

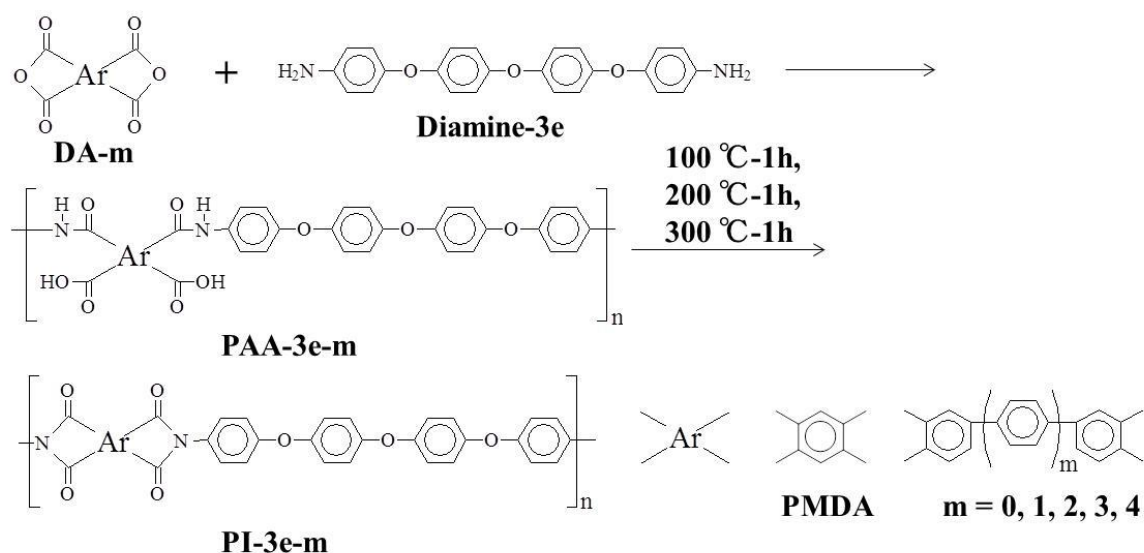
ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテルと様々な数のフェニレン基を有する酸二無水物からのポリイミドの合成とその性質

(茨城大工) ○森川敦司 戸田哲也

A para-substituted aryl ether diamine, bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl] ether, was synthesized in two steps starting from bis(4-hydroxyphenyl) ether. Aromatic polyimides **PI-3e-m**, with 3 ether linkages per monomer unit, were prepared from this diamine and various tetracarboxylic dianhydrides, pyromellitic dianhydride (PMDA), 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride (DA-0), 3,3'',4,4''-p-terphenyltetracarboxylic dianhydride (DA-1), 3,3''',4,4'''-p-quaterphenyltetracarboxylic dianhydride (DA-2), 3,3''',4,4''''-p-quinquephenyltetracarboxylic dianhydride (DA-3), and 3,3''',4,4''''-p-sexiphenyltetracarboxylic dianhydride (DA-4), 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*-ークアテルフェニルテトラカルボン酸二無水物($m = 2$)¹⁾, *p*-キン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 以上での貯蔵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。一分子中にフレキシブルなエーテル連結基を5つ有するジアミンからのポリイミドでは, T_g と融点が観測され, 貯蔵弾性率は二段階の低下を示した⁵⁾。今回, エーテル連結基を3つ有する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 (m) を基に比較, 検討した。

2. 実験 本研究で用いたジアミンは, ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテルと4-フルオロニトロベンゼンの芳香族求核置換反応後, ニトロ基を還元して合成した。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 (**PMDA**, **DA-m**) を加えて反応させポリアミド酸 (**PAA-3e-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-3e-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 1)。



Scheme 1. Synthesis of polyimide-3e-m.

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 1.0 に近いポリアミド酸が、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-3e-PMDA^a	95	1.20
DA-0	PAA-3e-0^a	96	1.31
DA-1	PAA-3e-1^a	96	0.96
DA-2	PAA-3e-2^a	94	1.14
DA-3	PAA-3e-3^b	95	1.07
DA-4	PAA-3e-4^b	96	1.28

^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 gDL⁻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。熱的挙動は示唆走査熱量測定 (DSC) 熱重量分析 (TGA) で求められた。熱的挙動は以下のものであった。PI-3e-PMDA は 280°C 付近にガラス転移温度 (T_g) を示し、PI-3e-0, PI-3e-1 は 250-300 °C 付近に発熱ピーク (T_c), 320-390 °C 付近に吸熱ピーク (T_m) を示し、PI-3e-2, PI-3e-3, PI-3e-4 は発熱ピークを示さなかったが 400°C 付近に吸熱ピークを示した。吸熱ピークはフェニレン基の数 m が多くなるほど高くなり、PI-3e-2 では二つの吸熱ピークが観測され、PI-3e-4 の吸熱ピークはかなりブロー

ドになった。小角エックス線散乱からは **PI-3e-PMDA** フィルムだけが非晶質であることがわかった。**PI-3e-m** の T_g は観測されなかったため、DMA で $\tan \delta$ ピークとして観測された (Table 2)。 T_{10} 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。

Table 2. Properties of polyimides.

Polyimide	$T_g^a / ^\circ\text{C}$	$T_g^b / ^\circ\text{C}$	$T_c^a / ^\circ\text{C}$	$T_m^a / ^\circ\text{C}$	$T_{10}^c / ^\circ\text{C}$	$T_{10}^d / ^\circ\text{C}$
PI-3e-PMDA	280	280	- ^e	- ^e	535	585
PI-3e-0	- ^e	230	250-280	320-380	545	590
PI-3e-1	- ^e	230	250-290	340-385	550	590
PI-3e-2	- ^e	210	- ^e	370-400, 400-430	560	595
PI-3e-3	- ^e	220	- ^e	390-440	568	600
PI-3e-4	- ^e	210	- ^e	370-460	560	600

^a Determined by DSC in nitrogen at a heating rate of $10 ^\circ\text{C min}^{-1}$.

^b Determined by DMA as $\tan \delta$ peak temperature..

^c Temperature at which 10% weight loss was recorded by TG at a heating rate of $^\circ\text{C min}^{-1}$ in air.

^d Temperature at which 10% weight loss was recorded by TG at a heating rate of $^\circ\text{C min}^{-1}$ in N_2 .

^e 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の T_g は $\tan \delta$ ピークとして観測され、**PI-3e-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 **PI-3e-m** では T_g 以上で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。その平坦な領域は、**PI-3e-m** ($m=2, 3, 4$) の方が **PI-3e-m** ($m=0, 1$) より長く、その貯蔵弾性率も高い値を示した。DSC では **PI-0** と **PI-1** は T_g 以上の温度で発熱のピークを示したため、その温度以上 T_m 以下の 300°C で **PI-3e-m** ($m=0, 1$) フィルムを熱処理した。**PI-3e-m** ($m=2, 3, 4$) は、明瞭な発熱のピークを示していないが T_m 以下の 370°C で熱処理した。Figure 2 に熱処理したポリイミドフィルムの動的粘弾性の温度依存性を示す。全ての **PI-3e-m** の T_g 以上での貯蔵弾性率は高くなり、**PI-3e-m** ($m=2, 3, 4$) では T_m での減少を示さなくなった。**PI-3e-2** の $\tan \delta$ ピーク温度は 340°C に観測され、 T_g は高温側に大きくシフトした。これらの現象の原因として、結晶化、molecular packing などが考えられるが現在検討中である。

4. まとめ

エーテル連結基を3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-3e-PMDA** は 280°C 付近に T_g 、貯蔵弾性率の大きな低下を示し、他の **PI-3e-m** は 200°C 付近に T_g 、 300°C 付近に T_m を示し、貯蔵弾性率は T_g と T_m で2段階の低下を示した。4,4'-ODAからのポリイミドのように T_g 以上の温度で熱処理することで T_g と T_m の間の平坦領域の貯蔵弾性率は高くなり、**PI-3e-m** ($m=2, 3, 4$) では、2段階目の貯蔵弾性率の低下を示さなくなった。

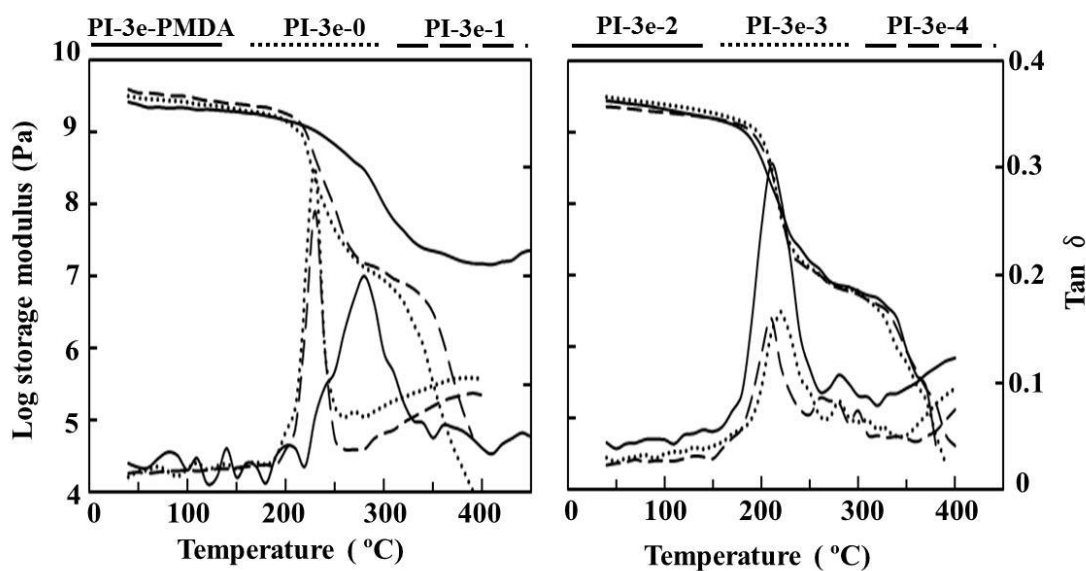


Figure 1. Dynamic mechanical curves of **PI-3e-PMDA** and **PI-3e-m** ($m=0,1,2,3,4$).

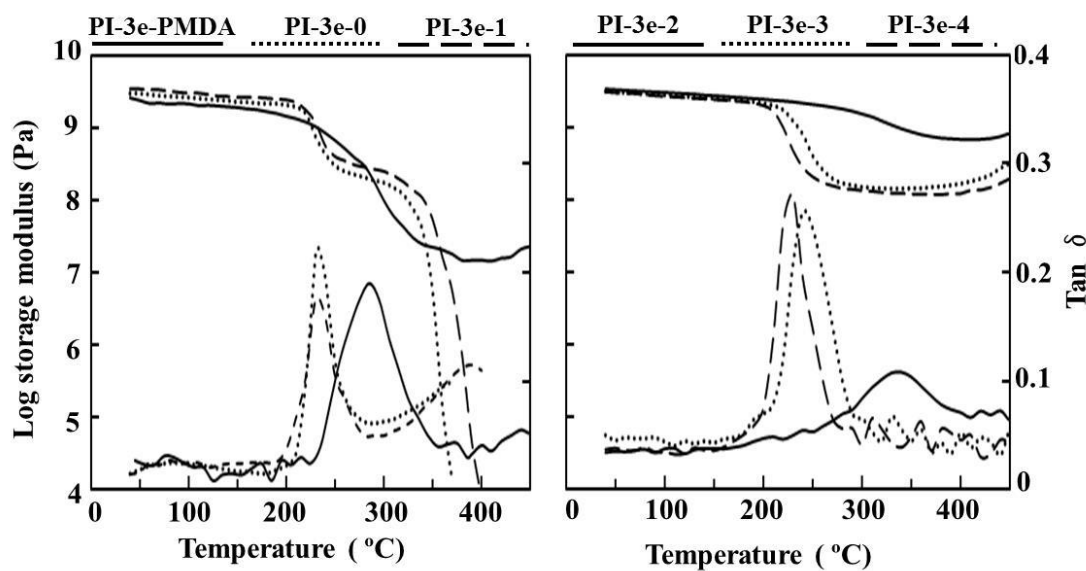


Figure 2. Dynamic mechanical curves of annealed **PI-3e-PMDA** and **PI-3e-m** ($m=0,1,2,3,4$).

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. *HIGH PERFORMANCE POLYMERS AND ENGINEERING PLASTICS 2011*; Chapter 7 :205-242, Edited by Mittal, V., Wiley.
- 5) 森川敦司 梅澤敦彦, ポリイミド・芳香族系高分子最近の進歩 2018 年, 日本ポリイミド・芳香族系高分子研究会編, pp. 40-43 (2018).