

## C<sub>60</sub>を含む新規ポリイミドやコポリイミドの合成

徐榮秀、寺境光俊、柿本雅明、今井淑夫

東工大・工 有機材料工学科

### [はじめに]

近年、バックミンスターフラレンの化学的反応性や物理的性質に関して活発な研究が行われており、特に大量合成が成功して以降様々な分野において、例えば、付加<sup>(1-3)</sup>あるいは環化付加<sup>(4)</sup>の反応性、超伝導性<sup>(5)</sup>やNLO<sup>(6)</sup>、電気的性質<sup>(7)</sup>などの物性について、数多くの結果が報告されている。しかし、フラレンは有機溶媒の溶解性が低いため、加工しにくいという欠点を持っている。Wudl ら<sup>(8)</sup>はフラレンを含むポリエステルやポリウレタンの合成について報告したが、ポリエステルは分子量が低く、ポリウレタンの場合は架橋のため有機溶媒に非常に低い溶解性を示した。また、Hawker<sup>(9)</sup>によりフラレンとポリスチレンの共重合体が合成され、フラレンの割合が増加するにつれ、共重合体のガラス転位温度も増加することが報告された。そこで我々はフラレンを含む新規モノマーを合成し、さらにジアミンと反応させることによりポリイミドやコポリイミドが得られたので報告する。

### [実験]

**C<sub>60</sub>-Dianhydride monomer 2** フラレンジオー<sup>(8,10)</sup> (100 mg, 0.109 mmol)を THF と DMAc(1 : 1)の混合溶媒 40 mL に溶解させ、トリエチルアミン(33 mg)を加えた後、無水トリメリト酸クロリド(69 mg, 0.328 mmol)を添加し、窒素雰囲気下、80°C で、2時間反応させた。その後減圧下で溶媒を除去することにより茶色の生成物が得られた。THF および chloroform で洗浄して未反応のフラレンジオー<sup>(8,10)</sup>やトリメリト酸クロリドを取り除き、目的とする酸二無水物 2 を得た。(Scheme 1)

**Polymerization of 2 with diamine** DMAc 10 ml に酸二無水物モノマー 2 (100 mg, 0.079 mmol)を溶解させ、その中に ODA(15.8 mg, 0.079 mmol)を加え窒素雰囲気下で3時間反応させた。反応溶液を減圧下で濃縮した後、メタノールに入れたところポリアミド酸が沈殿した。得られたポリアミド酸を濾過し、減圧下で乾燥した。イミド化は200°C で2時間加熱することにより行った。(Scheme 1)

**Copolymerization of 2 and 6FDA with diamine** 酸二無水物モノマー 2 と 6FDA を DMAc に溶解させ、ODA を加えて窒素雰囲気下で3時間反応を行った。反応溶液を水に入れたところポリアミド酸が沈殿した。沈殿物を濾別して蒸留水で洗い減圧下で乾燥した。イミド化は200°C で2時間加熱して行った。(Scheme 2)

### [結果および考察]

**Characterization of Polyimide** 得られたポリアミド酸は THF や chloroform(CHCl<sub>3</sub>)に

若干溶解性があり、DMAc や DMF, DMSO, NMP などの極性溶媒には高い溶解性を示すことが確認された。しかし、ポリイミドはこのような極性溶媒にも溶解性を示さなかった。

Table 1. Average Molecular Weight<sup>a)</sup> of Poly(amic acid)s

Polymer	Mw	Mn	Mw/Mn (Polydispersity Index)
3	7845	6019	1.30
5	10687	7806	1.37

a) Mw and Mn were determined by means of gel permeation chromatography (GPC) on the basis of polystyrene calibration using *N,N*-dimethylformamide (containing 0.01 mol % LiBr) as an eluent.

得られた高分子の分子量測定を GPC で行った結果、高分子には高分子成分とオリゴマーの二成分が混ざっていることが観察された。高分子の平均分子量と分散度を Table 1 に示す。GPC で見られたオリゴマーは未反応のモノマー 2 や ODA、また無水物あるいはアミンを末端基としたオリゴマーであると思われる。

高分子 3 と 5 のイミド化は IR(KBr pellet) により確認を行った。C<sub>60</sub> を含む酸二無水物のカルボニル (C=O) 伸縮振動に由来する吸収が 1743、1782、1861 cm<sup>-1</sup> に観察されたが、重縮合によりこの吸収がなくなり、1662 cm<sup>-1</sup> 付近にアミド (C=O) 伸縮振動に由来する吸収が現れた。このポリアミド酸を熱イミド化すると 1662 cm<sup>-1</sup> 付近のアミド (C=O) 由来の吸収がなくなり、また 1780 cm<sup>-1</sup> 付近にイミド (C=O) の非対称伸縮振動に起因する吸収が観察された。C<sub>60</sub> の特徴である 526 cm<sup>-1</sup> 付近の吸収は反応全行程を通して残っていることが確認された。

得られたポリイミドの熱特性は DSC を用いて調べた。ポリイミドの分解が 250°C 付近で始まるため 230°C まで測定したが、ガラス転位温度(Tg)は見られなかった。ポリイミド 4 と 6 の TGA 測定(heating rate 10 °C/min)の結果、熱的には安定であることがわかった。重量減少は 480°C では 10 wt %、700°C では 20 wt %であった。また、ポリアミド酸の環化イミド化による脱水が 120-240°C の温度範囲で見られた。脱水重量パーセントが理論値の 1.23% に比べ、実測値が 3.3% となったのは末端基であるカルボン酸やメチルエステルの分解に起因すると思われる。

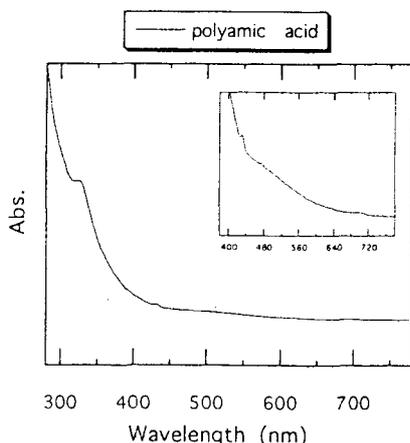
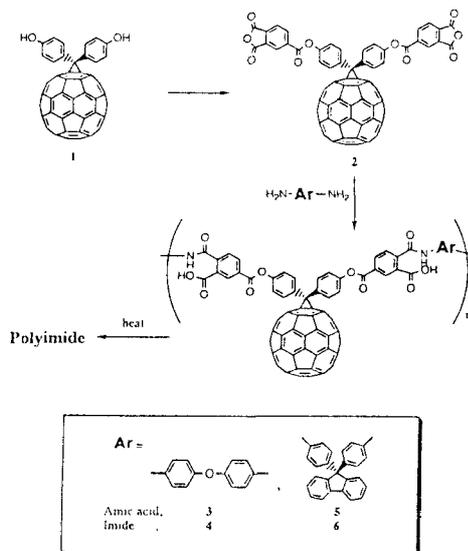


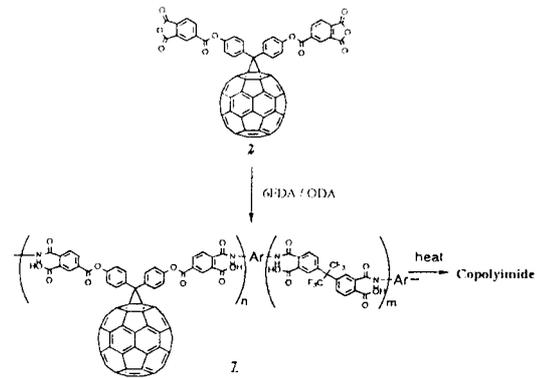
Fig. 1 UV-vis spectra of polyamic acid 3 (The inset is the 400-800nm region)



Scheme 1. Synthetic route of Polyamic acid and Polyimide

ポリアミド酸の UV-vis スペクトルでは 330 や 430、470、690nm で C<sub>60</sub> に由来する極大吸収が観察された (fig. 1)。一方、cyclicvoltammetry では C<sub>60</sub> に特徴的な還元ピークが観察され、ポリアミド酸についても C<sub>60</sub> の電気的特徴が保持されていることがわかった。

**Characterization of Copolyimide**  $C_{60}$  を含む共重合体の合成は様々な割合の酸二無水物 2 と 6FDA の混合物をジアミンと反応させることにより行った(Scheme 2)。得られた共重合体の分子量は GPC で求め、その結果を Table 2 に示す。これによると、酸二無水物 2 の量が増加につれ、共重合体の分子量が減少することがわかった。重合中の温度依存性についても調べたが、その影響はあまり観察されなかった。また、重合溶媒の影響について



Scheme 2. Synthetic route of copolyamic acid and copolyimide

Table 2. Average molecular weight<sup>a)</sup> of copolyimides

Contents of monomer <u>2</u> (mol % vs 6FDA)	Mw	Mn	Mw/Mn (Polydispersity Index)
0	$2.0 \times 10^4$	$5.8 \times 10^4$	3.56
10	$5.1 \times 10^4$	$3.1 \times 10^4$	1.64
20	$3.2 \times 10^4$	$2.0 \times 10^4$	1.59
30	$3.2 \times 10^4$	$1.9 \times 10^4$	1.75
50	$2.8 \times 10^4$	$1.4 \times 10^4$	1.92
100 <sup>b)</sup>	7845	6019	1.30

a) Molecular weights were determined by means of gel permeation chromatography(GPC) on the basis of polystyrene calibration using DMF(containing 0.01 % LiBr) as an eluent  
b) Molecular weight of polyamic acid

5 に見られた 330 や 430, 470, 690 nm での極大吸収は共重合体には見られず、300-500 nm の広い範囲で吸収が観察された。これはポリイミド主鎖の吸収と重なり  $C_{60}$  由来の極大吸収が見られないためではないかと考えられる。これらの吸収はモノマー 2 の割合が増加するによって吸収が増加した。

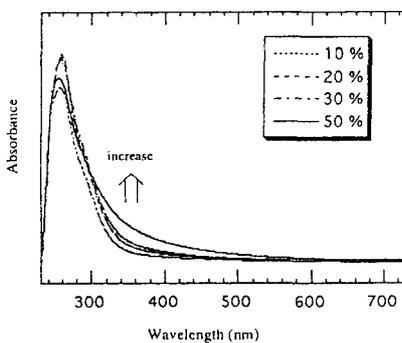


Fig. 2 UV-vis spectra of copoly(amic acid)s in THF: ( $3.263 \times 10^{-5}$  M)

得られた共重合体は THF や極性溶媒などの様々な有機溶媒に溶解性があった。

### [結論]

$C_{60}$  を含む新しいポリイミドやコポリイミドを合成し、これらのポリマーを IR や GPC、UV-vis スペクトル、cyclicvoltammety により構造や電気的性質の確認を行った。また、熱分析は DSC や TGA を用いて行った。得ら

れたポリアミド酸は様々な有機溶媒に優れた溶解性があった。

[参考文献]

- 1) R. E. Haufler, J. Conceicao, L. P. F. Chibante, Y. Chai, N. E. Byrne, S. Flanagan, M. M. Haley, S. C. O'Brien, C. Pan, Z. Xiao, W. E. Billups, M. A. Cinfolini, R. H. Hange, J. L. Margrave, L. J. Wilson, R. F. Curl, R. E. Smaley, *J. Phys. Chem.* **94**, 8634(1990)
- 2) G. A. Olah, I. Bucsi, C. Lambert, R. Aniszfelt, N.J. Trivedi, D. K. Sensharma, G.K. Sarga Prakash, *J. Amer. Chem. Soc.*, **113**, 9385(1991)
- 3) O. R. Birkett, P. B. Hitchcock, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *Nature*, **357**, 479(1992)
- 4) F. Wudl, *Acc. Chem. Res.*, **25**, 157(1992)
- 5) K. Holczer, R. L. Whetten, *Carbon*, **30**, 1261(1992)
- 6) J. R. Lindle, R. G. S. Pong, F. J. Bartoli, Z. H. Kafafi, *Phys. Rev. B-Condensed Matter*, **48**, 9447(1993)
- 7) D. Dubois, G. Moninot, W. Kutnor, M. T. Jones, K. Kadish, *J. Phys. Chem.* **96**, 7137(1992)
- 8) S. Shi, K. C. Khemani, Q. "Chan" Li, F. Wudl, *J. Amer. Chem. Soc.*, **114**, 10656(1992)
- 9) Craig J. Hawker, *Macromolecules*, **27**, 4836(1994)
- 10) H. R. Snyder, R. L. Rowland, H. J. Samoson, Jr. *Organic Synthesis*; Wiley: New York, 1995; Collect. Vol. **III**, p 351