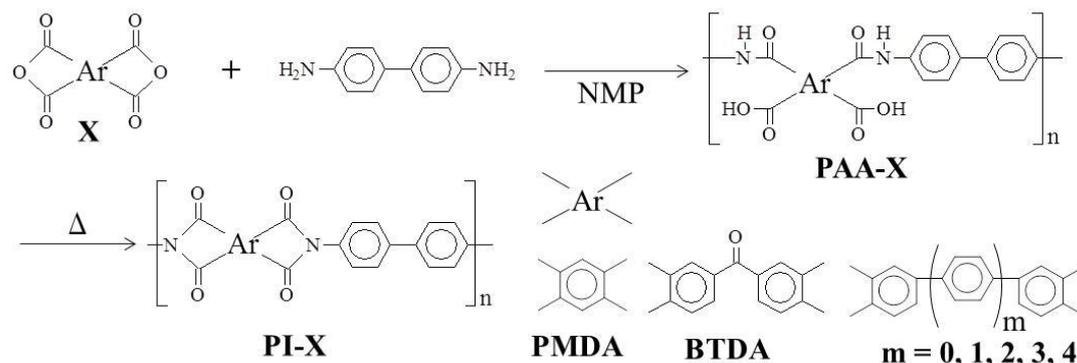


# ベンジジンからの線状構造を有するポリイミドの合成とその性質

(茨城大工) ○森川敦司 本澤朋幸

Rigid aromatic polyimide (**PI-m**)s were synthesized from benzidine and dianhydrides having various number (*m*) of phenylene units by a conventional two-step procedure of ring-opening polyaddition in NMP and subsequent thermal cyclic dehydration. The polyimides were characterized by differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TG), and dynamic mechanical analysis (DMA), and the thermal properties were compared on the basis of the number (*m*) of phenylene units. The values of glass transition temperatures ( $T_g$ ) of **PI-1**, **PI-2**, and **PI-3** were higher than that of **PI-0** and the decrease in the modulus above  $T_g$  decreased with increasing *m*. 34 °C was higher in  $T_g$  value of **PI-5** than that of the polyimide from *p*-phenylenediamine and dianhydride having phenylene units same as **PI-5**.

1. 諸言 我々はパラ位で連結された長いフェニレン基を有する直線構造の酸二無水物,  $m = 2, m = 3, m = 4$  と様々なジアミンからポリイミドを合成し, その性質をフェニレン基の数を基に検討した<sup>1)</sup>。動的粘弾性測定では,  $\text{Tan}\delta$  ピーク温度によるガラス転移温度 ( $T_g$ ) はフェニレン基の数にほとんど依存しないが,  $T_g$  以上での弾性率の低下の度合いはフェニレン基の数が増えるほど小さくなった。今回, *p*-フェニレンジアミン (PPDA) よりフェニレン基が多いベンジジンからポリイミドを合成し, ジアミン部のフェニレン基を1つ多くした効果を検討した。



Scheme. Synthesis of polyimide **PI-X** from benzidine.

2. 実験 ポリイミドは二段階合成法で **PAA-X** フィルムを熱処理 (100°C-1 h, 200°C-1 h, 300°C-1 h) して合成した。

### 3. 結果と考察

示唆走査熱量測定により求められた  $T_g$ , 熱重量測定により求められた 10%重量減少温度 ( $T_{10}$ ) の値を **Table 2** に示す。ポリイミドは 470 °C まで重量減少を示さず,  $T_{10}$  の値は空气中 560~590°C, 窒素中 575~640°C であり, *m* が多いほどわずかに高くなった。ポリイミドの  $\text{Tan } \delta$  ピーク温度に相当する  $T_g$  は, 相当する **PPDA** からのポリイミドより 30 °C 近く高く, アミン部のフェニレン基を多くした効果が観測された。**PPDA** からのポリイミドのように  $T_g$  以上での弾性率の低下の度合いは *m* が多いほど小さくなった。Figure 1 には *m* の数が最も多い **PI-3** と同数の  $m = 3$  と **PPDA** からのポリイミド, 4,4'-ジ

フェニルエーテル(ODA)からのポリイミドの動力学的特性を示す。屈曲性のエーテル結合の存在しない **PI-3** と PPDA からのポリイミドの  $T_g$  以上での弾性率の低下の度合いは非常に小さく、 $\tan \delta$  ピーク温度に相当する  $T_g$  値は **PI-3** の方が PPDA からのポリイミドより 34 °C 高くなった。

Table 2. Thermal properties of polyimides **PI-x**.

Polyimide	$T_g$ (°C) <sup>a</sup>	$T_g$ (°C) <sup>b</sup>	$T_{10}$ (°C) <sup>c</sup>	$T_{10}$ (°C) <sup>d</sup>
PI-PMDA	290	- <sup>f</sup>	560	575
PI-0	- <sup>e</sup>	287 (270) <sup>g</sup>	570	595
PI-1	- <sup>e</sup>	308 (270) <sup>g</sup>	570	605
PI-2	- <sup>e</sup>	313 (280) <sup>g</sup>	580	638
PI-3	- <sup>e</sup>	314 (280) <sup>g</sup>	585	640
PI-4	- <sup>e</sup>	- <sup>f</sup>	590	640
PI-BTDA	290	- <sup>f</sup>	560	580

<sup>a</sup> Determined by differential scanning calorimetry in nitrogen at a heating rate of 10 °C min<sup>-1</sup>.

<sup>b</sup> Determined by dynamic mechanical analysis ( $\tan \delta$ ) at a heating rate of 5 °C min<sup>-1</sup>.

<sup>c</sup> Temperature at which 10% weight loss was recorded by TG at 10 °C min<sup>-1</sup> in air.

<sup>d</sup> Temperature at which 10% weight loss was recorded by TG at 10 °C min<sup>-1</sup> in nitrogen.

<sup>e</sup> Not detected up to 450 °C. <sup>f</sup> Not prepared film.

<sup>g</sup>  $T_g$  values of polyimides from *p*-phenylenediamine.

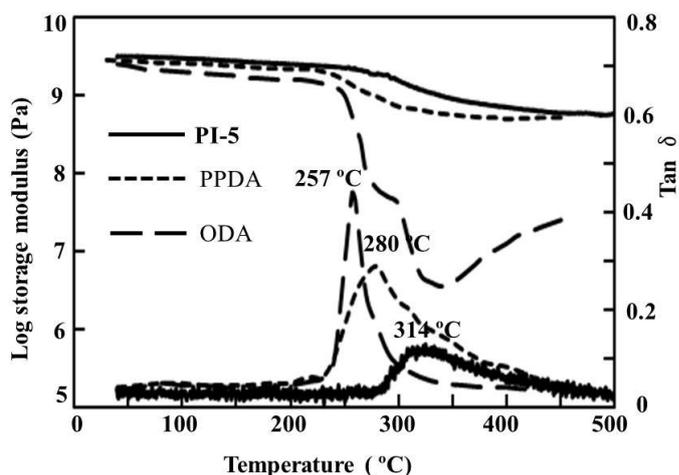


Figure 1. Comparison of DMA curves of polyimides from dianhydride ( $m = 3$ ).

**4. 結論** ベンジジンからポリイミドを合成し、その性質を酸二無水物内部のパラ位で連結されたフェニレン基の数 ( $m$ ) に基づいて比較した。**PI-3** の  $T_g$  値は、PPDA からのポリイミドより 34 °C 高く、分子鎖の直線性が高くした効果が観測された。

## 5. 参考文献

1) Morikawa A. *HIGH PERFORMANCE POLYMERS AND ENGINEERING PLASTICS* 2011; Chapter 7 :205-242, Edited by Mittal, V., Wiley.