

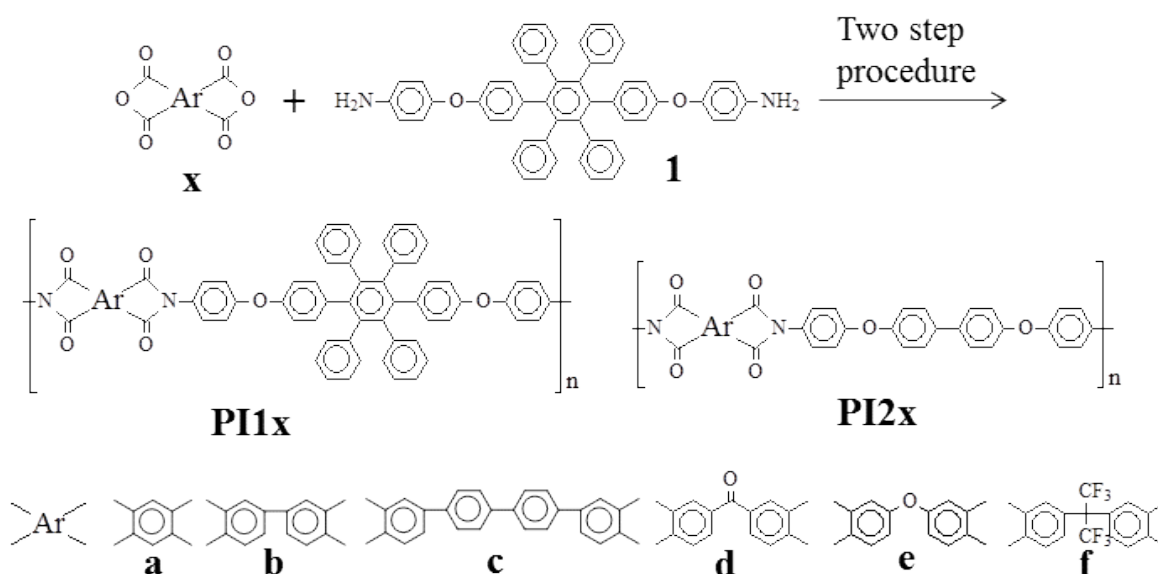
ヘキサフェニルベンゼン骨格を有するポリイミドの合成とその性質

茨城大工・鍋島秀太○森川敦司

要旨 ヘキサフェニルベンゼン骨格をエーテル結合で連結した構造のジアミン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)-2,3,5,6-テトラフェニル-ベンゼン(**1**)を合成し、これを種々のテトラカルボン酸無水物と反応させ、ポリイミド(**PI1x**)を合成し、その性質を検討した。ポリイミドのガラス転移温度(T_g)は270~353°Cであり、単位ユニット内にエーテル結合を2つ有する類似構造のジアミン4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニルからのポリイミド(**PI2x**)より高く、ヘキサフェニルベンゼン骨格の大きさが、エーテル結合の回転を阻害していることが示唆された。また、室温または加熱することで、アミド系溶媒等に可溶であった。

諸言 我々は、2,2'位にフェニル基やトリフルオロメチル基を有する4,4'-ジアミノジフェニルエーテルから可溶性ポリイミドを合成し、報告している[1-3]。2,2'位の置換基の存在のため、ポリイミドの自由体積が大きくなっていることが示唆された。今回、より自由体積が大きいと考えられるヘキサフェニルベンゼン骨格を有する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、単位ユニットが大きくイミド基含有率が低いため、比誘電率(ϵ)が低くなることも期待された。

実験 2,5-ビス(メトキシフェニル)-3,4-ジフェニルシクロペンタジエノン[4]を出発物質として4段階で合成した**1**からポリアミド酸を経由する二段階法により、ポリイミド(**PI1x**)を合成した(Scheme 1)。N-メチル-2-ピロリゾン(NMP)中で**1**と芳香族酸無水物(**a-f**)を反応させポリアミド酸(**PAA1x**)とし、この溶液をガラス板上にキャストし、これを乾燥後、減圧下で熱処理(100 °C-1h、200 °C-1h、300 °C-1h)して、ポリイミドフィルムを得た。ポリアミド酸の状態での固有粘度は0.79-0.92であり(Table 1)、全てのポリイミドが透明で強靱なフィルムとして得られた。



Scheme 1. Synthesis of polyimide **PI1x** and structure of **PI2x**.

Table 1. Synthesis of polyamic acid **PAA1x**.

Polyamic acid	PAA1a	PAA1b	PAA1c	PAA1d	PAA1e	PAA1f
Yield / %	95	95	94	97	95	94
$\eta_{inh} / \text{dLg}^{-1}$	0.84	0.92	0.79	0.90	0.86	0.91

^a Polymerization was carried out with 1.00 mmol each monomer in 10.0 ml NMP at room temperature for 24 h under nitrogen. ^b Measured at 0.5 g dL⁻¹ in NMP at 30 °C.

結果と考察 全てのポリイミド **PI1x** の熱的性質を示差走査熱量計 (DSC) 測定、熱重量分析 (TGA)、動的粘弾性測定 (DMA) により検討した。全ての **PI1x** は非晶質と考えられ、DSC 測定では、 T_g のみが観測された。**Table 2** に **PI1x** の T_g 、10%重量減少温度 (T_{10})、**PI2x** の T_g を示す。

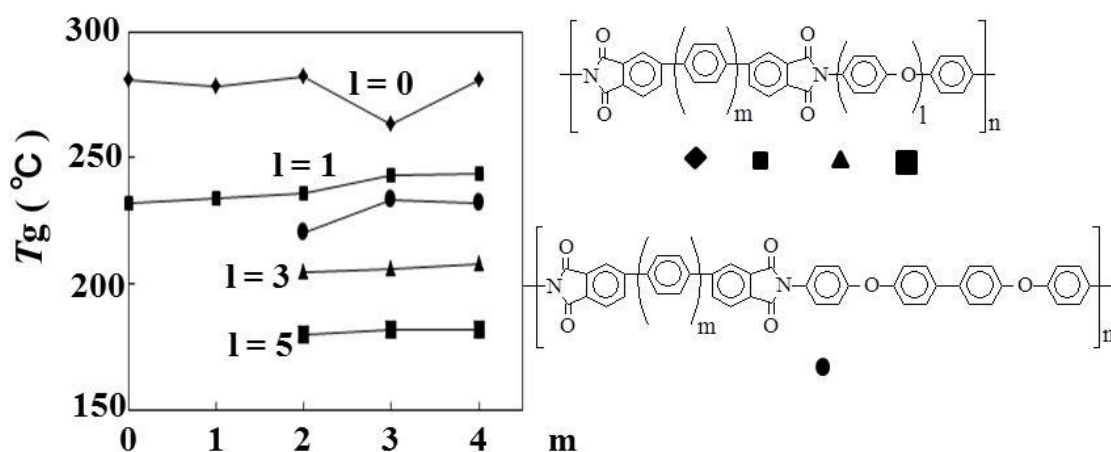
Table 2. Thermal properties of **PI1x** and T_g s of **PI2x**.

Polyimide	PI1a	PI1b	PI1c	PI1d	PI1e	PI1f
$T_g^a / ^\circ\text{C}$	352 (256 ^b)	308 (230 ^b)	319 (220 ^b)	293 (232 ^b)	289 (258 ^b)	308 (288 ^b)
$T_{10}^c / ^\circ\text{C}$	565	575	575	555	560	545
$T_{10}^d / ^\circ\text{C}$	610	617	622	605	608	584

^a Determined by DSC in nitrogen at a heating rate of 10 °C min⁻¹. ^b T_g of **PI2x** [5].

^c Temperature at which 10% weight loss was recorded by TG at a heating rate of 10 °C min⁻¹ in air. ^d Temperature at which 10% weight loss was recorded by TG at a heating rate of 10 °C min⁻¹ in nitrogen.

主鎖中に、エーテル、カルボニル、メチレンなどの連結基を有するポリイミドの T_g は連結基の回転障壁エネルギー (回転運動の起こしにくさ) により決まると報告されており[6]、著者らは、様々な数 ($m=0\sim 4$) のフェニレン基を有するテトラカルボン酸二無水物とエーテル連結基を有するジアミンからのポリイミドの T_g は、フェニレン基の数でなく、エーテル連結基の数(l)に依存することを報告している (**Figure 1**) [7]。

**Figure 1.** Dependence of T_g s on the number (m) of phenylene units and the number (l) of ether units.

従って、**PI1x** と **PI2x** はどちらも単位ユニット中にエーテル連結基を2つ有するので、ほぼ等しい T_g を示すと考えられる。しかしながら、**PI1x** の T_g は **PI2x** の T_g より、はるかに高く、特に **PI1a**、**PI1b** では相当する **PI2a**、**PI2b** よりも 80°C 近い高い値を示し、ヘキサフェニルベンゼン骨格の大きさがエーテル連結基の回転運動を阻害していることが示唆された。

DMA 測定では、全ての **PI1x** の T_g が $\text{Tan}\delta$ ピークとして観測され、 T_g 付近で貯蔵弾性率 (E') の温度上昇による低下が激しくなるのが観測された。**Figure 2** に **PI1a**、**PI1b**、**PI1e** の DMA 測定結果を示す。ガラス転移での E' の低下する度合いに注目すると無水ピロメリット酸からの **PI1a** が最も小さく、**PI1b**、**PI1e** は、ほぼ等しかった。ガラス転移での E' の低下の度合いは、**PI1a** 以外では、ほとんど酸無水物部の構造に依存しなかった。特にオキシジフタル酸無水物からのポリイミドは T_g 以上の温度で E' が 10^5 Pa 以下にまで低下するものが多いが、**PI1e** は 10^6 Pa 以上の E' を示した。大きなヘキサフェニルベンゼン骨格の効果が、ポリイミドの動的粘弾性特性にも観測された。

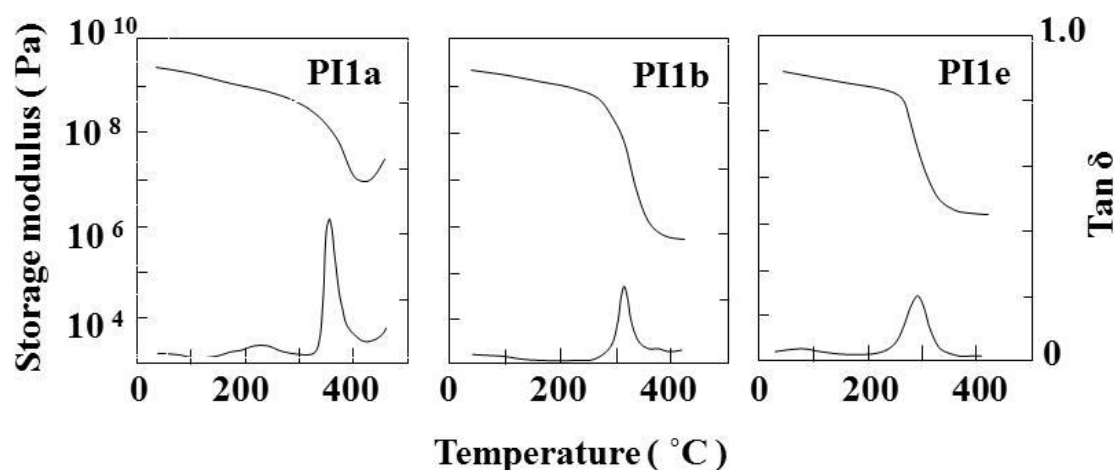


Figure 2. DMA curves of **PI1a**, **PI1b** and **PI1e**.

Table 4. Comparison of solubilities of **PI1x** with those of **PI2x**.

Polyimide	PI1a	PI1b	PI1c	PI1d	PI1e	PI1f
NMP	+++ (-- ^a)	++ (-- ^a)	++ (- ^a)	+++ (-- ^a)	+++ (-- ^a)	+++ (++ ^a)
DMAc	+++ (-- ^a)	++ (-- ^a)	- (-- ^a)	+++ (-- ^a)	+++ (-- ^a)	+++ (+++ ^a)
DMF	++ (-- ^a)	- (-- ^a)	- (-- ^a)	++ (-- ^a)	++ (-- ^a)	++ (+++ ^a)
<i>m</i> -Cresol	++ (-- ^a)	++ (-- ^a)	++ (- ^a)	++ (-- ^a)	++ (-- ^a)	++ (++ ^a)
Pyridine	- (-- ^a)	-- (-- ^a)	-- (-- ^a)	- (-- ^a)	- (-- ^a)	- (+++ ^a)
THF	--	--	--	--	--	--
Methanol	-- (-- ^a)	-- (-- ^a)	-- (-- ^a)	-- (-- ^a)	-- (-- ^a)	-- (-- ^a)

Solubility: +++, soluble at room temperature; ++, soluble on heating; +, precipitation after cooling hot solution; -, partially soluble on heating, --, insoluble. Abbreviation of solvent: NMP, *N*-methyl-2-pyrrolidone; DMAc, *N,N*-dimethylacetamide; DMF, *N,N*-dimethylformamide; THF; tetrahydrofuran. ^a Solubility of **PI2x** [5].

ポリイミド **PI1x** と **PI2x** の溶解性の比較を **Table 4** に示す。**PI2x** は、**PI2f** のみがアミド系溶媒、*m*-クレゾールに溶解するのに対して、**PI1x** は、無水ピロメリット酸からの **PI1a**、テトラカルボン酸二無水物部に連結基を有する **PI1d**、**PI1e**、**PI1f** が NMP、DMAc に室温で可溶であり、他の **PI1b** と **PI1c** は NMP、DMAc 加熱することで溶解した。また、全てが加熱することで *m*-クレゾールに溶解し、大きなヘキサフェニルベンゼン骨格の効果が、溶解性にも現れた。

ポリイミドフィルムの 656 nm 光の屈折率 (n) を測定し、式 $\epsilon = 1.1 n^2$ から ϵ を計算した。**Table 5** に **PI1x** のイミド基含有率、(単位ユニット中のイミド基の分子量=140/単位ユニットの分子量) ×100、と ϵ 値を示す。単位ユニット中に占めるイミド基の割合が低いため、低い ϵ 値を示し、特にヘキサフルオロイソプロピリデン基を有する **PI1f** が最も低い値を示した。

Table 5. Imide group content and ϵ of **PI1x**.

Polyimide	PI1a	PI1b	PI1c	PI1d	PI1e	PI1f
イミド基含有率	15.0	13.9	12.1	13.5	13.7	12.1
比誘電率 (ϵ)	2.83	2.76	2.74	2.77	2.80	2.68

まとめ ヘキサフェニルベンゼン骨格をエーテル結合で連結した構造のジアミン(**1**)を合成し、これを種々のテトラカルボン酸無水物と反応させ、ポリイミドを合成し、その性質を検討した。ポリイミドのガラス転移温度 (T_g) は 270~353°C であり、予想される T_g よりも高く、室温または加熱することで、アミド系溶媒等に可溶であり、ヘキサフェニルベンゼン骨格の大きさが顕著にポリイミドの性質に現れた。また、単位ユニット中に占めるイミド基の割合が低くなるため、低い比誘電率値を示した。

参考文献

- [1] A. Morikawa, T. Furukawa and Y. Moriyama, *Polym. J.* **37** (2005) p759-766.
- [2] A. Morikawa, T. Furukawa and Y. Moriyama, *High. Perform Polym.* **18** (2006) p593-602.
- [3] A. Satoh and A. Morikawa, *High. Perform Polym.* **22** (2010) p412-427.
- [4] Beringer, F. M., Huang, S. J. *J. Org. Chem.* **29**, 445-448 (1964).
- [5] Hsiao, S.-H. Yang, C.-P. Lin, C.-K., *Journal of Polymer Reserch*, **2**, 1-12 (1995).
- [6] J. De Abajo and J. G. de la Campa, *Advance in Polymer Science*, Vol 140, © Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1999), p24-59.
- [7] Morikawa, A. , *HIGH PERFORMANCE POLYMERS AND ENGINEERING PLASTICS* (Mittal, V.), Ch. 7, 205-242 (Wiley, Salem, 2011).