

NMRを用いた主鎖に三重結合を有する ポリイミドの構造解析 (I)

東工大 中村 邦彦・安藤 慎治

豊橋技科大工 竹市 力・左 敏

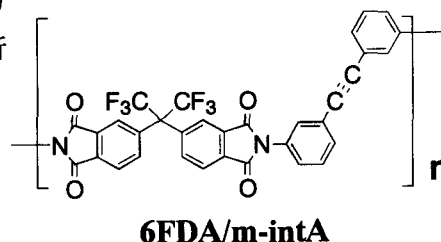
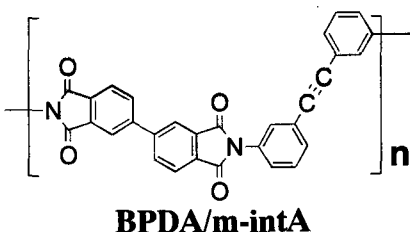
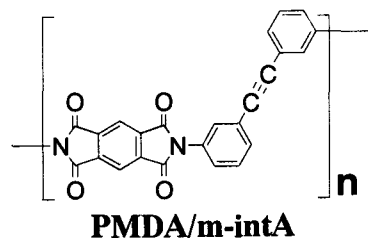
1. はじめに

芳香族ポリイミドは一般に不溶不融であるため、成形加工が困難である。この問題の解決法の一つとして、主鎖にアセチレン基を有する可溶性のポリイミドを加熱処理により架橋・硬化させる検討が行われてきた^{(1)~(7)}。しかし、加熱処理後のポリイミドは不溶となるため、架橋構造やその反応メカニズムはまだ十分に解明されていない。本研究では、固体¹³C CP/MAS NMRを用いて、主鎖にアセチレン基を有するポリイミドの架橋反応、及び、架橋構造の解明を目的とする。

2. 実験

試料は、3種の酸無水物と3,3'-diaminodiphenyl-acetylene (m-intA) の組み合わせにより得たポリアミド酸を加熱処理した3種のポリイミド (PMDA/m-intA, 6FDA/m-intA, BPDA/m-intA) を使用した。合成は、Ref.1の方法を用いた。

固体¹³C CP/MAS NMRスペクトルは、日本電子製GSX-270を用いた。また、パルスシーケンスにはスピニングサイドバンドを消去するTOSS法と四級炭素のみを観測するDipolar-Dephasing法を併用するパルスシーケンスを用いた。示差熱分析 (DSC) はSeiko Instruments社製DSC22を、熱重量分析 (TGA) は島津製作所社製 TGA-50を使用した。



3. 結果・考察

PMDA/m-intAのDSCの測定結果 (Figure 1) において、架橋反応を示す発熱ピークが熱処理温度の上昇に伴い小さくなっていることが確認された。発熱ピークの形状から、PMDA/m-intAは、200°C×1h, 300°C×1hの熱処理では架橋反応は進行せず、350°C×1hの熱処理では架橋反応が少し進行し、400°C×1hの熱処理では架橋反応がほぼ完全に終了したものの推測される。

PMDA/m-intAのTGA (Figure 2) において、各熱処理温度の試料について、250°C以下に溶媒、水などの蒸発による質量減少が確認されたが、DSCにおいて架橋反応を示す発熱ピークが観測された350~430°Cにおいては、架橋反応によると推測される質量変化は確認されなかった。

また、6FDA/m-intAとBPDA/m-intAについても同様にDSCとTGA測定を行った。6FDA/m-intA, BPDA/m-intA共に、DSCにおいて架橋を示す発熱ピークが観測された。しかし、TGAにおいては、架橋反応によると推測される質量変化は観測されなかった。

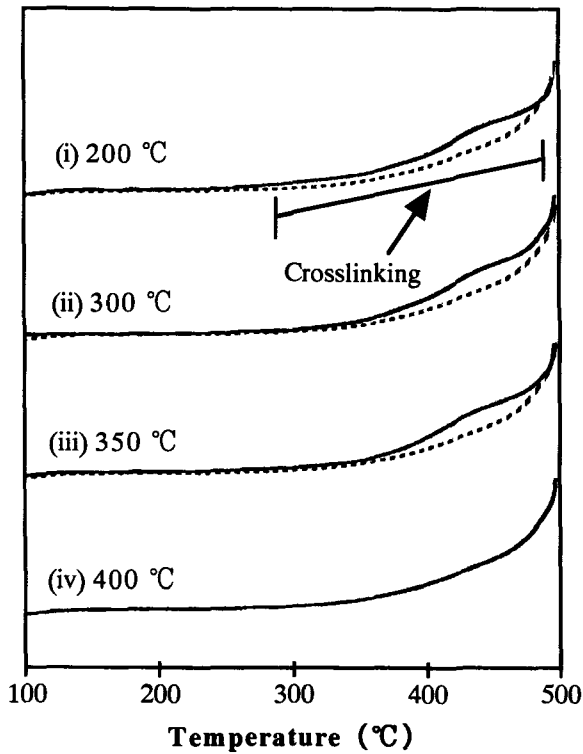


Figure 1. DSC thermograms of PMDA/m-intA cured at various temperatures.

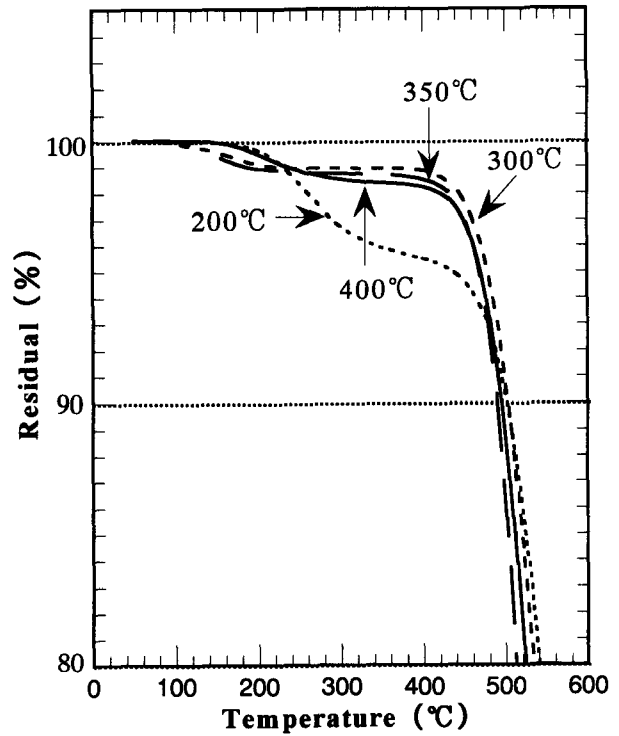


Figure 2. TGA curves of PMDA/m-intA cured at various temperatures.

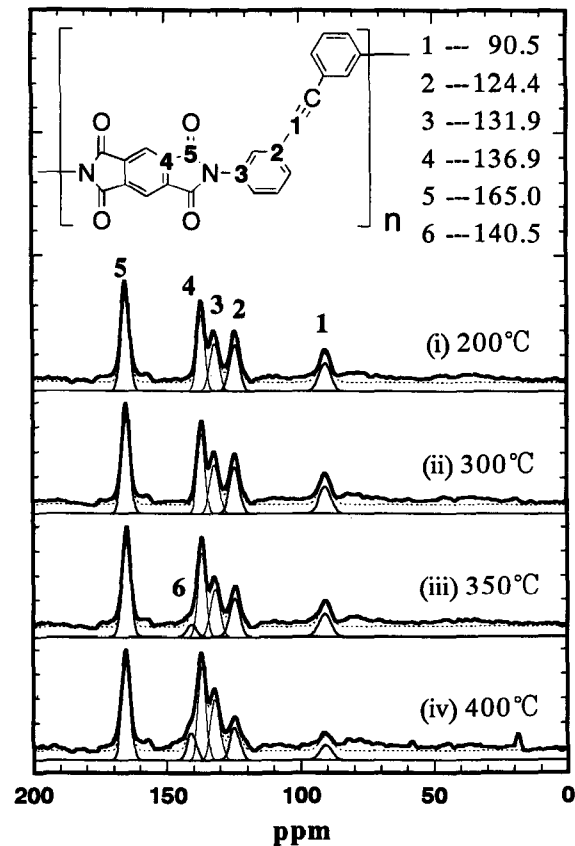


Figure 3. ^{13}C CP/MAS NMR spectra of PMDA/m-intA.

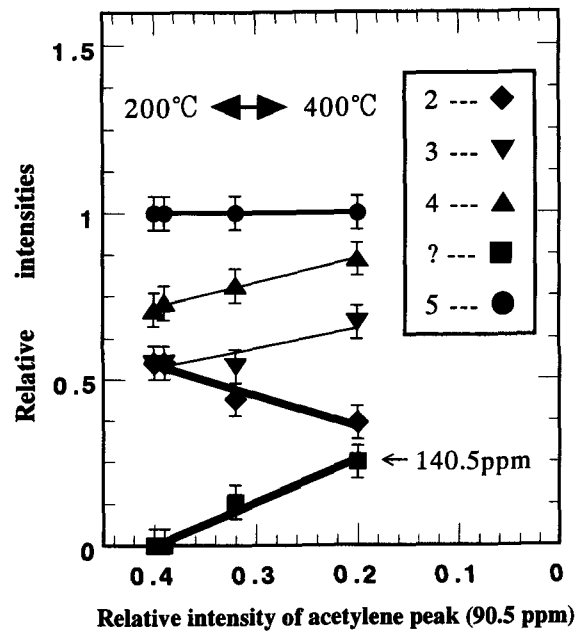


Figure 4. Comparison of relative intensities among acetylene peak and other peaks for PMDA/m-intA.

熱処理温度を変えたPMDA/m-intAの各試料について、固体¹³C CP/MAS NMRスペクトルを測定した (Figure 3)。Dipolar Dephasing法を用いたため、四級炭素以外のピークは非常に弱い強度で観測されるため、帰属は四級炭素のみを載せた。架橋反応に関与していないと報告されているカルボニル炭素⁽⁸⁾のピークを基準として各ピーク強度を算出し、アセチレン基のピーク強度を横軸に、各ピーク強度を縦軸にプロットした (Figure 4)。アセチレン基のピークの減少に伴い、アセチレン基の結合した芳香環のピークが減少し、一方、140.5 ppmに現れる新しいピークの強度が増加していることが確認された。

モデル化合物⁽¹⁰⁾の予想化学シフトとの比較 (Figure 5) から、新たに観測された140ppm付近のピークの化学シフト値は、ビフェニル構造のC-1炭素に近い値であることが確認された。また、末端にアセチレン基を有するイミド化合物の研究から、Diels-Alder環状付加反応が架橋反応の一つであることが示唆されている⁽⁹⁾。さらに、TGAの結果に見たとおり架橋反応において質量変化が確認されていないことから、この架橋反応はScheme Iに示すようなDiels-Alder型の環状付加反応が主反応であると推定した。

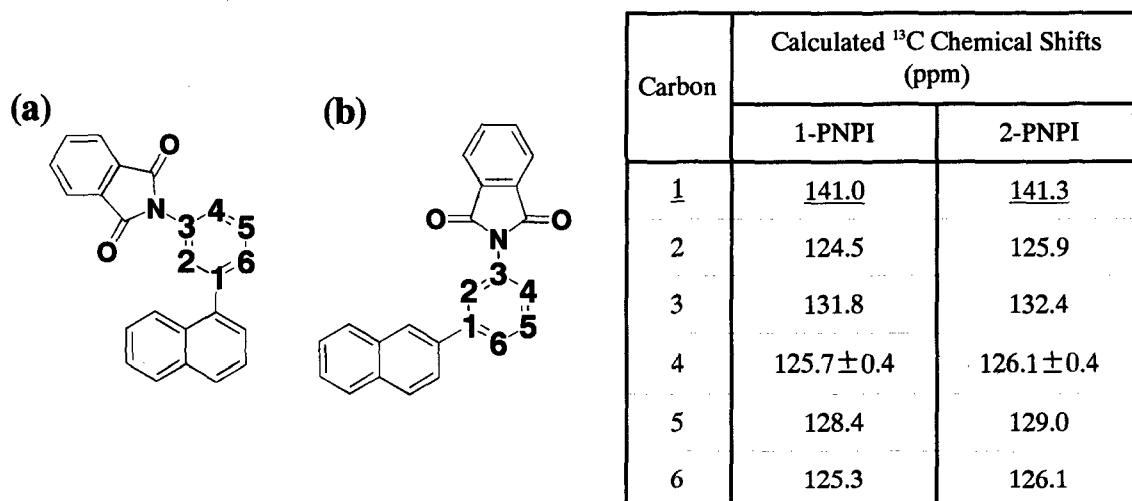
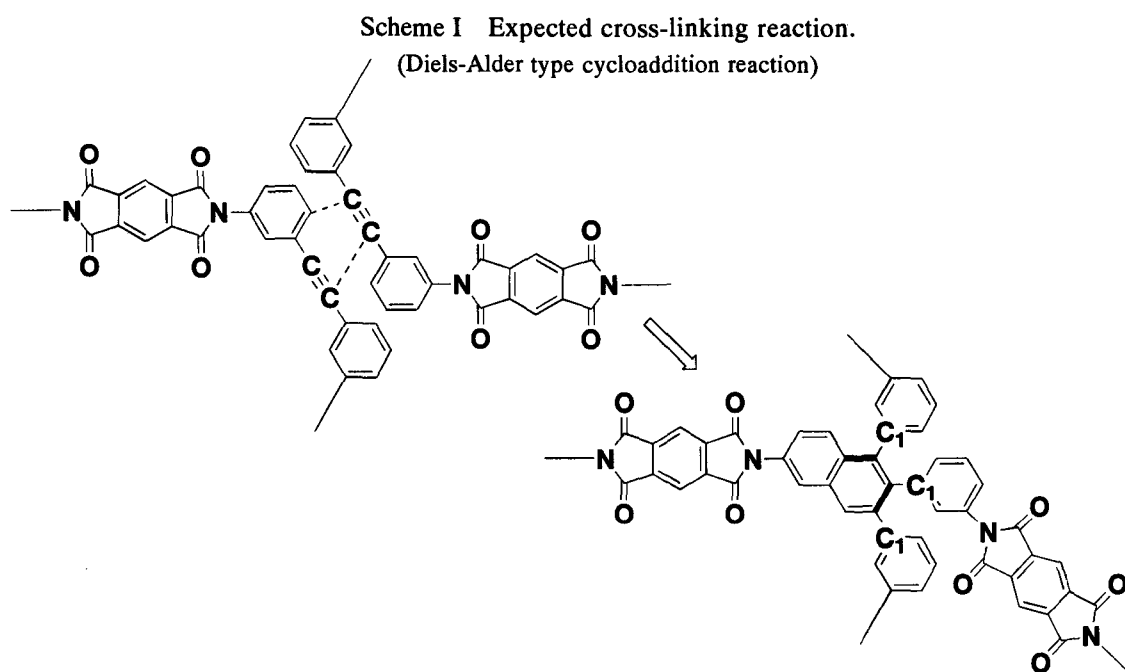


Figure 5 Model compounds, (a) 1-PNPI and (b) 2-PNPI, and Calculated ¹³C chemical shifts.



6FDA/m-intA, BPDA/m-intAの固体¹³C CP/MAS NMRスペクトル (Figure 6, 7) においても、PMDA/m-intAと同様、アセチレン基の減少に比例して、アセチレン基の結合したベンゼン環に帰属されるピーク強度の減少、ビフェニル構造のC-1炭素に帰属される140ppm付近のピーク強度の増加が確認された。このことから、主鎖にアセチレン基を有するポリイミドの架橋反応はDiels-Alder型の環状付加反応によるものであることが明らかになった。

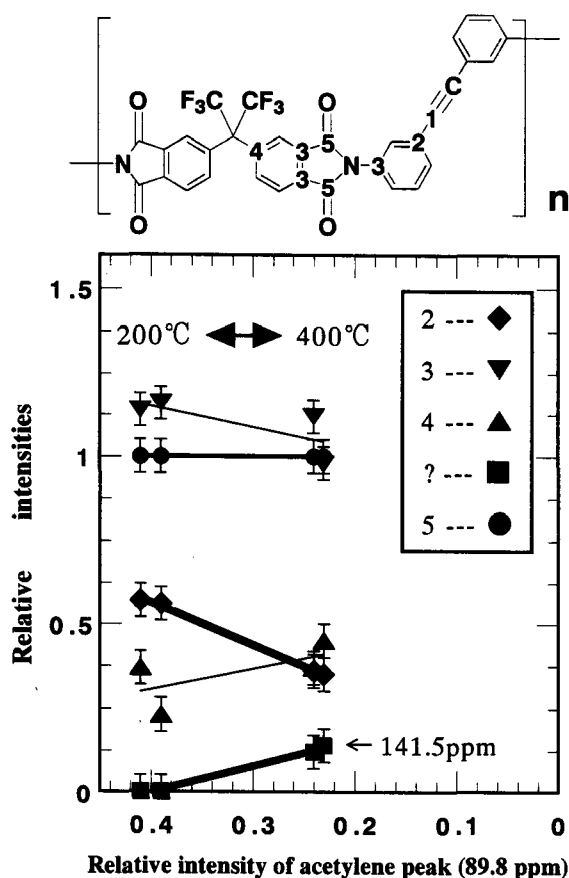


Figure 6. Comparison of relative intensities among acetylene peak and other peaks for 6FDA/m-intA.

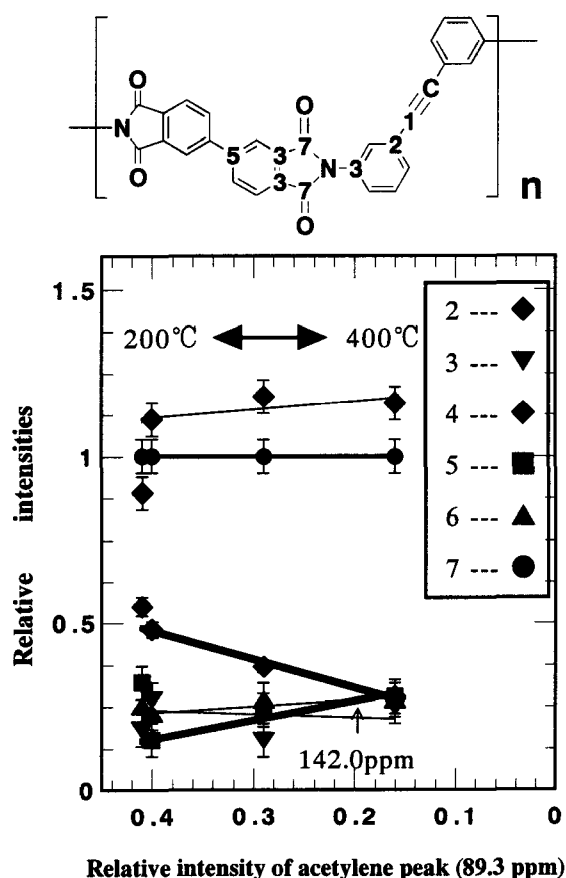


Figure 7. Comparison of relative intensities among acetylene peak and other peaks for BPDA/m-intA.

Reference

- (1) T. Takeichi, S. Ogura and Y. Takeyama, *J. Polym. Sci. :Part A: Polym Chem.* , 32, 579 (1994)
- (2) T. Takeichi, A. Kobayashi, and Y. Takeyama, *J. Polym. Sci. :Part A: Polym Chem.* , 30, 2645 (1992)
- (3) T. Takeichi, N. Takahashi, and R. Yokota, *J. Polym. Sci. :Part A: Polym Chem.* , 32, 167 (1994)
- (4) T. Takeichi, N. Miyaguchi, and R. Yokota, *High Perform. Polym.* , 7, 357 (1995)
- (5) T. Takeichi, and M. Tanikawa, *J. Polym. Sci. :Part A: Polym Chem.* , 34, 2205 (1996)
- (6) T. Takeichi, and K. Nakajima, *Reactive polymers*, 30, 75, (1996)
- (7) T. Takeichi, M. Tanikawa, and M. Zuo, *J. Polym. Sci. :Part A: Polym Chem.* , 35, 2395 (1997)
- (8) S. A. Swanson, W. W. Fleming, and D. C. Hofer, *Macromolecules.*, 25, 582 (1992)
- (9) S. Ando, T. Matsuura, and S. nishi, *Polymer*, 33, 2934 (1992)
- (10) 石炭関連化合物の¹³C NMRスペクトル (財) 日本産業技術振興協会 (1982)