

## 論文の内容の要旨

論文題目      A study on the structure-property relationship of alicyclic polyimides  
(脂環式ポリイミドの構造と物性の相関に関する研究)

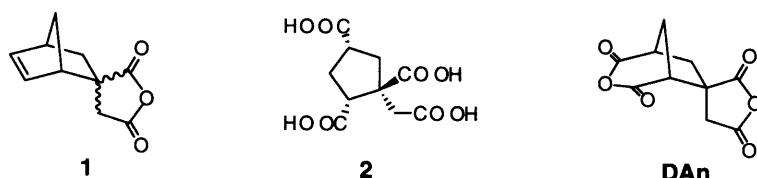
氏名      李      軍

### 1. 緒言

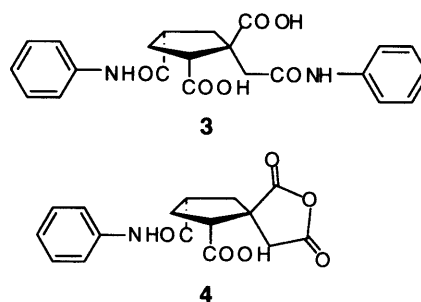
脂環式ポリイミドは全芳香族ポリイミドの溶解性を改良するために開発されたもので、可溶、無色透明、低誘電率などの特徴を持つ。このような物性上の特長は、脂環式構造の導入が高分子鎖間の $\pi$ - $\pi$ スタッキングなどの相互作用を減少させた結果である。一般に、可溶性ポリイミドの設計指針として、1) 脂肪族の構造を取り入れる、2) 非対称構造を持たせる、3) 主鎖の繰り返しユニットの2つのイミド平面が互いにねじれた構造をとるようにする、といったことが挙げられる。1) および3) を満たすようなものとして、主鎖中にスピロ構造を有する脂環式ポリイミドが白石らにより報告されているが、それらの溶解性は必ずしも高くはない。ところで、そのポリイミドは、無水イタコン酸とイソプレンとのDiels-Alder付加物を酸化して得られるテトラカルボン酸を原料としている。このモノマー合成法に従えば、ジエンとしてシクロペンタジエンを用いることより、上記の2) の条件も満たすような脂環式二酸無水物を得ることが可能で、それを用いて得られたポリイミドは高い溶解性を持つことが期待できる。本研究では、そのような二酸無水物を合成してポリイミドへ応用するとともに、他の脂環式ポリイミドとの物性の比較を行うことにより、脂環式ポリイミドにおける構造と物性との相関についての知見を得ることを目的とする。

## 2. 非対称スピロ骨格を持つ三環式二酸無水物 (DAn) の合成, 反応及びポリイミドへの応用

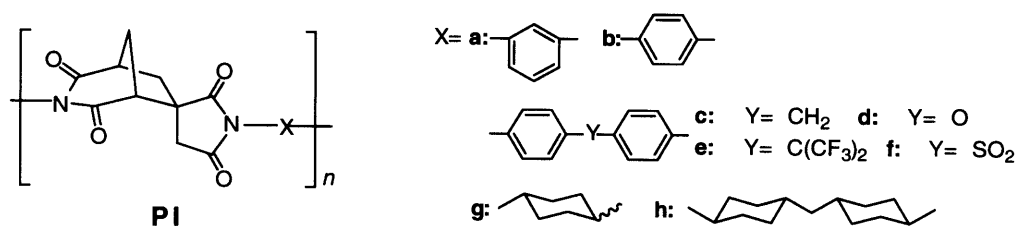
無水イタコン酸とシクロペンタジエンを原料とし, Diels-Alder反応, 硝酸酸化, 脱水閉環の三段階の反応により, 通算収率 21% で目的とする二酸無水物 **DAn** を合成した。Diels-Alder付加物 **1** は 4:1 のジアステレオマー混合物であったが, 酸化生成物 **2** の再結晶時に一方の立体異性体のみが結晶化し, このため得られた **DAn** は *exo* 体のみであった。その構造は X線構造解析及び NMR の結果によって確認した。



**DAn** と 2 等量のアニリンとの反応を行ったところ, 単一の開環生成物 **3** を与えることを見出した, また, **DAn** と 1 等量のアニリンを作用させたところ, 主に生成物 **4** を与えた。このことから, **DAn** の 4 つのカルボニル基は反応性が異なり, また, 六員環酸無水物の反応性が五員環酸無水物より高いことが分かった。



**DAn** と種々なジアミンとを反応させてポリアミド酸とし, 熱または化学イミド化法によって, 主鎖にスピロ骨格を有するポリイミド **PI** を合成した。

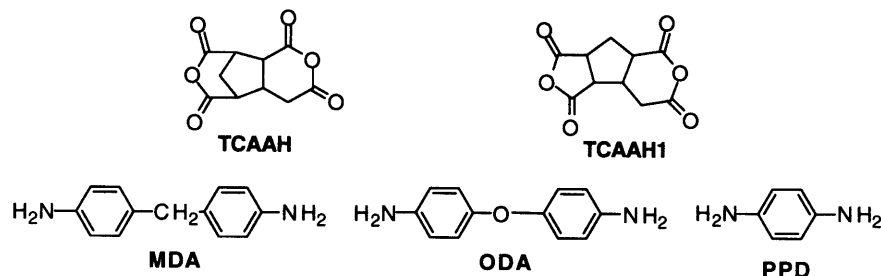


得られたポリイミドの粘度は 0.10-0.49 dL/g であり低~中程度の分子量のポリマーの生成を示唆した。T<sub>g</sub> は 216-279℃ で, **PIb** と **PIe** は分解の始まる温度まで, T<sub>g</sub> が見られなかった。化学イミド化により得られた全てのポリイミドは NMP, DMSO, DMF, DMAc などの極性溶媒に易溶であり, また **PIe**, **PIf**, **PIh** はアセトンやクロロホルムなどの溶媒に対しても高い溶解性を示した。柔軟なフィルムができた **PIb**, **PIc**, **PId** は無色透明であった。

## 3. 主鎖に非対称スピロ骨格を持つ脂環式ポリイミドの特性

**DAn** はスピロ骨格を持つため, 二つの酸無水物部位が互いに垂直に近く, この

構造上の特徴とポリイミドの物性との相関に興味を持たれる。これを明らかにするために、**DA<sub>n</sub>**と組成式が同じでスピロ骨格を持たない酸無水物**TCAAH**ならびに**TCAAH1**を用いて、3種のジアミンとの反応によりポリイミドを合成し、それらの物性について比較を行った。



主鎖に**DA<sub>n</sub>**ユニットを有するポリイミド（以下、**PI-DA<sub>n</sub>**と称する）は、同じジアミンを用いた他の二つのポリイミドと比べ、高い耐熱性( $T_g$ ,  $T_d$ )を示すことが分かった。室温での力学的性能では顕著な違いは見られなかったが、ジアミンとして**PPD**を用いた場合は**PI-DA<sub>n</sub>**が他に比べて著しく高い切断伸び率を持つこと、また、350°Cでは、用いるジアミンの種類によらず**PI-DA<sub>n</sub>**が最も高い弾性率を持つことが分かった。溶解性の点でも、**PI-DA<sub>n</sub>**が最も良好な結果を与えた。

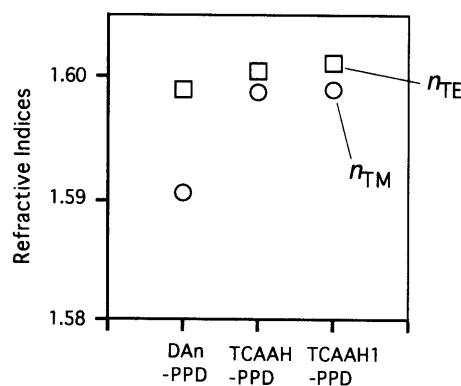
Properties of PIs having **PPD** unit

Anhydride	$T_g / ^\circ\text{C}$	Elongation at break / %	Modulus at 350°C / GPa	Solubility			
				NMP	DMF	DMAc	Pyridine
<b>DA<sub>n</sub></b>	Not obsd.	10.7	1.5	++	++	++	+
<b>TCAAH</b>	315	5.8	0.72	++	+	-	-
<b>TCAAH1</b>	324	3.7	1.2	++	-	-	-

得られたポリイミドの屈折率を測定したところ、同じジアミンを用いた場合、**PI-DA<sub>n</sub>**が最も大きな面内-面外異方性 ( $\Delta n$ )と小さな平均屈折率 ( $n_{AV}$ )を示し、これは主に面外屈折率 ( $n_{TM}$ )の相違に基づくものであることが分かった。

さらにジアミンとして**PPD**を用い、**DA<sub>n</sub>**と**TCAAH**をコモノマーとして、コポリイミド (CoPI)を合成し、主鎖中の**DA<sub>n</sub>**ユニットの量によるPIの物性への影響を検討した。

主鎖中の**DA<sub>n</sub>**の量が多くなるにつれ、CoPIの成膜性と溶解性が向上し、 $T_g$ が高くなったことが分かった。また、面内屈折率 ( $n_{TE}$ )はあまり変化しないものの、 $n_{TM}$ はだんだん小さくなったことも見い出された。これらの結果から、先に見られ

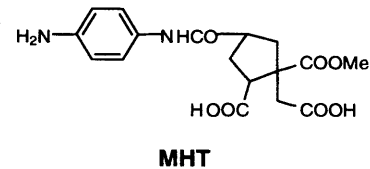


たホモポリイミド間の物性の相違は、用いたモノマーの構造の違いを反映していることが明らかとなった。

#### 4. **DA<sub>n</sub>**の二つの酸無水物の反応性の相違を利用した主鎖定序性を持つ脂環式ポリイミドの合成とその物性

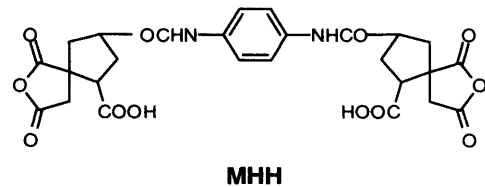
**DA<sub>n</sub>**は非対称構造を有しており、また、先に述べたように六員環、五員環の二つの酸無水物間で反応性の違いがあることが見いだされている。このことを利用すれば、主鎖に「頭一頭」及び「頭一尾」の定序性を持つポリイミドを合成できるものと考えた。

**DA<sub>n</sub>**と4-ニトロアニリンとを反応させ、引き続きメタノール中で加熱還流することで、2つの酸無水物がそれぞれ開環した生成物を単一の位置異性体として得ることができた。次いで、水素添加によりニトロ基を還元して「頭一尾」型ポリイミド (HTPI)



用のモノマー (**MHT**)を得た。**MHT**は室温で安定であり、溶液状態で加熱することによりHTPIを与えた。

2当量の**DA<sub>n</sub>**と1当量の**PPD**との反応で、「頭一頭」型ポリイミド (HHPI)の合成素子である二酸無水物 (**MHH**)が得られ、それを用いて、通常の二段階法によってHHPIを合成した。



ポリイミドの生成はIRとNMRにより確認した。非対称ユニットを有するポリイミドについて、HTPIとHHPIの両方を合成したのは本研究が初めての例である。

得られたHHPIとHTPIは粘度がそれぞれ0.24と0.26 dL/gであり、分子量の低いものであった。いずれも、 $T_g$ は分解の始まる温度まで観察されず、 $T_d$ は430℃前後であった。また、強極性溶媒中によく溶けることが分かった。**DA<sub>n</sub>**と**PPD**から、One-pot法で得られたランダムポリイミドと比べ、主鎖に定序性のあるHHPIとHTPIは大きな $\Delta n$ を持つようになったことが分かった。

#### 5. 総括

以上述べてきたように、主鎖に非対称スピロ骨格を導入することによって、脂環式ポリイミドの溶解性をこれまでよりもさらに高めることができ、またポリイミドに良い耐熱性、力学的性能および大きな光学異方性などの特性を与えることが分かった。