

4'-エチニル-3,5-ジアミノベンズアニリドからの 硬化性ポリイミドの合成とその性質

茨城大工・菅谷紀宏・森川敦司

Abstract: 4'-Ethyne-3,5-diaminobenzanilide (**1**) was synthesized from 4-ethynylaniline and 3,5-dinitrobenzoyl chloride. Copolyimides having ethynyl groups were prepared from **1**, 4,4'-oxydianiline (ODA), and dianhydride (PMDA, BPDA, BTDA, and ODPA). The ratio of **1** and ODA was 2:8. Polyimides from PMDA, BPDA, and ODPA could be prepared by two-step procedure. Since gelation was observed in the polycondensation using BTDA, the polycondensation was performed in dark. The glass transition temperatures (T_g) of the polyimides were 262~320 °C, and increase of modulus was observed above 320 °C due to crosslinking. Polyimide film from BTDA, which was prepared after irradiating the polyamic acid solution, indicated higher T_g 90 °C than that without irradiating the polyamic acid.

1. 諸言

我々は、フェニルエチニル末端の熱硬化性イミドオリゴマーを用いて、インプリント法により、1000~160nmのパターンを有するポリイミド成型体を作製した。フェニルエチニル基の熱硬化温度が350°C以上と高いため、加熱成型した後、その形を維持しながら370°Cに加熱して、強化された成型体とすることができた。今回、側鎖にエチニル基を有するジアミン、4'-エチニル-3,5-ジアミノベンズアニリド (**1**) を4-エチニルアニリンから合成し、これをジアミン成分に20 mol%用いて、様々な酸無水物と重合させ、ポリイミドを合成し、側鎖のエチニル基の熱的性質への影響を検討した。

2. 実験

4-エチニルアニリンと3,5-ジニトロベンゾイルクロリドを反応後、ニトロ基を還元して合成した**1**をジアミン成分に20 mol%用いて、様々な酸無水物と重合させた(Scheme 1)。BTDA以外の酸無水物を用いた系では、反応は均一に進行し、ポリアミド酸の溶液が容易に得られた。BTDAを用いた系では、ポリアミド酸の重合中にゲル化が観測されたため、遮光した条件でポリアミド酸の重合を行った。得られたポリアミド酸の溶液をガラス板上にキャストしてポリアミド酸のフィルムとし、これを減圧化100 °C-1時間、200 °C-1時間300 °C-1時間で熱処理して、ポリイミドフィルムとした。ポリアミド酸の状態での固有粘度は0.88-1.05であり(Table 1)、全てのポリイミドが透明で強靱なフィルムとして得られた。

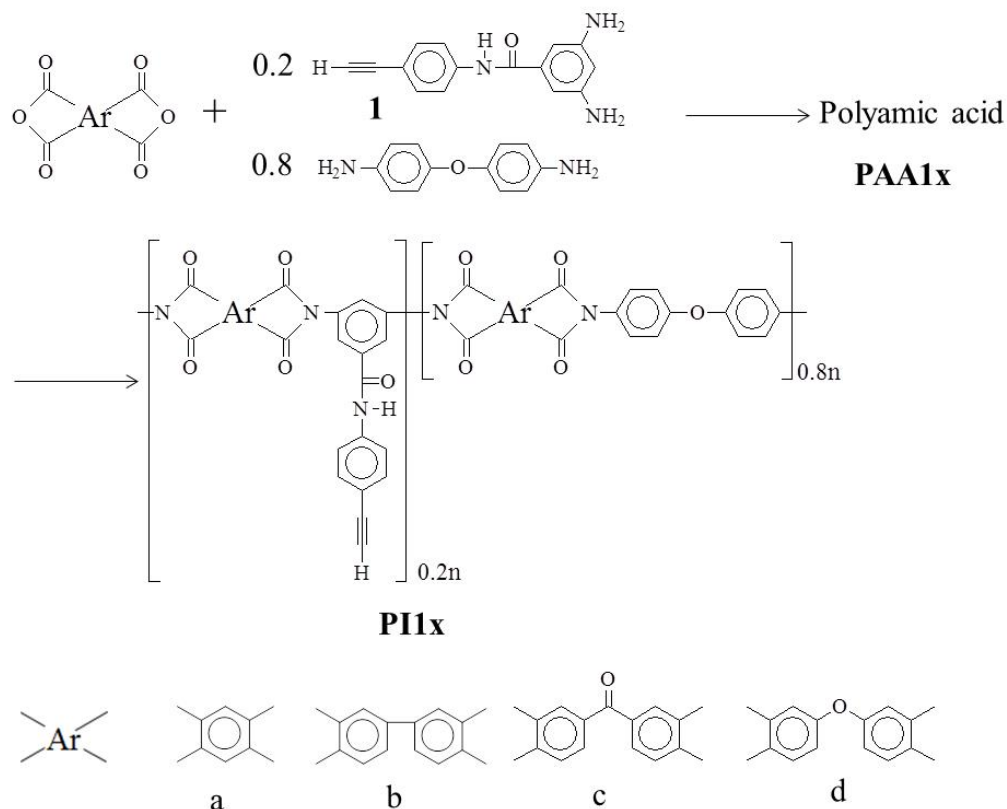
Table 1. Synthesis of polyamic acid PAA1x.

Polyamic acid	PAA1a ^a	PAA1b ^a	PAA1c ^b	PAA1d ^a
Yield / %	97	95	97	94
η_{inh}^c / dLg ⁻¹	1.05	1.02	Gelation 0.92	0.88

^a Polymerization was carried out with 5.00 mmol each monomer in 20.0 ml NMP at room temperature for 12 h under nitrogen.

^b Polymerization was carried out with 5.00 mmol each monomer in 20.0 ml NMP at room temperature for 12 h under nitrogen in dark.

^c Measured at 0.5 g dL⁻¹ in NMP at 30 °C.



Scheme 1. Synthesis of polyimide **PI1x**

3. 結果と考察

全てのポリイミド **PI1x** の熱的性質を示差走査熱量計 (DSC) 測定, 熱重量分析 (TGA), 動的粘弾性測定 (DMA) により検討した。Table 2 に **PI1x** のガラス転移温度 (T_g), 10% 重量減少温度 (T_{10}) を示す。DSC 測定では, ガラス転移温度 (T_g) が 251~305°C に, 320°C 以上の温度域にブロードな発熱が観測された。DMA 測定では, T_g が 262~320°C に $\tan \delta$ ピーク温度として観測され, 320°C 付近からは DSC のブロードな発熱に対応して弾性率の増加が観測された (Figure 1)。側鎖のエチニル基が熱架橋することにより弾性率が増加したものと考えられる。

Table 2. Thermal properties of **PI1x**.

Polyimide	PI1a	PI1b	PI1c	PI1d
T_g^a / °C	305	269	260	251
T_g^b / °C	320	272	279	262
T_{10}^c / °C	560	562	548	552
T_{10}^d / °C	605	610	601	603

DSC: differential scanning calorimetry; DMA: dynamic mechanical analysis; TGA: thermogravimetry analysis.

^a Determined by DSC in nitrogen at a heating rate of 10 °C min⁻¹.

^b Determined by DMA ($\tan \delta$) at a heating rate of 5°C min⁻¹.

^c Temperature at which 10% weight loss was recorded by TGA at a heating rate of 10 °C min⁻¹ in air.

^d Temperature at which 10% weight loss was recorded by TGA at a heating rate of 10 °C min⁻¹ in nitrogen.

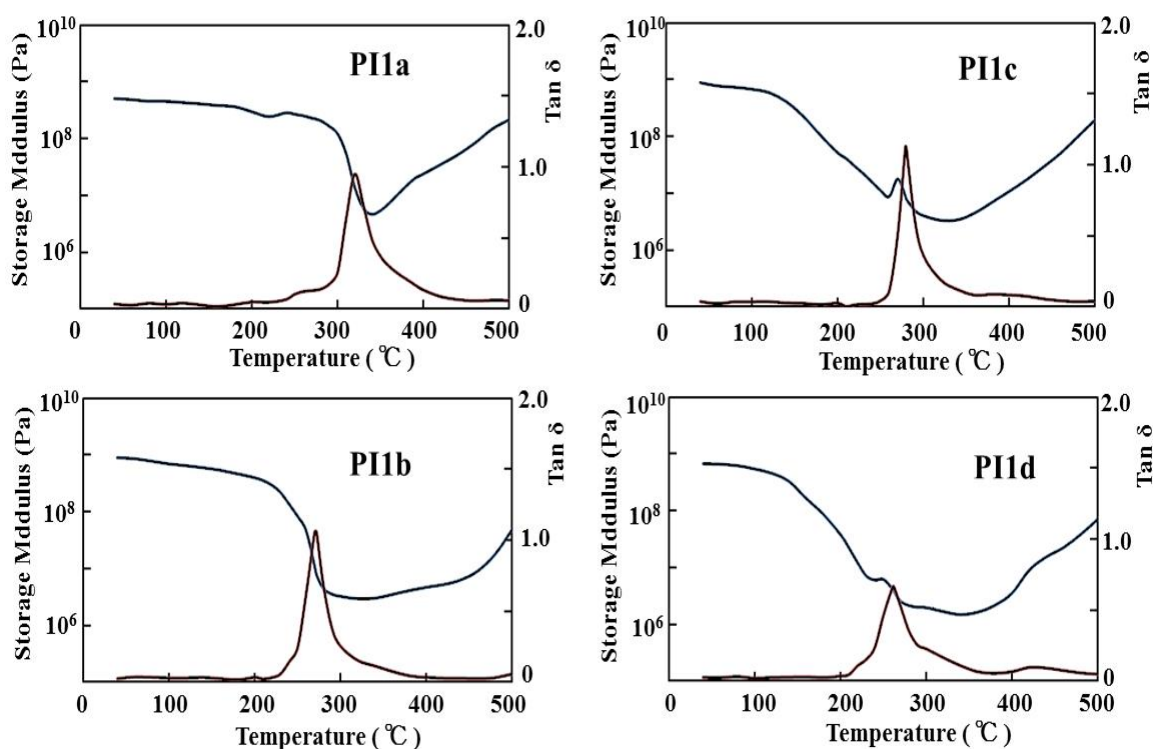


Figure 1. DMA curves for polyimides **PI1a**, **PI1b**, **PI1c**, and **PI1d**.

BTDA からのポリアミド酸を重合は、遮光せずに行った場合、ゲル化が観測された。これは、ベンゾフェノンカルボニルの励起三重項が溶媒分子などから水素原子を引き抜き、生じたケチルラジカルとエチニル基の間で化学結合が生じたことにより、分子間の架橋が生じたためと考えられる。これを確認するために以下のことを行った。遮光した条件で合成したポリアミド酸をガラス板状にキャストし、蛍光灯照射化(光量：800 Lx)に一時間曝した後、乾燥後、熱イミド化して、DMA 測定を行った(Figure 2)。このように、光照射して作製したポリイミドフィルムは、 $\tan \delta$ ピークが 368°C と T_g が光照射せずに作製したポリイミドフィルムより 90°C 高く、ガラス転移での弾性率の低下の度合いが小さくなり、光照射により光架橋が進行したものと考えられる。

BTDA からのポリイミドでは、光によりベンゾフェノンカルボニル基から生成したケチルラジカルと水素を引き抜かれて生成したベンジルラジカルとのカップリングによる架橋が多数報告されているが、¹⁻³このようにベンゾフェノンケチルラジカルと炭素-炭素多重結合との反応による架橋も観測された。このような、光架橋は、ポリビニルメチルエーテル水溶液中で (4-ベンゾイルベンジル) 塩化トリメチルアンモニウムとポリエチレングリコールジアクリレートとの間に観測されている。⁴

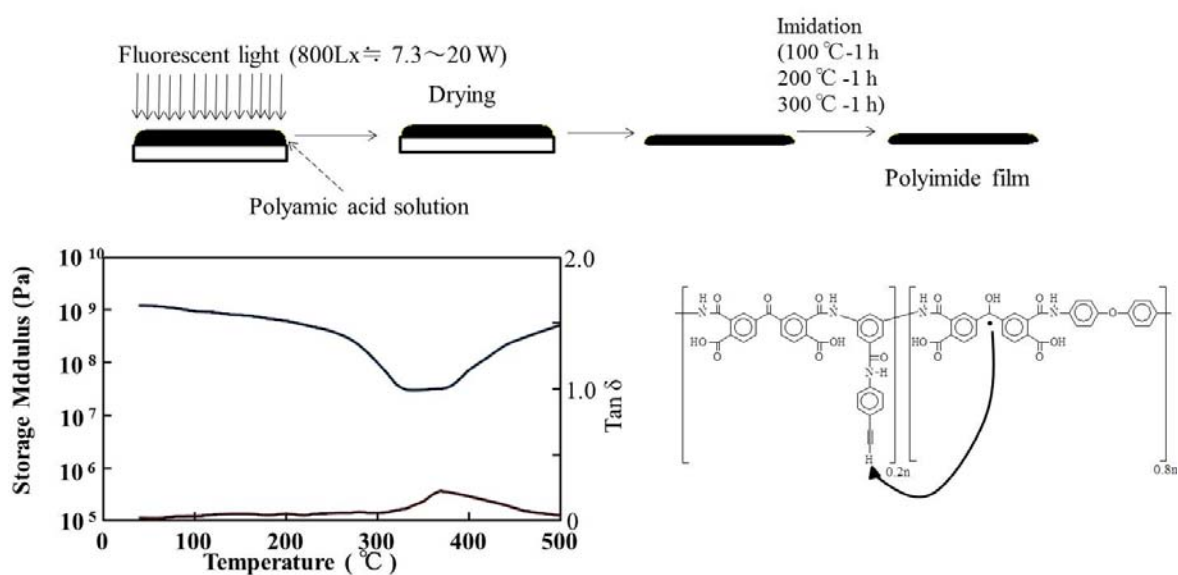


Figure 2. Preparation of polyimide PI1c film via irradiation and DMA curve of it.

4. 結論

4'-エチニル-3,5-ジアミノベンズアニリドを合成し、4,4'-ODA と 2 : 8 の割合でジアミン成分として用い、酸無水物と反応させ、側鎖にエチニル基を有する共重合ポリイミドを合成した。得られたポリイミドは側鎖のエチニル基の熱架橋のため、弾性率の増加が観測された。また、BTDAからのポリイミドは、ポリアミド酸溶液に光照射して作製したものはガラス転移温度が高くなり、光架橋性も示した。

5. 参考文献

1. A. A. Lin, V. R. Sastri, G. Tesoro, A. Reiser, *Macromolecules*, **21**, 1165-1169 (1988).
2. H. Higuchi, T. Yamashita, K. Horie, I. Mita, *Chem. Mater.*, **3**, 188-194 (1991).
3. O. Rohde, P. Smolka, P. A. Faicigno, J. Pfeifer, *Polymer Eng. Sci.*, **32**, 1623-1629 (1992).
4. 松原秀樹, 大西志保, 木村和幸, 吉本昭二, 愛知県工業技術センター研究報告, 第 36 号, 1-5 (2000).