

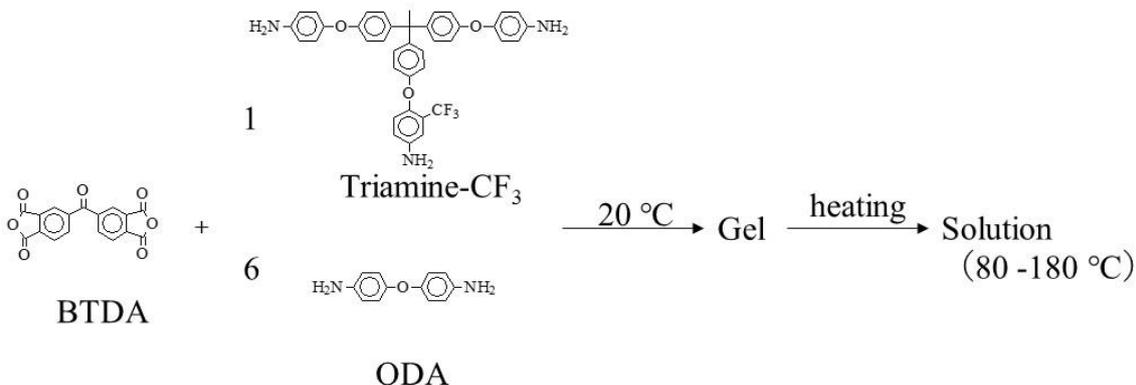
三官能性アミンから側鎖にアミノ基を有するポリイミドの合成

(茨城大工) 椎名義勝・大貫翔太・○森川敦司

【要旨】 Deformation of polyamic acid gel was observed by heating. The gel prepared from 1,1-bis(4-amino-phenoxy) phenyl-1-(4-(4-amino-2-trifluoromethylphenoxy) phenyl) ethane (Triamine-CF₃), 4,4'-oxydianiline (ODA) and benzophenonetetracarboxylic dianhydride (BTDA) in *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP) at 20 °C was heated to 180 °C. The swelling became weak upon increasing the temperature, and the gel turned into a solution that could be stirred easily above 80 °C. The solution heated to 180 °C did not return to the gel state even upon cooling to 20 °C. IR measurements of the heated gel showed that the deformation was due to an amide exchange reaction, which proceeded through scission of the amide linkage into anhydride and amine end groups. The amide exchange and imidation reactions proceeded simultaneously upon heating the polyamic acid gel, and formed a soluble polyimide containing amino sidechains.

【緒言】メタ位に CF₃ 基を有するアミノ基を持つ非対称な三官能性アミン **Triamine-CF₃** と ODA と BTDA との重合で、分岐度が低い側鎖にこのアミノ基を有するポリアミド酸が合成でき、(3-トリエトキシシリル)プロピル無水コハク酸 (**TESSA**) を作用させ、トリエトキシシリルを導入し、テトラエトキシシランを用いるゾルーゲル法により、ポリイミドとシリカが化学結合した複合体を作製できることを報告している[1]。しかしながら、その側鎖にアミノ基を有するポリアミド酸合成の際、ゲル化を起こしてしまうこともあった。このゲルは加熱すると溶液になった。今回、**Triamine-CF₃**, **ODA**, **BTDA** の NMP から得られたポリアミド酸ゲルの加熱することによる構造変化を検討した。

【実験】 3.00 mmol の ODA と 0.50 mmol の **Triamine-CF₃** の NMP 溶液 30 ml に 3.50 mmol の BTDA を加え、室温で攪拌した。反応の進行とともにゲルが得られることもあった。得られたゲルを加熱した。温度が上がるにつれてゲルは緩くなり、約 80°C で完全に攪拌可能な溶液となった。さらに昇温しても溶液の状態であり、180°C まで加熱して、室温に冷却した。室温でもゲルにもどることなく攪拌可能であった(Scheme 1)。



Scheme 1

【結果と考察】アミンと酸無水物からアミド酸が生成する反応は発熱平衡反応である。アミド酸溶液を加熱すると平衡定数は小さくなり、アミド酸生成反応の平衡は左側に移動し、アミド酸の切断が起こり、酸二無水物基末端とアミノ基末端のオリゴマーが増加する [2, 3]。アミド酸を加熱すると、同時にイミド化反応も起こり、アミド酸基は減少する。これに伴い、アミド酸の生成反応は右側に移動し（再結合）、イミドが生成する。ポリアミド酸溶液を加熱するとアミド酸の切断で、酸二無水物部とアミノ基部が若干生成するが、結局のところ、再結合してアミド酸、さらにイミドになる。加熱したゲルの IR を Figure 1 に示す。加熱前のゲルではイミド化はほとんど進行しておらずポリアミド酸であった。80 °Cで溶液になった時点では、アミド酸の吸収(1650 cm⁻¹, △)のほかにイミド基の吸収(1780, 1720, 730 cm⁻¹, ▲)が確認された。このほか、非常に弱いアミド酸の切断反応で生成した酸二無水物の吸収 (1850 cm⁻¹, ↑) も観測された。180 °Cでは、ほぼ完全にイミド化していると考えられる。

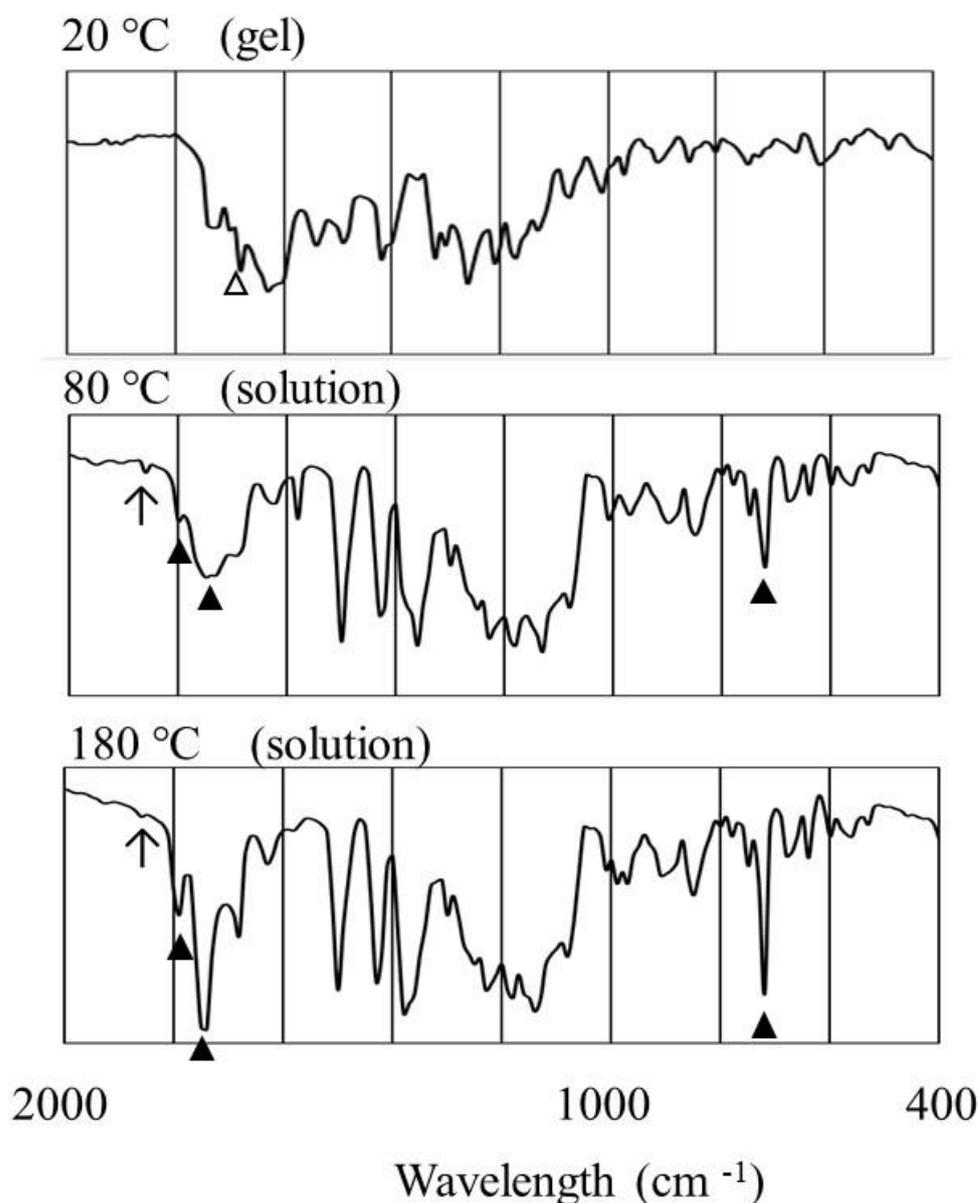


Figure 1. IR spectra of heated polyamic acid gel.

ゲルを加熱することで溶液に変化することは、このアミド酸の切断—再結合（アミド交換反応）を通して起こると考えられる。アミド酸の切断がクロスリンクした箇所で行きると、生成するアミン部には、メタ位に CF_3 基が存在するアミンと存在しないアミンが生成する。次の酸二無水物部との再結合の際、メタ位に CF_3 基が存在するアミンは CF_3 基の電子吸引性効果のため反応性は低く、優先的に CF_3 基が存在しないアミンが反応すると考えられる。温度を高めることでゲル中のアミド酸の切断—再結合（アミド交換反応）が頻繁に起こり、クロスリンクの密度が低くなり、ゲルが解消され、溶液となったと考えられる(Figure 2)。

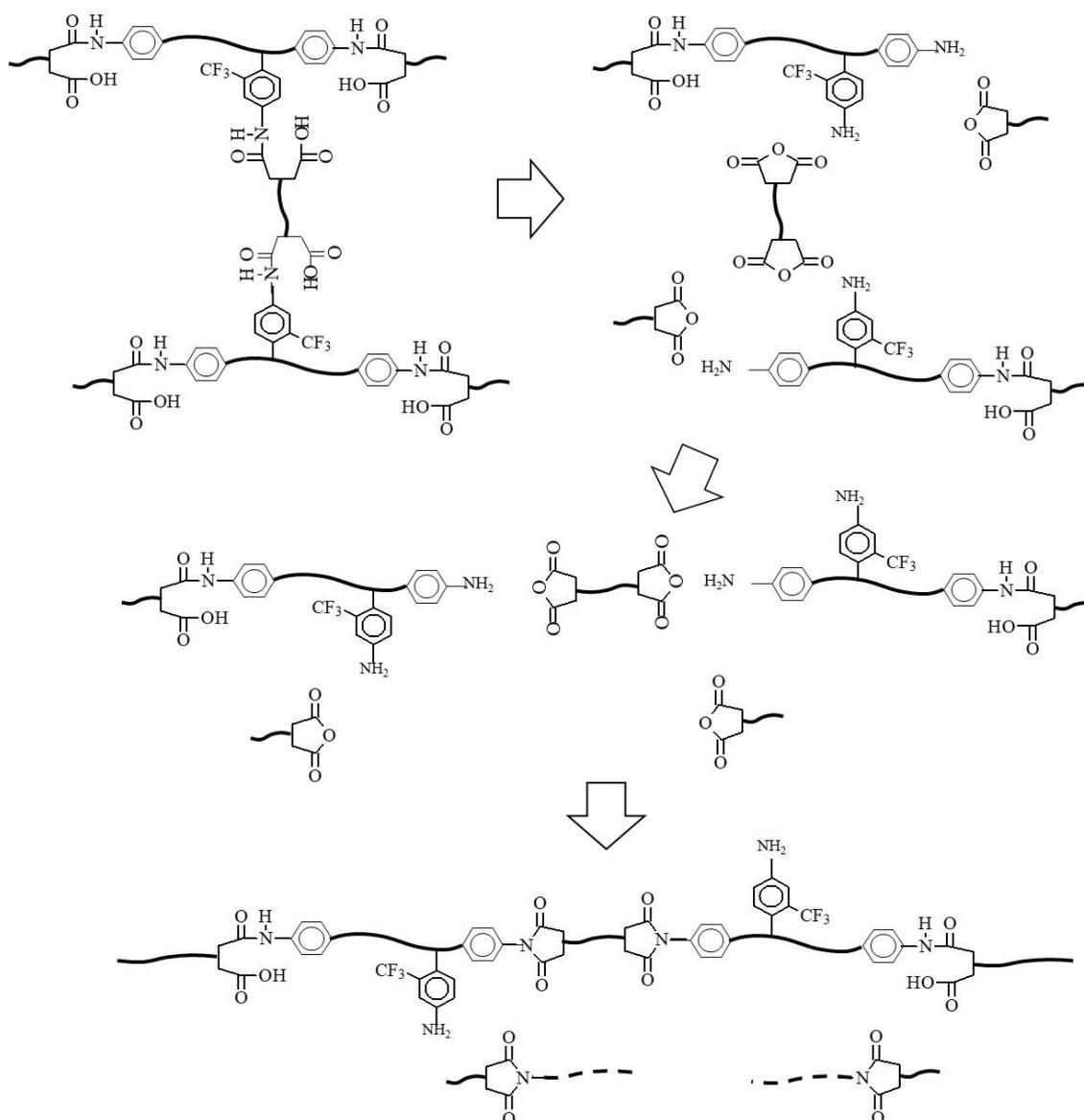
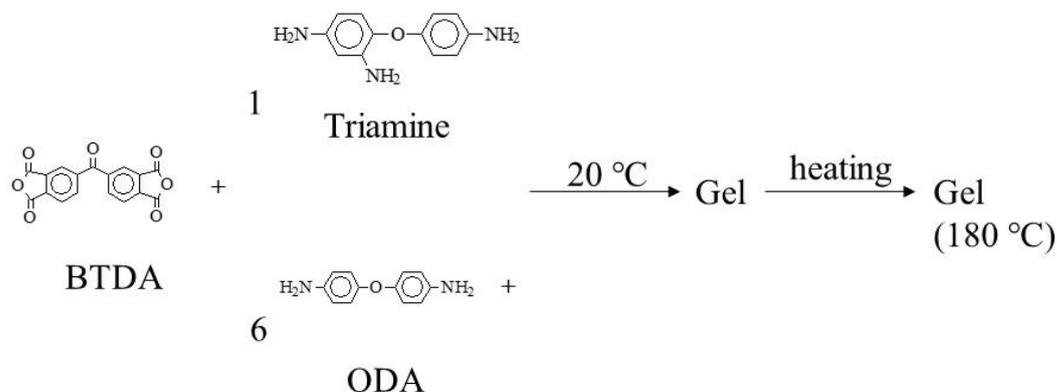


Figure 2. Deformation of polyamic acid gel by heating.

三官能アミン 2,4,4'-triaminodiphenyl ether から生成したゲルは加熱しても溶液になることはなく、ゲルのままであった(Scheme 2)。アミド酸が切断，再結合（アミド交換反応）を起こすことは，ポリアミド酸溶液のブレンドからランダム共重合体のポリイミドが得られることで明らかにされている[4]。



Scheme 2

【結論】 メタ位に CF_3 基を持つアミノ基を一つもつ非対称なトリアミン **Triamine- CF_3** から得られたポリアミド酸のゲルは，加熱するとゲルは解消され溶液となった。溶液中で，アミド酸の切断—再結合（アミド交換反応）を伴いクロスリンクの密度が低くなり，イミド化が進行し，即鎖にアミノ基を有するポリイミドの溶液となった。

【参考文献】

- [1] Y. Shiina and A. Morikawa, *Reactive and Functional Polymers*, **71**, 85 (2011) .
- [2] P. R. YOUNG, J. J. DAVIS, A. C. CHANG, and J. N. RICHARDSON, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **28**, 3107 (1990).
- [3] M. Hasegawa, Y. Shindo, T. Sugimura, K. Horie, R. YOKOTA, and I. Mita, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **29**, 1515 (1991).
- [4] M. REE, D. Y. YOON, and W. VOLKSEN, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **29**, 1203 (1991).