

フェニルチアゾール環を含むポリイミドの合成と性質

福島高専 井上和人、マイウフバク、元東工大工 今井淑夫

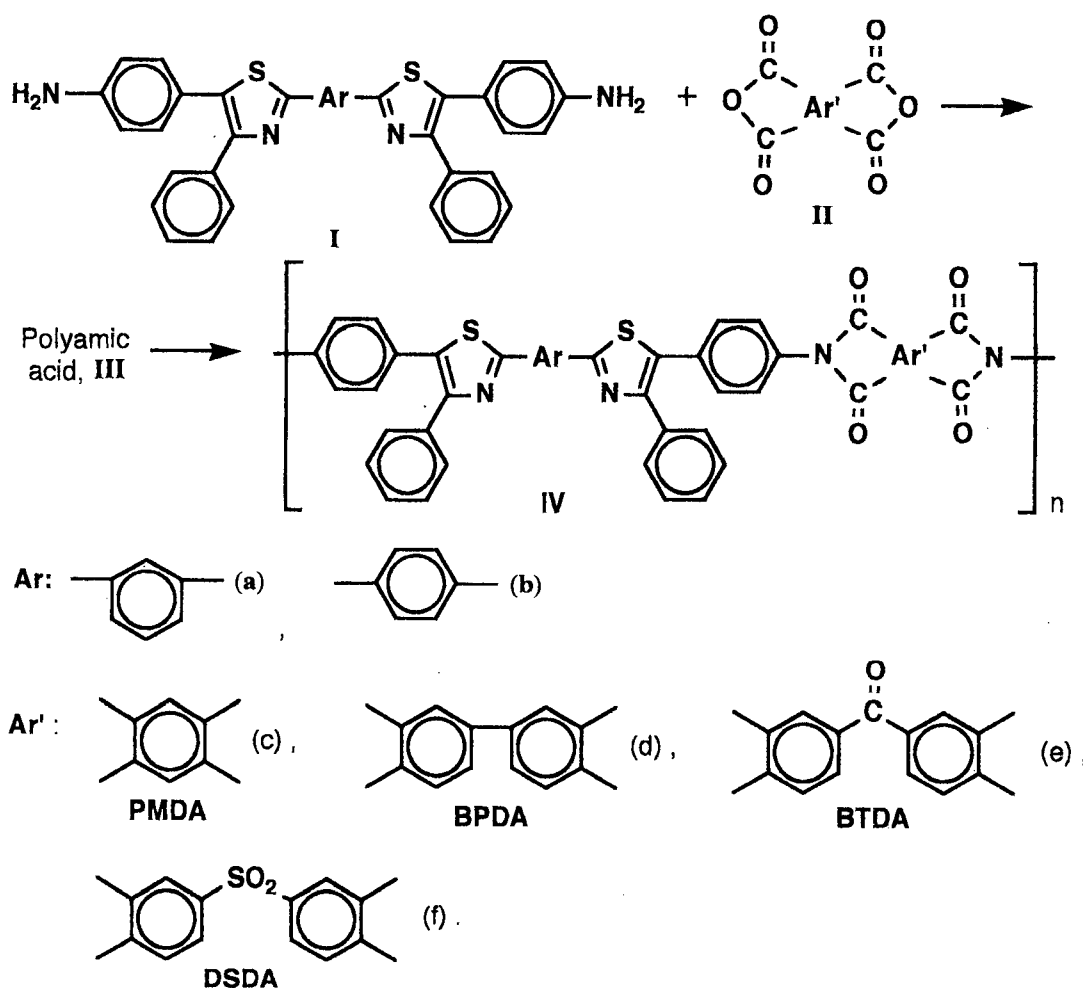
Tel.0246-46-0812, Fax.0246-46-0825, kinoue@fukushima-nct.ac.jp

〔緒言〕

ポリチアゾールは、熱安定性に優れているが溶解性に乏しく製膜しにくい難点を有している^{1)~3)}。我々は、チアゾール環にフェニル基を導入することによりこの難点を解決し、溶解性と熱安定性を同時に向上させることに先に成功した⁴⁾。続いてフェニルチアゾール環を持つポリアミド⁵⁾やポリイミド⁶⁾等の重縮合系高分子の合成を行っているが、今回は、フェニルチアゾール環を持つ新規ジアミンから合成したポリイミドの熱的性質や溶解性と分子構造との関係を検討した。

〔実験〕

フェニルチアゾール環を有するポリイミドはジアミン(Ia, Ib)に等モル量のピロメリット酸二無水物 (PMDA), 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA)、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (BTDA)、または3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物(DSDA)とから*N,N*-ジメチルアセトアミド (DMAc) 中での開環重付加反応と引き続き加熱脱水閉環反応の二段階法により合成した。



〔結果・考察〕

フェニルチアゾール環を含む新規なジアミン(Ia, Ib)と種々の芳香族テトラカルボン酸二無水物(II)との開環重付加反応を室温付近の温度で行なうことにより対数粘度が0.4~0.8 dL/gのポリアミド酸(III)が得られた。

IIIをガラス板上にキャストし加熱脱水反応を行なうことにより得たポリイミドフィルムの定性的な溶解性の結果をTable1に示す。濃硫酸とメタンスルホン酸には室温

Table I Solubility of Polythiazole-imides^a

Solvent	Polymer						
	Ia/PMDA	Ia/BPDA	Ia/BTDA	Ib/PMDA	Ib/BPDA	Ib/BTDA	Ib/DSDA
95% Sulfuric acid	+	++	++	±	++	++	++
Methanesulfonic acid	±	++	++	+	++	++	++
Formic acid	-	-	-	-	-	-	-
DMAc-LiCl ^b	-	-	-	-	-	-	-
Dimethylacetamide	-	-	-	-	-	-	-
N-Methyl-2-pyrrolidone	-	-	-	-	±	-	-
Dimethyl sulfoxide	-	-	-	-	-	-	-
Pyridine	-	-	-	-	±	-	-
m-Cresol	-	+	-	-	±	+	-
Chloroform	-	-	-	-	-	-	-
sym-Tetrachloroethane	-	-	-	-	-	-	-
Benzene	-	-	-	-	-	-	-

^aSolubility: (++) soluble at room temperature; (+) soluble on heating (80°C); (±) partially soluble or swelling; and (-) insoluble. ^bDimethylacetamide containing 5 wt-% lithium chloride.

で溶解するが、DMAcなどのアミド系溶媒には不溶であることからこのポリイミドは難溶性であることがわかる。しかし、IaとBTDAならびにIbとBPDAからのポリイミドはm-Cresolに熱時可溶であった。このことから、フェニルチアゾール環の導入による溶解性が若干向上したことがわかる。

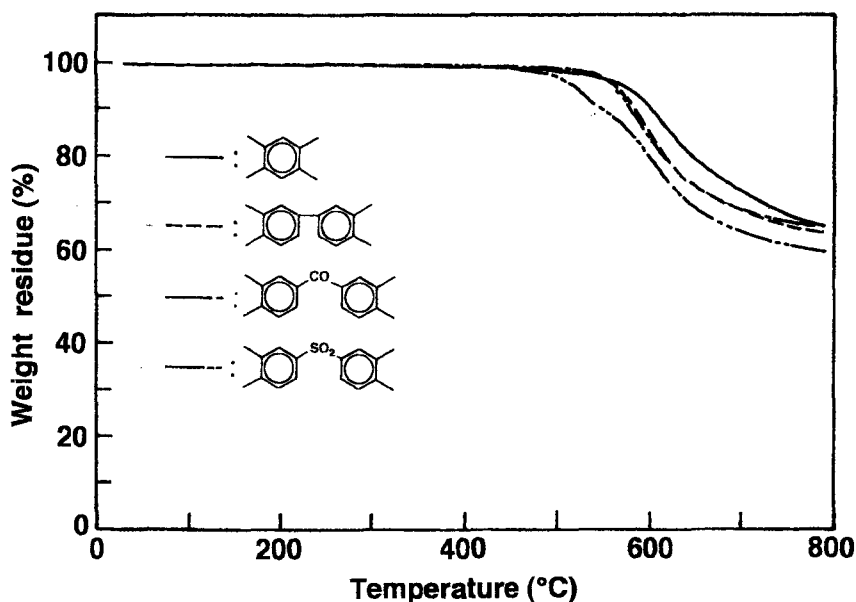


Fig. 1 TG curves of polyimides containing phenyl-pendant thiazoles at a heating rate of 10 °C/min under nitrogen (110 mL/min)

Ibと種々のテトラカルボン酸二無水物からのポリイミドの窒素中および空気中における熱重量測定の結果をFig.1およびFig.2に示す。空気中、窒素中とも450℃まで重量減少を全く示さないことから、フェニルチアゾール環を含むポリイミドは優れた熱安定性を有することがわかる。

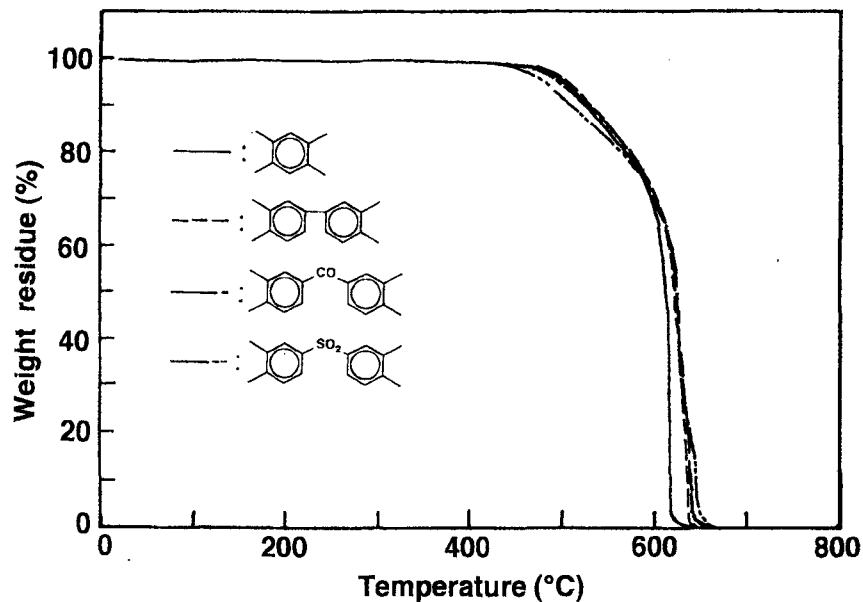


Fig. 2 TG curves of polyimides containing phenyl-pendant thiazoles at a heating rate of 10 °C/min in air (110 mL/min)

DSCおよびTMA曲線からIaとBTDA, BPDA, ならびにPMDAとからのポリイミドのガラス転移温度 (T_g) はそれぞれ270, 282, 320℃であった。また、Fig.3に示すIbと種々のテトラカルボン酸無水物とからのポリイミドのDSC曲線から T_g は285から315℃にあり、IbとPMDAからのポリイミドのみが結晶化に基づくと考えられる発熱ピークを T_g の直後に示した。このことを立証するために360~370℃で1時間、フィルムの熱処理を行なったところ、 2θ が13°に新たな結晶領域に基づくと考えられるピークが出現することがわかった。すなわち、最も剛直な分子構造をもつIb/PMDAのみが350℃付近で結晶化を起こすことが明らかになった。

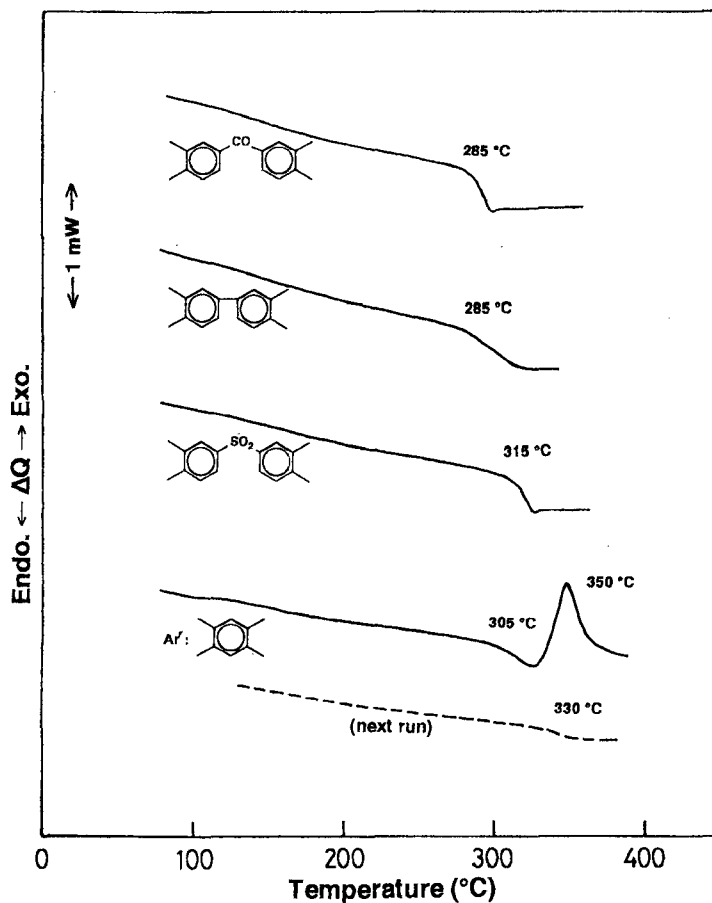
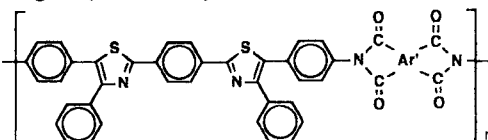


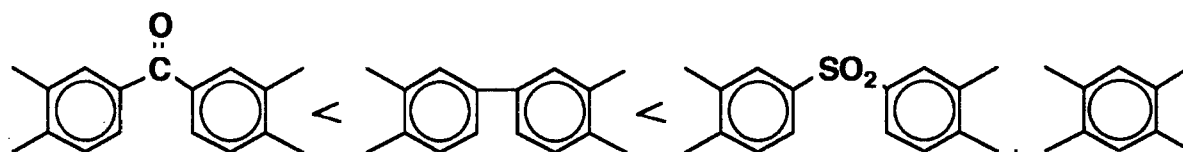
Fig. 3 DSC curves of the polyimides containing phenyl-pendant thiazole at a heating rate of 10°C/min under nitrogen (40ml/min)



〔結論〕

1. フェニルチアゾール環を有する新規ポリイミドを2段階法により合成した。

2. これらのポリイミドは非晶質であり、ガラス転移温度 (T_g) を 270°C から 330°C の間に示した。さらに、 T_g は酸無水物の構造により次の順に高くなった。



3. Ib と PMDA からポリイミドは、結晶化ピークを 350°C に示し、これらのポリイミドの中で唯一、熱処理により結晶性を持たせることができる。すなわち、 $360\sim 370^\circ\text{C}$ で1時間、熱処理を行なったフィルムのX線回析図から 2θ が 13° に新たな結晶領域に基づくピークが現われ、最も剛直な分子構造をもつポリイミド、Ib/PMDA は 350°C 付近で結晶化を起こすことが明らかになった。

4. 熱重量測定から空气中、窒素中とも約 450°C まで熱重量減少を示さず、フェニルチアゾール環を有するポリイミドは優れた熱安定性を有する。なお、ジフェニルスルホンを含むポリイミドは高い T_g を有するが、熱分解温度はベンゾフェノンを含むものより若干低い傾向を空气中、窒素中とも示した。

5. ポリイミドは、*N*-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒に不溶の難溶性ポリマーであるが、Ia と BTDA ならびに Ib と BPDA からポリイミドは *m*-Cresol に熱時可溶であった。このことから、フェニルチアゾール環の導入により耐熱性を低下させることなくポリイミドの溶解性を向上させることができた。

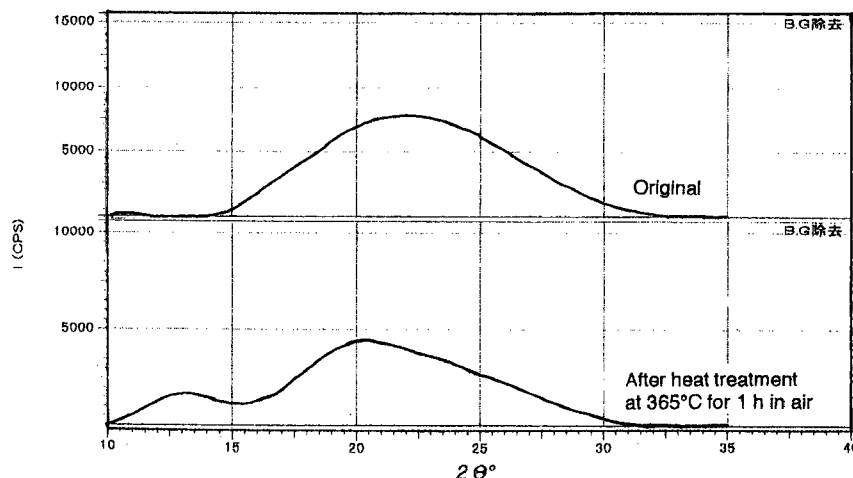


Fig. 4 X-Ray diffraction diagrams of PTI-Ib/PMDA

〔文献〕

- 1) H. Erlenmeyer and W. Buechler, *Helv. Chim. Acta*, **29**, 1924 (1946).
- 2) J.E. Mulvaney and C.S. Marvel, *J. Org. Chem.*, **26**, 95 (1961).
- 3) J.M. Craven and T.M. Fischer, *J. Polym. Sci., Part B*, **3**, 35 (1965).
- 4) K. Inoue and Y. Imai, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **26**, 899 (1988).
- 5) K. Inoue and Y. Imai, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **33**, 2291 (1995).
- 6) K. Inoue and Y. Imai, *Polym. Prepr. Japan*, **46**, No.4, 662 (1997).