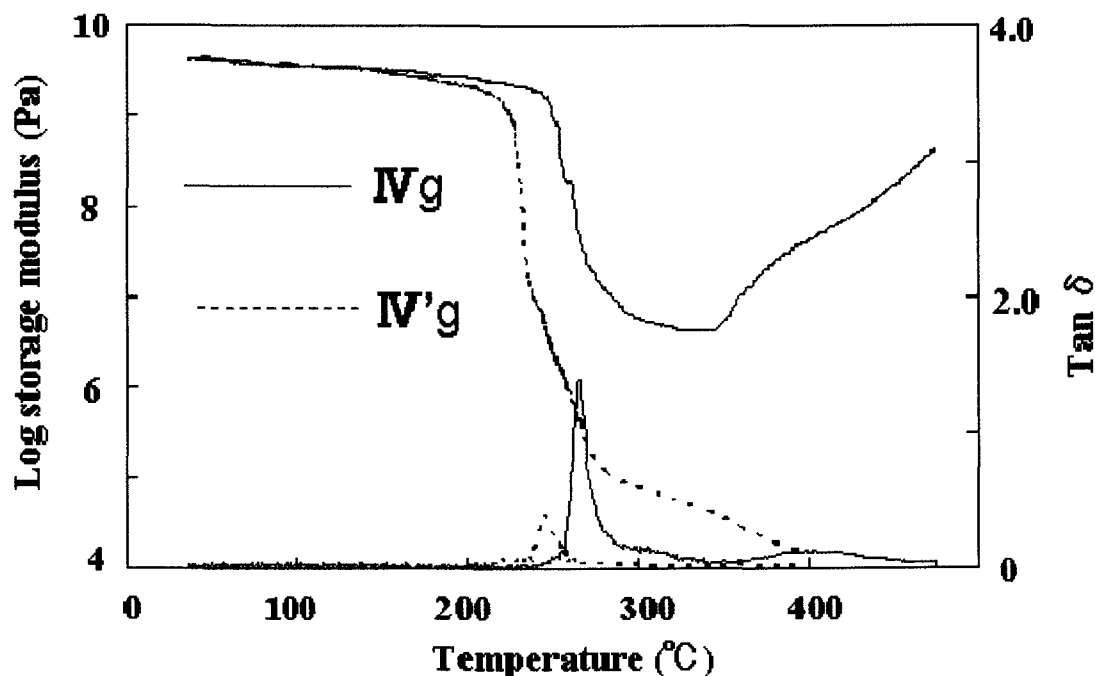


Figure 1. DMA curves of polyimides IVg and IV'g.

この水素結合の存在を確認するため、無水ピロメリット酸からのポリイミドフィルムIVa, IV'a のIR測定を行った (Figure 2)。IVa では、 $3200\text{-}3500\text{cm}^{-1}$ に水酸基に起因する吸収が観測され、またIVa, IV'a で 1780cm^{-1} 付近に観測されたカルボニル基に起因する吸収を比較すると、IVaの方が 5cm^{-1} 低波数側であり、水酸基とカルボニル基が水素結合していることが確認された。

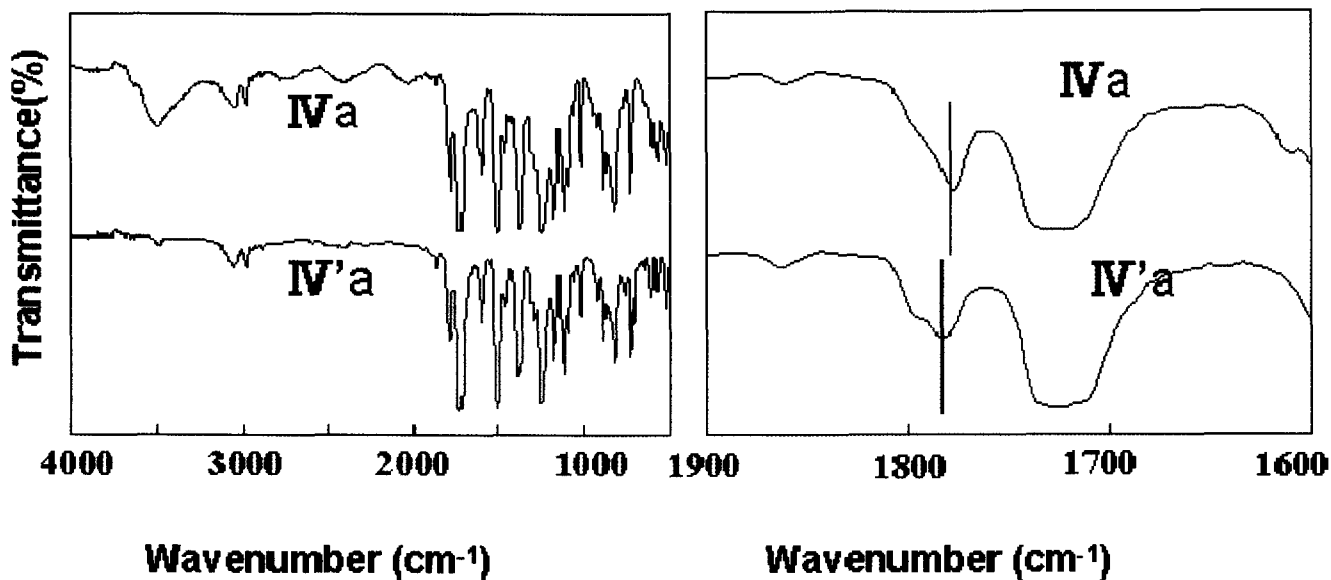


Figure 2. IR spectra of polyimides IVa and IV'a.

【結論】, 1,1-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ・1- (4-ヒドロキシフェニル) エタン 1,1-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ・1-フェニル・エタンからポリイミドを合成し, ポリイミド側鎖に存在する水酸基がポリイミドの性質に及ぼす影響を比較検討した。IR測定により, 水酸基とカルボニル基が水素結合していることが確認され, その水素結合によりポリイミドの分子間力が大きくなり, ガラス転移温度が高くなることが確認された。

References

- [1] Bes, L., Rousseau, A., Boutevin, B., Mercier, R., Sillion, B., Toussaere, E., M., *High. Perform. Poly.*, **12**, 169 (2000).
- [2] Akimoto, S., Jikei, M., Kakimoto, M., *High. Perform. Poly.*, **12**, 177 (2000).
- [3] Schab-Balcerzak, E., Sek, D., *High. Perform. Poly.*, **13**, 45 (2001).
- [4] Okabe, T., Morikawa, A., *High Perform. Polym.*, **20**, 53 (2008).