

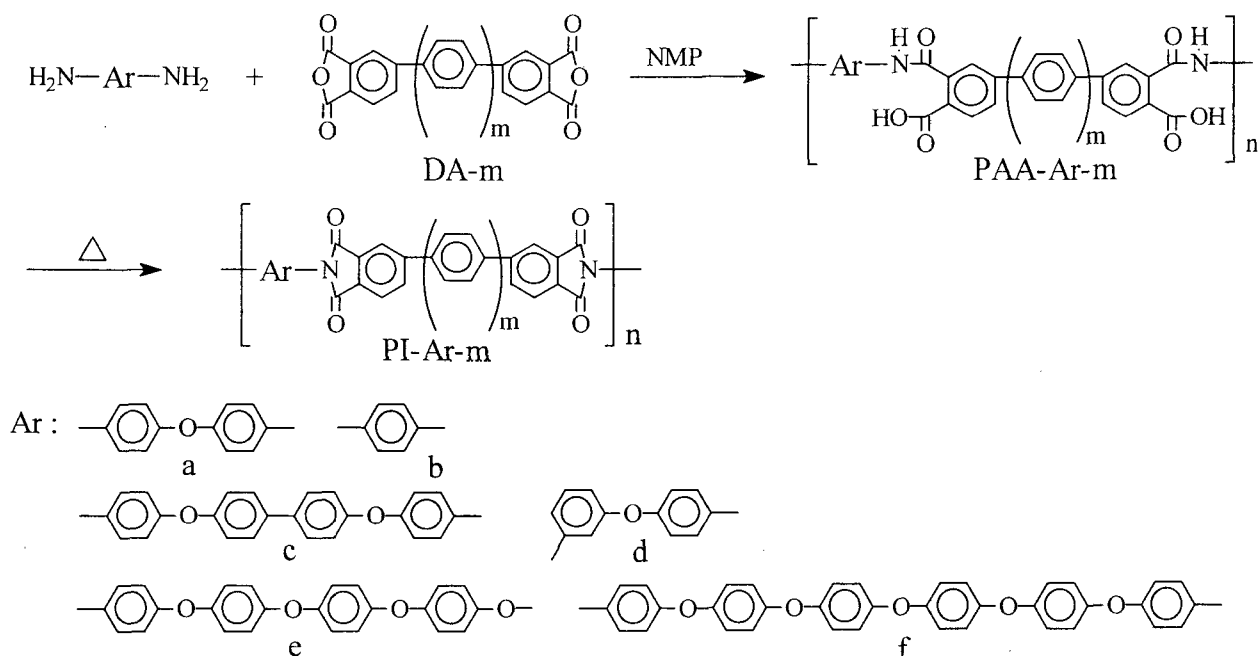
剛直な酸無水物と屈曲性のエーテル結合を有するジアミンからのポリイミドの合成とその性質

茨城大工 ○森川敦司・細谷悠佑・梅澤敦彦

要旨 剛直な構造を有する3種類の酸無水物 (*p*-クアテルフェニルテトラカルボン酸二無水物、*p*-キルクフェニルテトラカルボン酸二無水物、*p*-セクシフェニルテトラカルボン酸二無水物) と屈曲性のエーテル結合を有するジアミンからポリイミドを合成しその性質を検討した。得られたポリイミドのガラス転移温度は単位ユニット中にエーテル結合多くなるほど低下したが、熱的性質においてエーテル結合導入した効果が顕著に現れた。酸無水物部のフェニレン基の数と、ジアミン部のエーテル結合の数を基づいて、ポリイミドの性質を検討した。とりわけガラス転移温度以上での弾性率と酸無水物部のフェニレン基の数 (*m*) との関係について議論した。

1. 緒言 我々は、剛直な構造を有する酸無水物 (*p*-クアテルフェニルテトラカルボン酸二無水物(*m*=2, **DA-2**)、*p*-キルクフェニルテトラカルボン酸二無水物(*m*=3, **DA-3**)、*p*-セクシフェニルテトラカルボン酸二無水物 (*m*=4, **DA-4**)) からポリイミドを合成し、その性質をとりわけ4,4'-オキシジアニンまたは、*p*-フェニレンジアミンからのポリイミド (**PI-Ar-a** や **PI-Ar-b**) について、フェニレン基の長さを基に比較してきた¹⁻⁵⁾。主鎖に導入された長いフェニレン基の効果は、ポリイミドのガラス転移温度よりもむしろ、ガラス転移温度以上の挙動 (ガラス転移温度以上で高い弾性率を示す) に顕著に現れた。今回、これら以外のジアミン (屈曲性のエーテル結合を多数有する) からポリイミドを合成し、そのポリイミドの性質について検討した。このように屈曲性のエーテル結合をポリイミド主鎖中に導入すれば、分子鎖は運動しやすくなるため、特異な性質が発現することが期待された。

2. 実験 ポリイミドは、ポリアミド酸を経由する二段階法により合成した (下式)。NMP 中で種類の芳香族ジアミン(**c,d,e,f**)と種々の酸無水物 (**DA-0,1,2,3,4**) を反応させポリアミド酸 (**PAA-Ar-m**) とし、この溶液をガラス板上にキャストしてフィルムとした。これを減圧下で熱処理 (100℃-1h、200℃-1h、300℃-1h) してポリイミド (**PI-Ar-m**) フィルムを得た。ほとんどのポリイミドは十分な高重合度のものが得られ、強靱なフィルムとして得ることができた。



3. 結果と考察 まず PI-d-m の熱的性質を DSC により観測した (Figure 1)。250℃ 付近にガラス転移温度 (T_g) が観測され、それより高温側では明確な転移点を観測することができなかった。 T_g の値を比較した場合、フェニレン基の長さが増えるにしたがって増加したが、PI-a-m の場合と同様、その度合いはわずかであり、長いフェニレン基の効果が T_g に大きく影響を及ぼしたとは考えられない。動的粘弾性により弾性率の温度依存性を比較してみると、すべてのポリイミドにおいて、PI-a-m の場合と同様、長いフェニレン基の効果のためガラス転移での弾性率の低下が抑えられた (Figure 2 (a))。しかしながら、フェニレン基の長さ (m) と T_g 以上での弾性率の値を比較してみると、PI-a-m では、 m が大きくなるほど弾性率が高くなったのに対し、PI-d-m では、 m が小さくなるほど弾性率が高くなるという逆の結果を示した。PI-a-m は 350℃ で熱処理することにより結晶化したのが、PI-d-m は熱処理前のものでも、結晶化による回折ピークを示しており (Figure 3)、PI-d-m の高い結晶性のためとこのような特異な傾向になったと考えられ、高温での弾性率の温度依存性には、結晶化が大きく影響を及ぼしていると考えられる。このポリイミドにおいても熱処理することにより秩序構造が発達し、弾性率の増加が観測された (Figure 2 (b))。

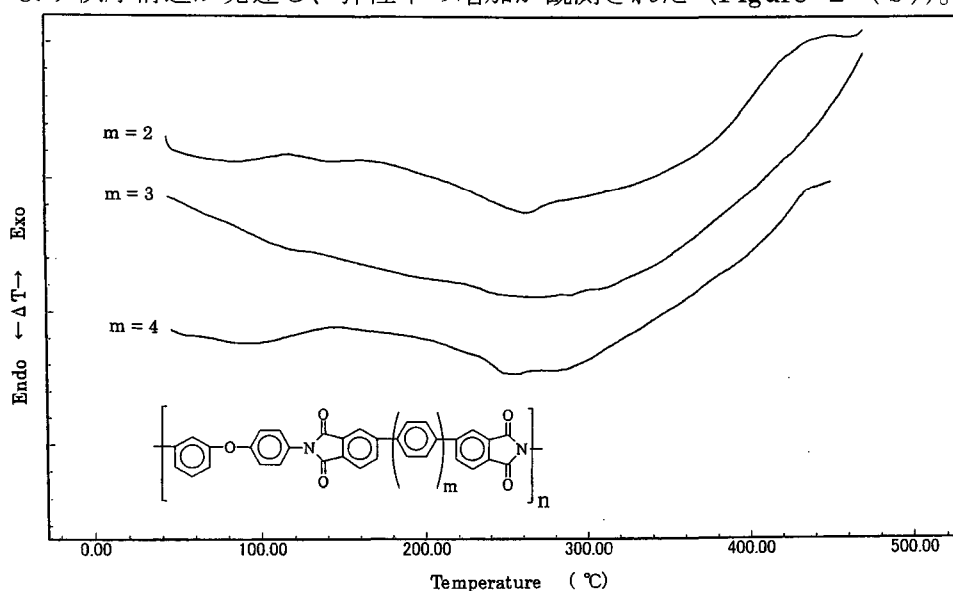


Figure 1. DSC curves for polyimides PI-d-m (first heating) at heating rate $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ in nitrogen.

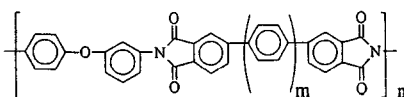
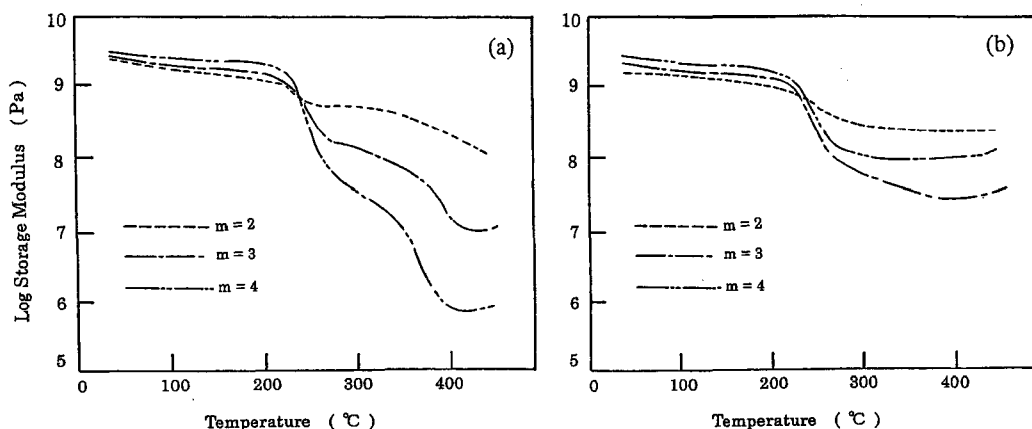


Figure 2. Temperature dependence of the dynamic storage modulus for polyimides PI-d-m. (a) before annealing, (b) after annealing.

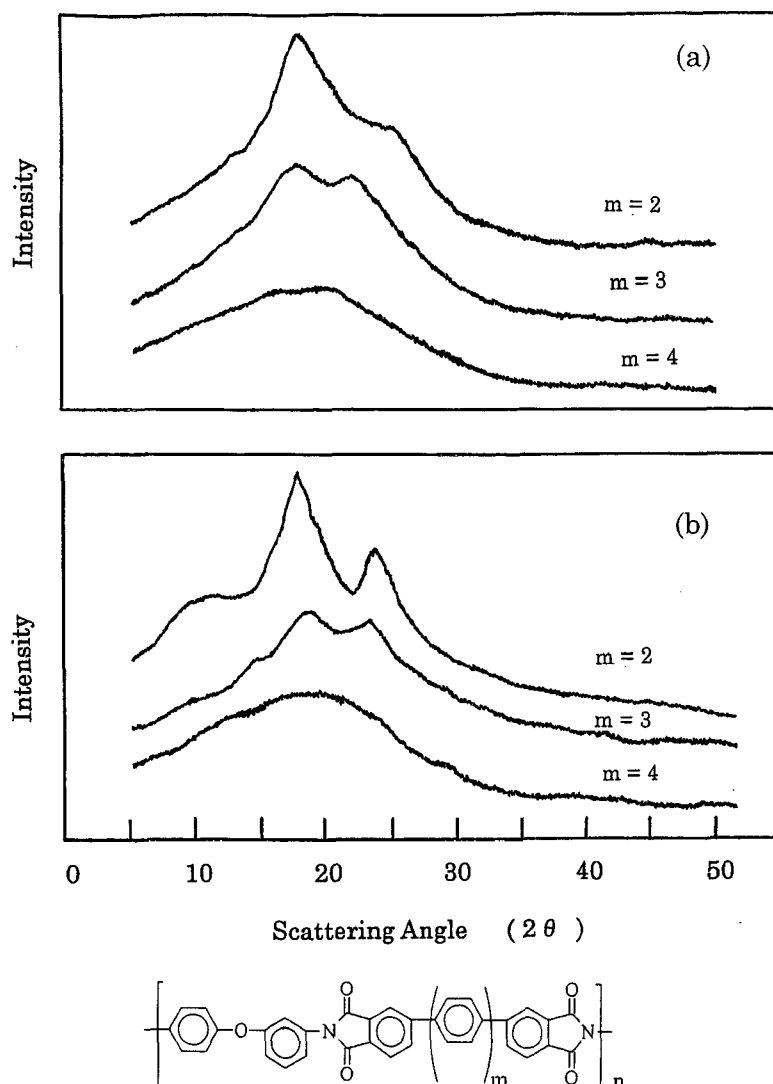


Figure 3. X-ray diffraction patterns of polyimides PI-d-m. (a) before annealing, (b) after annealing.

このようにジアミンの構造を変えると、その熱的挙動が大きく変化したため、エーテル結合をより多く有するジアミンからのポリイミド (PI-e-m、PI-f-m) についても弾性率の温度依存性を検討した。どちらのポリイミドも、長いフェニレン基の影響により T_g 以上での弾性率の減少は抑えられ、また熱処理することにより弾性率の増加が観測されたが、フェニレン基の長さ (m) と T_g 以上での弾性率との関係は、少し異なった。PI-e-m の場合は、熱処理前で、 m が大きくなるほど弾性率が高くなり (PI-a-m と同じ、Figure 4 (a))、熱処理後は、 m が小さいほど弾性率が高くなった (PI-d-m と同じ、Figure 4 (b))。この傾向は、PI-c-m でも観測された。これに対して、さらにエーテル結合の多い PI-f-m の場合は、熱処理前後両方で m が大きくなるほど弾性率が高くなった (PI-a-m と同じ、Figure 5)。また、このポリイミドはセクシフェニレン基を有するものでさえ、NMPなどのアミド系溶媒に可溶であり、多数の屈曲性のエーテル結合を導入した効果が現れた。

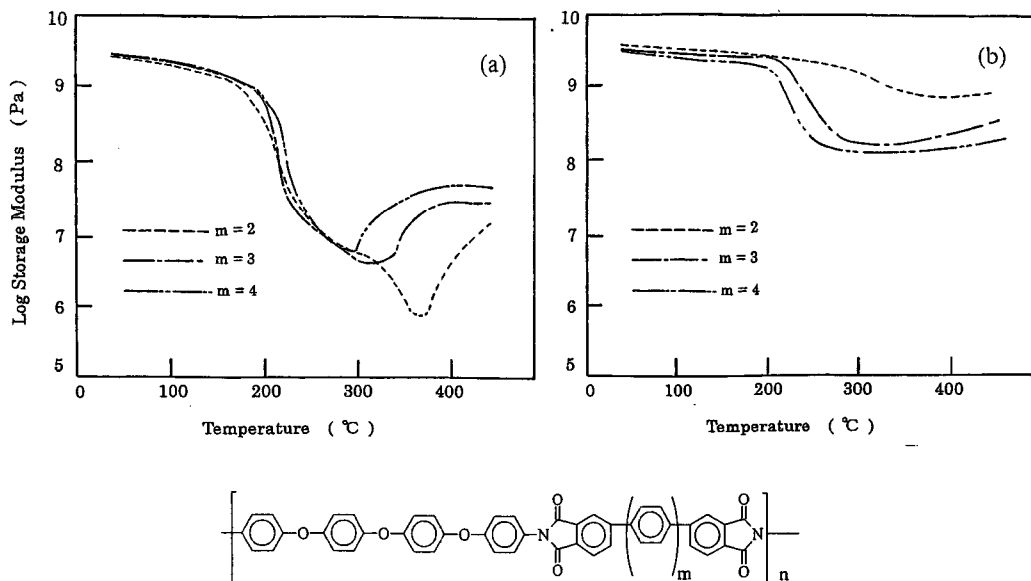


Figure 4. Temperature dependence of the dynamic storage modulus for polyimides PI-e-m. (a) before annealing, (b) after annealing.

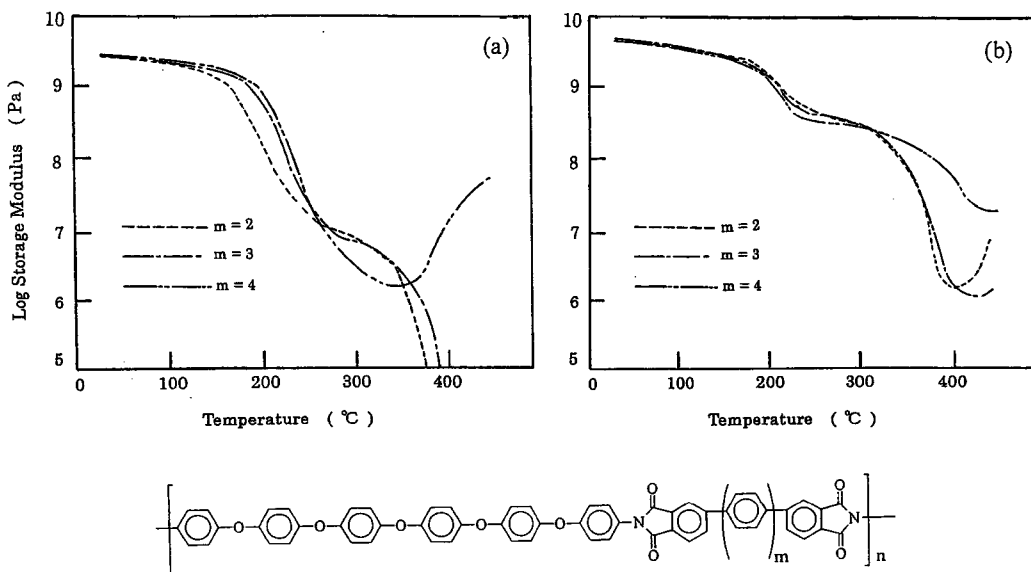


Figure 5. Temperature dependence of the dynamic storage modulus for polyimides PI-f-m. (a) before annealing, (b) after annealing.

4. 結論 このように、剛直な酸無水物とジアミンを組み合わせることにより、様々な性質を有するポリイミドを合成することができ、ポリイミドの性質と構造の関係の解明することが必要と考えられる。

5. 参考文献

- 1) Morikawa, A. *Polymer J.*, **32**, 275 (2000).
- 2) Morikawa, A.; Hosoya, Y. *Polymer J.*, **34**, 544 (2002).
- 3) Morikawa, A.; Ono, K. *Polymer J.*, **32**, 948 (2000).
- 4) Morikawa, A.; Ono, K. *High. Perform. Polym.*, **13**, S73 (2001).
- 5) 森川敦司、細谷悠佑 “ポリイミド最近の進歩” 2003、pp 85.