

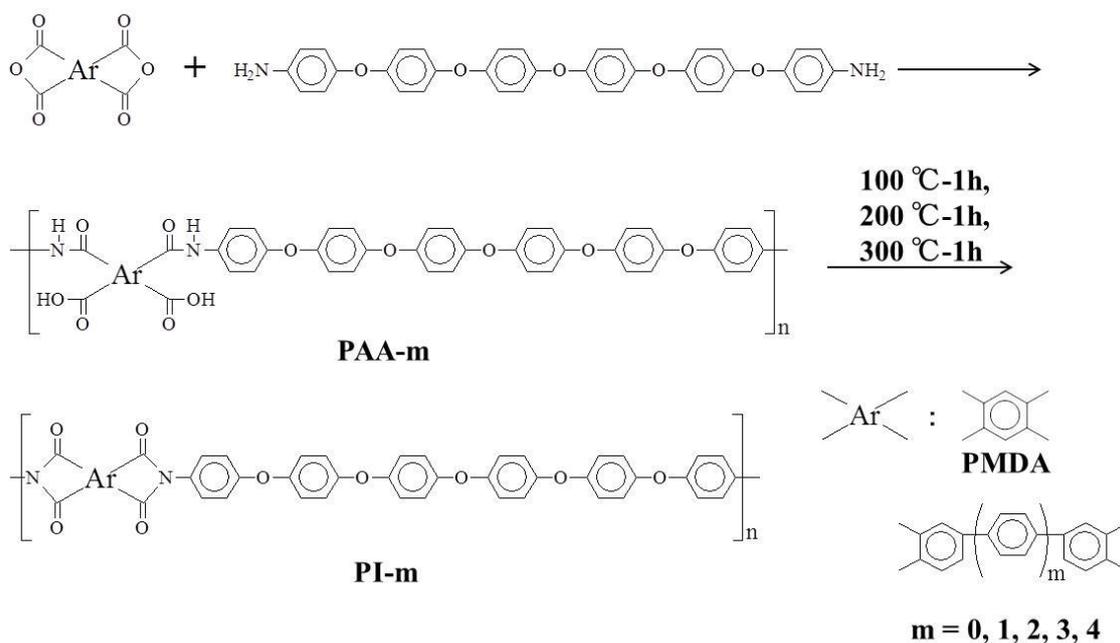
ビス{4-[4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ]フェニル}エーテルと 様々な数のフェニレン基を有する酸二無水物からのポリイミドの合 成とその性質

(茨城大工) ○森川敦司 梅澤敦彦

A new para-substituted aryl ether diamine, bis{4-[4-(4-aminophenoxy)phenoxy]phenyl} ether, was synthesized in four steps starting from bis(4-bromophenyl) ether. New aromatic polyimides **PI-m**, with 5 ether linkages per monomer unit, were prepared from this diamine and various tetracarboxylic dianhydrides, pyromellitic dianhydride, 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride, 3,3'',4,4''-*p*-terphenylltetracarboxylic dianhydride, 3,3''',4,4'''-*p*-quaterphenylltetracarboxylic dianhydride, 3,3''''',4,4''''-*p*-quinquephenylltetracarboxylic dianhydride, and 3,3''''',4,4'''''-*p*-sexiphenylltetracarboxylic dianhydride, by conventional two-step procedure that included ring-opening polymerization in NMP and subsequent thermal cyclic dehydration. The thermal properties of polyimides were compared, and discussed on the basis of number of the phenylene units in the dianhydrides.

1. 諸言 我々はパラ位で連結した様々な数のフェニレン基を有する直線構造の酸二無水物, *p*-クアテルフェニルテトラカルボン酸二無水物($m = 2$)¹⁾, *p*-キルクフェニルテトラカルボン酸二無水物($m = 3$)²⁾, *p*-セクシフェニルテトラカルボン酸二無水物($m = 4$)³⁾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⁴⁾。動的粘弾性測定では, $\tan \delta$ 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多くなるほど小さくなるという傾向が観測された。今回, 一分子中にエーテル連結基を5つ有するジアミンと, パラ位で連結された様々な数のフェニレン基を有する酸二無水物からポリイミドを合成し, ポリイミドの性質をフェニレン基の数 (m) を基にして比較, 検討した。

2. 実験 本研究で用いたジアミンは, ビス(4-ブロモフェニル)エーテルとポタジウム(4-メトキシフェノレート)の反応で, エーテル連結基を3つ有するジメトキシ体として, メトキシ基を水酸基に誘導, 4-フルオロニトロベンゼンと芳香族求核置換反応後, ニトロ基の還元で合成した。ポリイミドは, ポリアミド酸を経由する二段階法で合成した。ジアミンのNMP溶液に酸二無水物を加えて反応させポリアミド酸(**PAA-m**)溶液とし, この溶液をガラス板上にキャスト後, 乾燥してポリアミド酸フィルムとした。これを減圧下で熱処理(100°C-1h, 200°C-1h, 300°C-1h)してポリイミド(**PI-m**)フィルムとした。上記の $m = 2, 3, 4$ 以外にビフェニルテトラカルボン酸二無水物($m = 0$), *p*-テルフェニルテトラカルボン酸二無水物($m = 1$), 無水ピロメリット酸(PMDA)からもポリイミドを合成した(Scheme)。



Scheme. Synthesis of polyimides.

3. 結果と考察

ポリアミド酸の合成結果を Table1 に示す。反応は、すべて均一に進行し、固有粘度が 0.7 以上のポリアミド酸が、ほぼ定量的に得られ、強靱なポリイミドフィルムを得ることができた。

Table 1. Synthesis of polyamic acids.

Dianhydride	Polyamic acid	Yield(%)	η^c inh(dLg ⁻¹)
PMDA	PAA-PMDA^a	97	1.35
m = 0	PAA-0^a	98	1.42
m = 1	PAA-1^a	97	0.79
m = 2	PAA-2^a	96	0.97
m = 3	PAA-3^b	97	0.92
m = 4	PAA-4^b	98	1.60

^a Polymerization was carried out with 2.0 mmol each monomer in 10 mL NMP at room temperature for 12 h under nitrogen.

^b Polymerization was carried out with 1.0 mmol each monomer in 10 mL NMP at room temperature for 12 h under nitrogen.

^c Measured at 0.5 g/dL-1 in NMP at 30 °C.

Table 2 に得られたポリイミドフィルムの性質を示す。比誘電率は空洞共振法、吸水率は 24 時間水に浸漬した時の質量の増加、熱的挙動は示唆走査熱量測定 (DSC) で求められた。イミド基含有率が低いため、比誘電率や吸水率は比較的低い値を示し、

PI-PMDA できさえも 3.00 (比誘電率), 1.2% (吸水率) であった。熱的挙動は以下のようであった。**PI-PMDA** は 280°C 付近にガラス転移温度 (T_g) を示し, **PI-0**, **PI-1** は 160°C 付近に T_g , 250°C 付近に結晶化 (T_c), 350°C 付近に融解 (T_m) を示し, **PI-2**, **PI-3**, **PI-4** は 170°C 付近に T_g , 400°C 付近に T_m を示した。**PI-PMDA** の T_g が最も高く, それ以外のポリイミドの T_g はフェニレン基の数 (m) が多くなるほど僅かに高くなった。**PI-0**, **PI-1** は結晶化の発熱を示したが, **PI-2**, **PI-3**, **PI-4** は示さなかった。 T_m もフェニレン基の数 m が多くなるほど僅かに高くなった。小角エックス線散乱からは **PI-PMDA** フィルムだけが非晶質であることがわかった。

Table 2. Properties of polyimides.

Polyimide	ϵ^a	WA ^b / %	T_g^c / °C	T_c^c / °C	T_m^c / °C	T_{10}^d / °C	T_{10}^e / °C
PI-PMDA	3.00	1.21	280	- ^f	- ^f	520	580
PI-0	3.00	1.05	160	225-270	323-362	523	575
PI-1	2.94	0.90	164	228-308	336-376	527	583
PI-2	2.89	0.78	168	- ^f	376-420	534	590
PI-3	2.83	0.62	176	- ^f	400-436	543	593
PI-4	2.80	0.40	180	- ^f	404-450	545	595

^a Determined by resonance method hollow at 10 GHz.

^b Water absorption.

^c Determined by DSC in nitrogen at a heating rate of 10 °C min⁻¹.

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

^e Temperature at which 10% weight loss was recorded by TG at a heating rate of °C min⁻¹ in N₂.

^f Not detected by DSC.

Figure 1 にポリイミドの動的粘弾性の温度依存性を示す。すべてのポリイミドで T_g を示す $\tan \delta$ ピークが観測された。**PI-PMDA** だけが T_g で貯蔵弾性率の大きな低下を示し, その他の T_m を示した **PI-m** では T_g と T_m の間に貯蔵弾性率が平坦な領域が観測され, 貯蔵弾性率は T_g と T_m で二段階の減少を示した。 T_g と T_m の間の貯蔵弾性率は, m が多いポリイミドほど僅かに高い値を示した。DSC では **PI-0** と **PI-1** は T_g 以上の温度で結晶化の発熱を示したため, その結晶化の温度以上 T_m 以下の 320 - 350°C の温度で全ての **PI-m** フィルムを熱処理した。熱処理後のフィルムの T_g と T_m の間の貯蔵弾性率は, 結晶化もしくは molecular packing の進行により, 4,4'-ODA などからのポリイミド^{1-3,5)}で観測されたように高くなったが, T_m 付近で急激な低下を示した。

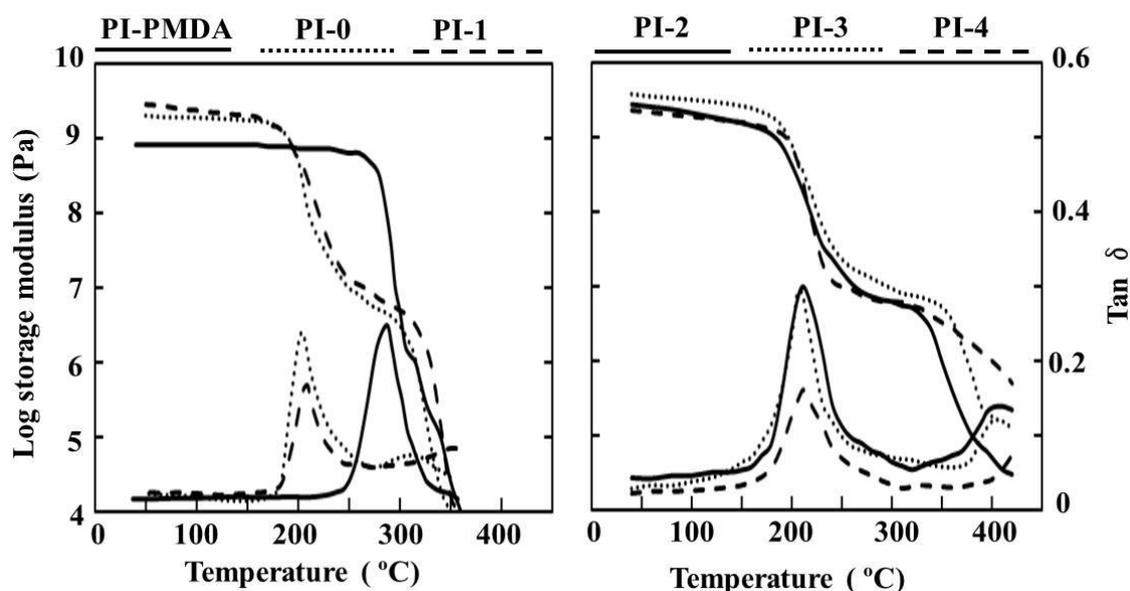


Figure. Dynamic mechanical behaviors of polyimides.

これらのポリイミドは、430°C以下で熱分解による重量減少を示さず 10%重量減少温度 (T_{10}) は空气中で 520°C以上であった。

4. まとめ

本研究では、合成したエーテル連結基を5つ有するジアミンと、PMDAに加えてパラ位で連結した様々な数のフェニレン基を有する酸二無水物からポリイミドを合成し、ポリイミドの性質をフェニレン基の数に基づいて比較した。**PI-PMDA**は280°C付近に T_g を示し、他の**PI-m**は160 - 200°C付近に T_g 、320°C以上で T_m を示し、熱可塑性の可能性が示唆された。イミド基含有率が低いため、比誘電率の値は比較的 low 3.00以下であった。

5. 参考文献

- 1) Morikawa, A. *Polymer J.*, 32, 275-279 (2000).
- 2) Morikawa, A. and Hosoya, Y. *Polymer J.*, 34, 544-549 (2002).
- 3) Morikawa, A. and Ono, K. *Polymer J.*, 32, 948-953 (2000).
- 4) Morikawa, A. and Ono, K. *High. Perform. Polym.*, 13, S73-83 (2001).
- 5) Morikawa A. *HIGH PERFORMANCE POLYMERS AND ENGINEERING PLASTICS 2011*; Chapter 7 :205-242, Edited by Mittal, V., Wiley.