

可溶性耐熱高分子

—主鎖にビスクロ環構造を有するポリイミド—

日馬 征智 武井 洋* 山田 雅生**

松本 利彦 黒崎 壽一

Soluble and Thermally stable polymers

—Polyimide with aliphatic bicyclo-structure in the main chain—

Masatoshi KUSAMA, Hiroshi TAKEI, Masao YAMADA
Toshihiko MATSUMOTO, and Toshikazu KUROSAKI

The all aromatic polyimides such as "Kapton" initially synthesized by du Pont have been recently conducive to high-temperature applications. However, some problems still remain in the processability due to their poor solubility. In our laboratory, recent years have seen development in the synthesis of soluble and thermally stable polyimides by use of tetracarboxylic dianhydride with aliphatic bicyclo-structure.

In this paper, we report that a novel and facile method for the polyimide synthesis has been achieved by direct polycondensation of aliphatic bicyclic tetracarboxylic tetramethylester with a wide variety of aromatic diamines.

1. 序論

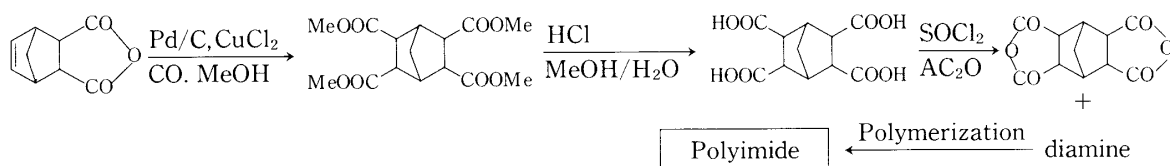
耐熱性高分子は金属材料に代わる新しい材料として工業材料や航空宇宙材料の分野で、その役割を果たしてきた。その中でも特に注目されてきた材料の1つとしてポリイミドが挙げられる。ポリイミドは耐熱性、絶縁性、耐オゾン性に優れ航空宇宙の分野のみならずあらゆる分野において欠かせない材料であると言える。その代表例として、1965年にDu Pontで開発されたKaptonがある。Kaptonは耐熱性には優れるがその溶解

性が乏しいために前駆体のポリアミック酸の状態での処理し、成型加工を行なうのであるが、貯蔵安定性が悪くその成型加工に難点があった。このような背景から溶媒可溶性のポリイミドの出現が望まれてきていた。これまでに、バルキーな置換基のフルオレニル基やフタリジル基を持ったカルド型ポリイミド⁽¹⁾⁽²⁾や、ポリイミド構造中にエーテル結合を持たせる等の手法により可溶性を高めさせる試みがなされてきている⁽³⁾。一方、ジアミン成分を工夫し、チオフェンにベンゼン環を4つ巻かせてこれをニトロ化、還元したジアミン2,5-ビス(4-アミノフェニル)-3,4-ジフェニルチオフェンと芳香族テトラカルボン酸二無水物とからの可溶性ポリイミドの合成⁽⁴⁾⁽⁵⁾、またジアミン成

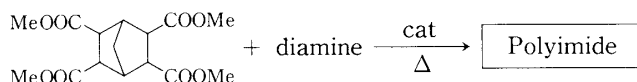
* 現在 チッソ石油化学株式会社

** 大日本インキ化学工業株式会社
昭和63年10月8日受理

Scheme I.



Scheme II.



分中に—Si—O—Si—のようなシロキサン結合を持たせたポリイミド⁽⁶⁾なども開発されている。当研究室では別の観点から可溶性ポリイミドの合成研究を続けてきており、その成果が多くの注目を集めている。1986年⁽⁷⁾に Scheme I に見る様な、ビスクロ [2.2.1] ヘプタン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物を Stille⁽⁸⁾ らの方法を改良して合成し、これと芳香族ジアミンとを反応させ、可溶性ポリイミドの合成を行なった。また1987年にはフランとの付加体モノマーの7-オキサビスクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸二無水物 (OBHTCA)⁽⁹⁾ と芳香族ジアミンとからの合成について検討した。今回は Scheme II に見るような方法を用い、従来の方法の途中過程である加水分解、脱水閉環等を省略し、そのモノマーをテトラメチルエステルとして、直接重縮合させるポリイミドの合成法を試みたので報告する。

2. 実験

まず、出発モノマーであるビスクロ [2.2.1] -ヘプタン-2,3,5,6-テトラカルボン酸テトラメチルエステル (BHTME) は、我々がすでに合成しているものである。今回は直接重縮合として、以下に示すような実験を行ない、目的とするポリイミドを合成した。BHTME はすでに ¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR 等によりその構造は確認している。BHTME は、ベンゼンと n-ヘキサン (1:5) の混合溶媒により再結晶を行ない、それぞれ用いた芳香族ジアミンも常法に従い再結晶し、精製して用

いた。

重縮合：

BHTME (2 g, 6.1 m mol) に対し、種々のジアミンを等モル反応させ、重合を行なった。詳しい反応条件は Table I に示す通りであるが、バルク重合、溶液重合等、重合形態及び重合触媒を変える等、重合条件を検討した。重合終了後得られたポリイミドを N-メチル-2-ピロリドン (NMP) に溶かし、メタノールに再沈殿させ、精製を行なった。得られたポリイミドは IR により、1750 cm⁻¹ (イミド C=O), 1540 cm⁻¹ (-NH) の消失などによりその構造を確認した。IR スペクトルは日本分光 A-102 赤外分光計を用いた。

耐熱性評価：

得られたポリイミドの耐熱性評価は島津製作所 DT-30 を用い、窒素中、空気中での 5% 重量減少と分解温度とを同時に測定して求めた。

分子量測定：

分子量評価は日本分光 HPLC-880 シリーズを用い、カラムは ShodexDS-613, KD-80 M を用い、DMF を溶媒として行ない、数平均分子量 (\bar{M}_n)、分子量分布 (\bar{M}_w/\bar{M}_n) はポリスチレン換算で求めた。

溶解性評価：

得られたポリイミドフィルムを Table IV に示すような溶媒に溶かして、溶解性評価を行なった。

Table I. Reaction conditions.

NO.	Solvent.	Cat.	Concentration	Temp. (°C)	Time (hr.)	Film.
1	m-cresol	—	—	220	24	△
2	none	DBU	(a) 5%	220	24	△
			(b) 10%	220	24	△
3	none	DABCO	(a) 10%	220	24	△
			(b) 20%	300	24	△
4	none	NaOMe	(a) 10%	220	24	△
			(b) 20%	300	29	△
5	none	D.N.B.L	5%	120	24	△
6	none	D.N.B.C	5%	120	24	△

DBU : 1,8-Diazabicyclo [5.4.0] undecene △ : Brittle film

DABCO : 1,4-Diazabicyclo [2.2.2] octane

D.N.B.L : Di-n-butyltin dilaurate

D.N.B.C : Di-n-butyltin (IV) dichloride

3. 結果と考察

3-1 重合方法の検討

重合条件及びその結果については Table I に示す。m-クレゾールを用いた溶液重合と、全く重合溶媒を用いないバルク重合の二通りで行なった。溶液重合法では、重合触媒を四種類用いて、触媒量は全体の 5~20 wt.% の範囲で用いた。得られたポリイミドは、ブリットルながらもフィルム形成性を有するものであった。又ここで、No : 5, 6 の触媒においては、他の触媒と同じ温度、濃度でも行なったが他のものは目的とするポリイミドを得ることができないためにこの条件で重合を行なったものである。

3-2 耐熱性及び分子量評価の検討

Table I に示すような条件下で重合を行なって得られたポリイミドの耐熱性及び分子量の結果は Table II に示す。これ等の結果はすべて、ジアミン成分として 4-4'-ジアミノジフェニルエーテル (DDE) を用いたものである。T₅ (5% 重量減少温度) は、窒素中、空気中ともに平均して 300°C 前後と従来から合成されているポリイミドの 480°C 付近に比べて低い重量減少温度を示している。一

方、分子量は、従来のものは五万であったのに対し、今回の方法では、ほぼ一万程度のものであった。当初この結果は、塩基触媒の種類により、重合に対する効果が変わるものと考え、No.2~No.4 までの三種類の触媒において、触媒添加量と、重合時間を変化させて行なった。最初 5 wt.% で重合を行なった際、分子量及び耐熱性が 9 千、250°C 程度であったので、続いて 10 wt.% に触媒量を増加させ又、触媒効果の大きい

Table II. Thermally properties and Molecular weight of polyimide

	T ₅ (°C)		$\bar{M}_n (\times 10^4)^*$	M_n/\bar{M}_w^*
	N ₂	Air		
1	330	325	1.03	-1.09
2	(a) 268	250	0.99	-1.08
	(b) 289	252	1.03	-1.08
3	(a) 277	290	1.01	-1.08
	(b) 412	392	2.26	-1.24
4	(a) 335	327	1.00	-1.27
	(b) 391	374	1.82	-1.51
5	278	279	1.23	-1.23
6	253	275	1.16	-1.06

T₅ : 5% weight loss temp.

* : by GPC, Poly-Styrene Standard.

Table III. The properties of polyimides from other diamines

component	T ₅ (°C)		T _{dec} (°C)		M _n (×10 ⁴)*	M _n /M _w *
	N ₂	Air	N ₂	Air		
DDM	378	351	456	431	1.35	1.325
DDS	382	331	437	420	1.33	1.044
p-xylylene	352	355	373	356	1.03	1.082
m-xylylene	353	340	362	370	0.90	1.139

T₅ : 5% weight loss temp., T_{dec} : decomposition temp.

* : by GPC, Poly-Styrene Standard.

※ : reaction temp : 220°C., reaction time : 24 h.

Table IV. Solubility of Polyimides

solvent	DDE	DDM	SO ₂
NMP	+++	+++	+++
DMF	+++	+++	+++
DMAc	+++	+++	+++
DMSO	+++	+++	+++
H ₂ SO ₄	+++	+++	+++
Py	++	++	++
DMI	++	++	++
m-Cresol	+	+	+
Dioxane	-	-	-
AcN	-	-	-
EtOH	-	-	-
MeOH	-	-	-
CHCl ₃	-	-	-
CCl ₄	-	-	-
Bz	-	-	-
n-Hexane	-	-	-

+++ : very good

++ : good

+ : slightly

- : insoluble

DABCO と NaOMe については、更に 20 wt.% の触媒量で重合を行なったものである No. 4 の (b) に関しては、他の条件と同様に重合を行なった後、更に五時間 300°C まで温度を上昇させて重合を行なった。これらの結果から、Table II を見て比較すると明らかに耐熱性、分子量とともに触媒添加量に依存している事がわかる。この事をふまえて、触媒添加量、加熱温度を色々変化させて行なった結果、分子量の低いもの或いは、低温で分解してしまうものなど良い条件はなかなか得る事

はできなかった。従来からの重合法によるポリイミドと比較すると分子量は触媒の添加量、種類、加熱時間に大きく依存すると考えられ、更に検討する必要がある。

3-3 他の種類のジアミンの検討

今までは前述の通り、ジアミン成分として DDE を用いた結果を報告したが、ここでは Table III に示すような成分のジアミンを用い、分子量及び耐熱性の評価を行なった。芳香族ジアミンとして 4,4'-ジアミノジフェニルメタン (DDM)、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン (DDS)、又、脂肪族ジアミンの方が分子量が高くなると考え、p-, m-, のキシリレンジアミンを用いた。反応条件は Table III に示す通りである。ここで見る限りでは、分子量、耐熱性共に、平均して同程度の値を示しており、あまり分子量は上がらず、良い結果を得る事はできなかった。特に脂肪族ジアミンを用いた時は、加熱温度によっては、分解反応を伴ない高温における重合を検討できない。他の芳香族ジアミンにおいては、前述の DDE の時と同じような条件でも行なったのであるが、DDE の時と比べて分子量は上がらず、耐熱性の向上は見ることができなかった。

3-4 溶解性評価

このようにして得られたポリイミドの溶解性評価を種々の溶媒に対して行なった。ここでは、DDE, DDM, DDS についてのみ結果を示す。脂肪族のジアミンについても同様な結果であった。

結果は本研究室で既に開発したポリイミドの結果と同様、極性アミド系溶媒に可溶であり、その他の有機溶媒に不溶であって今回の重合方法によるポリイミドについて特に溶解性の変化は無かった。

4. 結論

エステルからの直接重縮合法で得られたポリイミドの機能的評価は前述でのべた通りであるが、重合過程が従来の方法と比べ極めて簡単であり、次に示す様な利点がある。

(1) 重合過程において、加水分解、脱水閉環など収率を落とす原因の所が省略でき、全体のコストを下げると同時に、工業化にも応用できる。

(2) 特にバルク重合の場合はポリイミドに高沸点の溶媒が残らない利点があるが、しかしながら

分子量、耐熱性について従来の方法に比べるおとる。

今後更に、重合触媒、エステル基の種類等について検討を行なう予定である。

参考文献

- 1) V.V.Korshak et. al., Macromol. Chem, C 11. 45 (1974).
- 2) 若林, 吉良ら, 日特開 昭 56—36520 (1981).
- 3) 後藤, 池田ら, 日特開 昭 61—111317 (1986).
- 4) Y. Imai et. al.. J. Polym. Sci., Polym. Edit., Vol. 22. 2189—2196 (1984).
- 5) Y.Imai et. al. J.Polym. Sci., Polym. Chem., Vol. 26. 99—105 (1988).
- 6) 野田ら 日特開 昭 59—43028 (1984).
- 7) M.Yamada. T.Kurosaki, et. al.; Polymer Preprints. Vol. 35. No3. (1986).
- 8) J.K.Stille., J. Am. Chem. Soc., 98, 1810 (1976).
- 9) 武井洋 東京工芸大学卒業論文 (1987).