

## カルボキシ基含有ポリイミドの脱炭酸による架橋フィルムの作製と特性

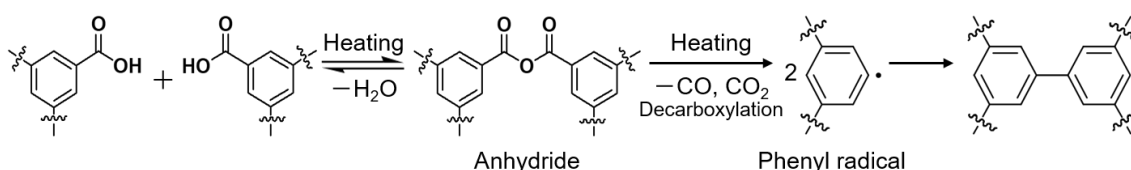
(岩手大院理工) ○小野知瑛・塚本 匡・芝崎祐二・大石好行

### 【要旨】

本研究では、カルボキシ基を含む新規なポリイミド (PI-C-280) を熱イミド化法によって合成し、このポリイミドを高温で熱処理することによって脱炭酸が起こり、架橋構造のポリイミドフィルムが得られることを確認し、脱炭酸前後でのポリイミドフィルムの特性を比較することを目的とした。カルボキシ基含有ポリイミド (PI-C-280) は優れた溶解性を示し、カルボキシ基を含まないポリイミド (PI-ref-280) と比較して、30～65 °Cほど高いガラス転移温度を示した。また、カルボキシ基含有ポリイミド (PI-C-280) を 400 °C に加熱して得られた脱炭酸後のポリイミド (PI-D-400) は、有機溶媒に対して不溶となり高い耐溶剤性を示し、カルボキシ基含有ポリイミド (PI-C-280) より 40～50 °Cほど高いガラス転移温度を示した。さらに、400 °C で熱処理したカルボキシ基を含まないポリイミド (PI-ref-400) と比較した場合、脱炭酸したポリイミド (PI-D-400) は 90 °Cほど高いガラス転移温度を有していた。これらの結果から、脱炭酸したポリイミド (PI-D-400) は架橋構造を有しており、優れた耐溶剤性と耐熱性を示したと考察した。

### 【緒言】

ポリイミド (PI) は電子材料や航空宇宙の分野で広く用いられ、優れた熱安定性、機械特性および電気絶縁性を有するスーパーエンジニアリングプラスチックとして知られている。また、このポリイミド骨格の側鎖にさまざまな機能性官能基を導入することによって、従来のポリイミドでは発揮できない新たな特性を付加する研究が行われている。カルボキシ基を側鎖に導入したポリイミドでは、ガラス転移温度などの熱的特性が向上するほか、高温による加熱処理によって Scheme 1 に示すように脱炭酸が起こり、その後架橋することが報告されている<sup>1)</sup>。この脱炭酸により得られるポリイミドは高い耐溶剤性のほかに、高い耐熱性<sup>2)</sup>およびガス分離特性<sup>3)</sup>を示すことが報告されている。



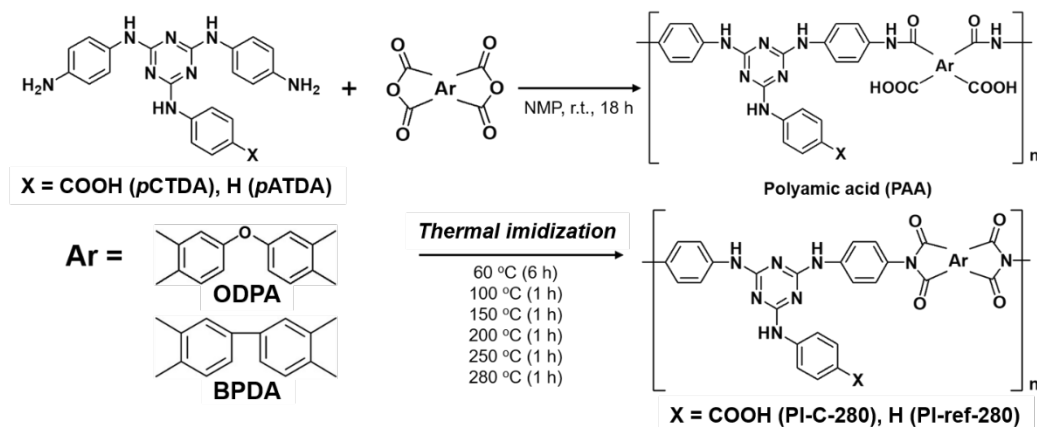
Scheme 1. Decarboxylation and cross-linking mechanism.

本研究では、安価な塩化シアヌルを出発原料としてカルボキシ基含有の新規なジアミンを合成し、これをテトラカルボン酸二無水物と重合することによって得られるポリイミド酸の熱イミド化により、目的のカルボキシ基含有ポリイミド (PI-C-280) を合成した。また、このポリイミド (PI-C-280) を高温の熱処理による脱炭酸によって得られた架橋ポリイミド (PI-D-400) の特性を明らかにした。

### 【実験】

塩化シアヌルと 4-アミノ安息香酸をアセトン中 0 °C で反応することで、2-(4-カルボ

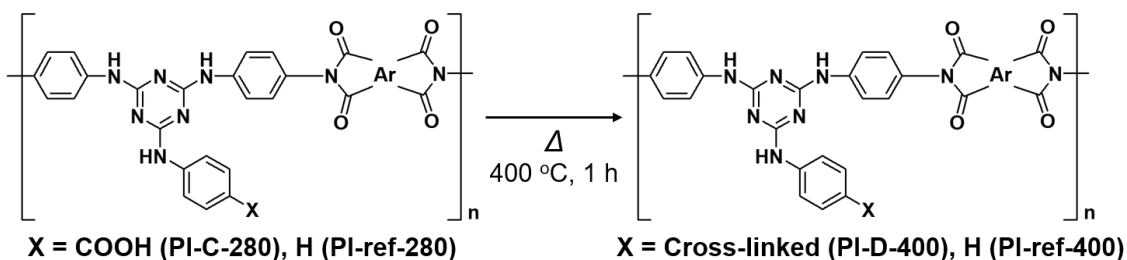
キシアニリノ)-1,3,5-トリアジン (CTDC) を合成した。再結晶後の収率は 50%であった。続いて、CTDC に過剰量の *p*-フェニレンジアミンを NMP 中 120 °C で反応させることにより、カルボキシ基含有の新規なジアミン 2-(4-カルボキシアニリノ)-4,6-ビス(4-アミノフェニル)-1,3,5-トリアジン (*p*CTDA) を合成した。ポリイミドの合成を Scheme 2 に示す。



Scheme 2. Synthesis of PI-C-280s and PI-ref-280s obtained by thermal imidization.

合成した *p*CTDA を NMP 中室温でテトラカルボン酸二無水物 (ODPA、BPDA) と重合させることによりポリアミド酸 (PAA) を合成したのち、熱イミド化によって 280 °C まで加熱することで、目的のカルボキシ基含有ポリイミドフィルム (PI-C-280) を得た。また、カルボキシ基を含まないポリイミドフィルム (PI-ref-280) は、2-アニリノ-4,6-ビス(4-アミノフェニル)-1,3,5-トリアジン (*p*ATDA) から同様の方法で合成した。

次に、得られたカルボキシ基含有ポリイミド (PI-C-280) とカルボキシ基を含まないポリイミド (PI-ref-280) を 400 °C で 1 時間熱処理を行うことにより、脱炭素後の架橋ポリイミドフィルム (PI-D-400) と高温熱処理後のポリイミドフィルム (PI-ref-400) の作製を行った (Scheme 3)。



Scheme 3. Synthesis of PI-D-400 and PI-ref-400.

### 【結果と考察】

合成したポリアミド酸 (PAA) の対数粘度 ( $\eta_{inh}$ ) は 0.71~1.36 dL/g となり高分子量体として得られ、これを熱イミド化により得られたカルボキシ基含有ポリイミドフィルム (PI-C-280) は柔軟で黄色透明であった。このポリイミドの TGA 測定により、310~435 °C において脱炭酸に相当する重量減少が確認され、その実測値がカルボキシ基含有ポリイミド (PI-C-280) に含まれる CO<sub>2</sub> の理論値とほぼ一致することから、脱炭

酸がこの温度範囲で起こっていると考えられる。この結果を踏まえ、カルボキシ基含有ポリイミド (PI-C-280) を 400 °C で 1 時間熱処理を行い、脱炭酸後のポリイミドフィルム (PI-D-400) を得た。このポリイミドの TGA を測定した結果 (Fig 1)、435 °C 以降でポリイミド主鎖の分解による重量減少が観測され、400 °C の熱処理で脱炭酸が進行したことを確認した。また、FT-IR スペクトルにより、カルボキシ基含有ポリイミドフィルム (PI-C-280) のカルボキシ基の O-H 伸縮ピークと C=O 伸縮ピークが、脱炭酸後のポリイミドフィルム (PI-D-400) では消失しており、カルボキシ基を含まないポリイミドフィルム (PI-ref-280) と同様のスペクトルになることから、400 °C の熱処理により脱炭酸が進行したことが確認された。

Table 1 に、カルボキシ基含有ポリイミド (PI-C-280) と脱炭酸したポリイミド (PI-D-400) およびカルボキシ基を含まないポリイミド (PI-ref-280) とそのポリイミドを 400 °C で熱処理したポリイミド (PI-ref-400) の溶解性の結果を示す。カルボキシ基を有するポリイミド (PI-C-280) とカルボキシ基を含まないポリイミド (PI-ref-280) は、NMP などの非プロトン性極性溶媒に対して優れた溶解性を示した。カルボキシ基を含まないポリイミド (PI-ref-280) を 400 °C で加熱して得られたポリイミド (PI-ref-400) は高温の熱処理によって凝集構造が形成され、極性溶媒に対して一部可溶または膨潤の結果となったが、脱炭酸して

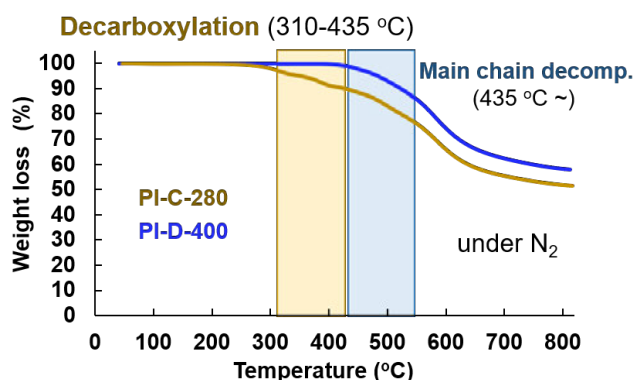


Fig 1. TGA traces of PIs synthesized from ODPA measured at a heating rate of 10 °C/min under N<sub>2</sub>.

Table 1. Solubility of PIs(ODPA) obtained by thermal imidization

Dianhydride	PIs	Solvent <sup>b)</sup>					
		NMP	DMF	DMSO	THF	CHCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OH
ODPA	PI-C-280	++	++	++	-	-	-
	PI-D-400	-	-	-	-	-	-
	PI-ref-280	++	++	++	-	-	-
	PI-ref-400	±	±	±	-	-	-

a) Polyimide 10 mg/solvent 5 mL: ++, soluble at room temperature; ±, partially soluble; -, insoluble. b) NMP, N-methyl-2-pyrrolidone; DMAc, N,N-dimethylacetamide; DMF, N,N-dimethylformamide; DMSO, dimethyl sulfoxide; THF, tetrahydrofuran.

得られたポリイミド (PI-D-400) はすべての溶媒に対して不溶となり、高い耐溶剤性を示した。脱炭酸したポリイミド (PI-D-400) が不溶化した理由は、過去の文献<sup>1)</sup>のカルボキシ基含有ポリイミドと同様に脱炭酸後に架橋構造が形成されたためと考えられる。

ポリイミドフィルムのガラス転移温度 ( $T_g$ ) を測定するため、熱機械分析 (TMA) を行った。その結果を Fig 2 および Table 2 に示す。この結果より、カルボキシ基含有ポリイミド (PI-C-280) は、カルボキシ基を含まないポリイミド (PI-ref-280) と比較して、30~65 °C ほど高い  $T_g$  を示した。これはカルボキシ基の水素結合によって主鎖の分子運動が抑制されたためと考えられる。また、脱炭酸したポリイミド (PI-D-400) と脱炭酸しないポリイミド (PI-ref-400) を比較した場合、脱炭酸したポリイミド (PI-D-400) の  $T_g$  が 90 °C ほど大きく上昇していることが確認された。この結果からも、脱炭酸したポリイミド (PI-D-400) は脱炭酸した後に架橋構造を形成していると考えられることができる。

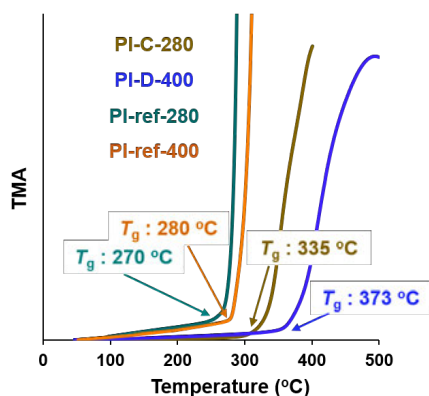


Fig 2. TMA traces of PIs (BPDA) measured at a heating rate of 10 °C/min under N<sub>2</sub>.

Table 2. Thermal properties of PIs

Dianhydride	PIs	T <sub>g</sub> (°C)	
		DMA <sup>a)</sup>	TMA <sup>b)</sup>
BPDA	PI-C-280	336	335
	PI-D-400	344	373
	PI-ref-280	255	270
	PI-ref-400	279	280
ODPA	PI-C-280	304	300
	PI-D-400	316	353
	PI-ref-280	265	270
	PI-ref-400	278	266

a) Measured at heating rate of 2 °C/min under N<sub>2</sub> b) measured at heating rate of 10 °C/min.

### 【結論】

本研究では、カルボキシ基を有する新規なポリイミド (PI-C-280) を熱イミド化法により合成し、これを高温で熱処理することによって得られた脱炭酸したポリイミド (PI-D-400) が架橋構造を有することを確認した。カルボキシ基を有するポリイミド (PI-C-280) は NMP などの非プロトン性極性溶媒に対して優れた溶解性を示し、カルボキシ基を含まないポリイミド (PI-ref-280) よりも高いガラス転移温度を示した。また、脱炭酸したポリイミド (PI-D-400) は、カルボキシ基を有するポリイミド (PI-C-280) よりも高いガラス転移温度を有し、優れた耐熱性を示した。さらに、カルボキシ基を有するポリイミド (PI-C-280) とは対照的に、すべての有機溶媒に対して高い耐溶剤性を示した。これらの結果から、脱炭酸したポリイミド (PI-D-400) は脱炭酸後に架橋構造が形成されたと考えられる。

### 【参考文献】

- [1] W. Qiu *et al.*, *Macromolecules*, **44**, 6046-6056 (2011).
- [2] R. M. Huertas *et al.*, *Polymer Degradation and Stability*, **98**, 743-750 (2013).
- [3] M. Calle *et al.*, *Macromolecules*, **48**, 2603-2613 (2015).