

## 脂肪族骨格を有する可溶性ポリイミド

津田, 祐輔  
久留米工業高等専門学校工業化学科

<https://doi.org/10.15017/7883>

---

出版情報 : 九州大学機能物質科学研究所報告. 11 (2), pp.169-174, 1997-12-15. 九州大学機能物質科学研究所  
バージョン :  
権利関係 :

# 脂肪族骨格を有する可溶性ポリイミド

津田祐輔\*

## Soluble Polyimides with Aliphatic Structure

Yusuke TSUDA

Soluble polyimides with aliphatic structure were prepared by reactions of 2,3,5-tricarboxycyclopentyl acetic dianhydride (TCA-AH) with aromatic diamines, or aromatic tetracarboxylic dianhydrides and alkyl diaminobenzophenone (ADBP). The two-step polymerization systems including poly(amic acids) synthesis and solution imidization using pyridine and acetic anhydride gave soluble polyimides with high imidization ratios. These polyimides exhibited high thermal stability in air and nitrogen, and good solubility in common polar solvents such as NMP (N-methyl-2-pyrrolidone).

### 1. 緒言

ポリイミドは優れた耐熱性を有する高性能高分子の1つであり、電子材料などの分野で樹脂、フィルム及びワニス等の形態で広範に用いられている。ところが、このポリマーは一般に溶媒に不溶である為、前駆体のポリアミック酸の段階でフィルム化し、加熱焼成してポリイミドとする必要があり、プロセス的に手間が掛かり、イミド化率等のポリマー物性も制御し難いと言う欠点がある。そこでこの様な欠点を改良する目的で、耐熱性などの諸物性は維持したまま溶媒に対する溶解性を付与したポリイミドが研究されている。

ポリイミドは、通常、ピロメリット酸二無水物 (PMDA) に代表される芳香族テトラカルボン酸二無水物と 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル (DDE) に代表される芳香族ジアミンとから合成されるが、可溶化する方法としては、可溶化に寄与する置換基もしくは分子骨格を有するモノマー類を用いる方法が一般的である。具体例として、脂環式のテトラカルボン酸二無水物を用いる方法<sup>(1)~(4)</sup>、トリフルオロメチル基を有する芳香族ジアミンを用いる方法<sup>(5)~(6)</sup>、及び側鎖フェニル基を有する芳香族ジアミンを用いる方法<sup>(7)</sup>などが挙げられる (Figure 1)。本報では、可溶性に寄与する脂肪族骨格を有する 2,3,5-トリカル

ボキシシクロペンチル酢酸二無水物 (TCA-AH) を用いる方法<sup>(3)~(4)</sup>、及びアルキルジアミノベンゾフェノン (ADBP) を用いる方法に着目し、これらのモノマー類から得られた可溶性ポリイミドに関して、筆者の研究室で得られた知見をまとめた。

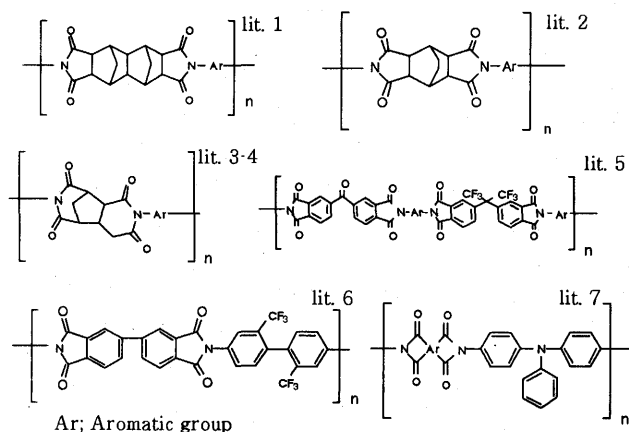


Fig. 1 Structure of soluble polyimides

### 2. 実験方法

#### 2.1 可溶性ポリイミドの合成

テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを等モル用い、NMP 中 10~20wt% の濃度にて、60℃ で 12~24 時間重合しポリアミック酸を得た。一部をポリアミック酸溶液としてサンプリングした後、残りの溶液に触媒としてピリジン及び無水酢酸を加え、110~120℃、3~24 時間イミド化し、ポリイミド溶液を得た。ポリアミック酸溶液及び

受理日 1997年9月22日

本論文を名誉教授 田代昌士先生に献呈する。

本論文は又賀駿太郎教授を通じて提出されたものである。

\*久留米工業高等専門学校工業化学科

ポライミド溶液はメタノール、エタノールもしくは水などの貧溶媒に加えて沈殿させ、ろ過の後、真空乾燥し、粉末状のポリマーを得た。得られたポリアミック酸及びポライミドはキャノン・フェンスケ型粘度計を用い NMP 中(濃度; 0.5g/100ml)、30℃における対数粘度、即ち  $\eta_{inh}$  (dl/g) を求め分子量の尺度とした。ポライミドは DMSO-d<sub>6</sub> 中で <sup>1</sup>H-NMR 測定を行い、ポリアミック酸の NH プロトンの消失程度を芳香族プロトンを基準ピークとして算出しイミド化率を求めた。共重合体においては、テトラカルボン酸二無水物のモル数の合計がジアミンのモル数の合計に等しくなるように留意し、モル分率を変化させた。ポライミド合成条件の詳細は文献 4 に、ADBP 類の合成方法は文献 8 にまとめている。

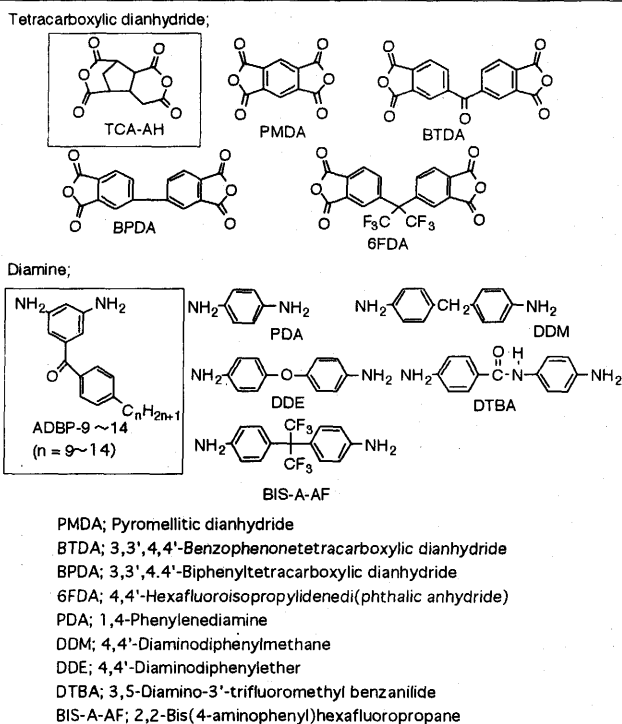
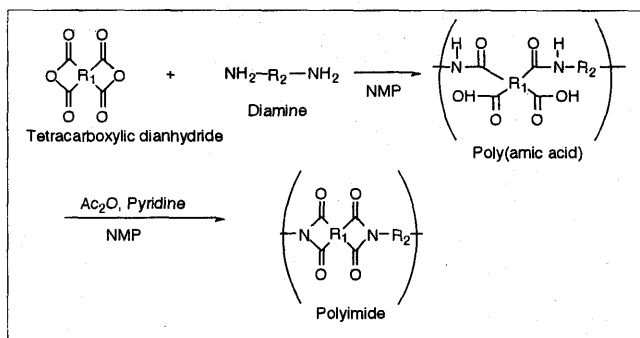


Figure 2. Synthesis of soluble polyimides based on 2,3,5-tricarboxycyclopentyl acetic dianhydride (TCA-AH) or alkyldiaminobenzophenone (ADBP)

### 2.3 熱分解温度

得られた可溶性ポライミドの耐熱性を熱重量分析によ

り調べた。即ち、島津製作所製 TGA-50 を用い、10℃/min で窒素中もしくは空気中で昇温し、一般に熱分解温度と判断される 10% 重量減少温度を耐熱性の尺度とした。

### 2.4 溶解性

得られた可溶性ポライミドに各種の溶媒 (NMP, DMF, DMAC, DMSO, DMI, m-クレゾール, THF, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) を 5wt% の濃度になるように加え、室温で一晩放置し溶解性を判別した。室温で溶解しなかったポライミドに関しては加熱時の溶解性の確認を行った。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 TCA-AH に基づく可溶性ポライミド

TCA-AH と各種の芳香族ジアミン類とを組み合わせ得られたポライミドの重合溶媒である NMP に対する溶解性を調べた結果を Table 1 に示している。TCA-AH 以外に、一般的な芳香族テトラカルボン酸二無水物である PMDA、BTDA 及び BPDA、又、可溶性に寄与することが知られているトリフルオロメチル基を有する 6FDA を加えている。TCA-AH 及び 6FDA はどのジアミンを用いても NMP 可溶のポライミドを与えており、可溶性に及ぼすこれらのモノマーの効果を確認することができた。TCA-AH と 6FDA を比較した場合、分子量の尺度である対数粘度 ( $\eta_{inh}$ ) は TCA-AH を用いたポライミドの方が大きく、高分子量の可溶性ポライミドを得ると言う点では TCA-AH の方が有利であると考えられる。Table 1 の結果を芳香族ジアミン類の構造から考察すると、トリフルオロメチル基を有するジアミンである BIS-A-AF 及び DTBA においては、BIS-A-AF は最も剛直な PMDA を除けば可溶性が

Table 1. Poly(amic acids) and corresponding polyimides using various combinations of tetracarboxylic dianhydrides and aromatic diamines

Dianhydrides	Diamines	Poly(amic acids)		Polyimides	
		$\eta_{inh}$ (dL/g) <sup>a</sup>	Solubility in NMP	$\eta_{inh}$ (dL/g) <sup>a</sup>	I.R. (%) <sup>b</sup>
TCA-AH	PDA	0.79	Soluble	0.62	90
	DDM	0.71	Soluble	0.64	90
	DDE	0.69	Soluble	0.66	93
	DTBA	0.41	Soluble	0.32	97
	BIS-A-AF	0.22	Soluble	0.16	98
PMDA	PDA	0.50	Insoluble		
	DDM	0.36	Insoluble		
	DDE	0.41	Insoluble		
	DTBA	0.24	Insoluble		
	BIS-A-AF	0.24	Insoluble		
BTDA	PDA	0.59	Insoluble		
	DDM	0.58	Insoluble		
	DDE	0.54	Insoluble		
	DTBA	0.20	Insoluble		
	BIS-A-AF	0.25	Soluble	0.25	100
BPDA	PDA	0.30	Insoluble		
	DDM	0.31	Insoluble		
	DDE	0.37	Insoluble		
	DTBA	0.15	Insoluble		
	BIS-A-AF	0.25	Soluble	0.31	100
6FDA	PDA	0.51	Soluble	0.36	99
	DDM	0.69	Soluble	0.38	87
	DDE	0.73	Soluble	0.41	94
	DTBA	0.16	Soluble	0.23	100
	BIS-A-AF	0.24	Soluble	0.23	100

<sup>a</sup> Measured at a concentration of g/dL in NMP at 30°C. <sup>b</sup> Calculated from proton NMR measurement. I.R.; Imidization Ratio

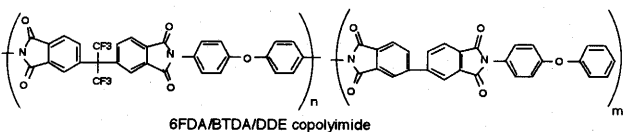
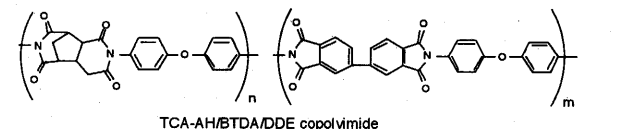
リイミドを与えるが、DTBA はトリフルオロメチル基を有しているにもかかわらず PDA 等の汎用ジアミンと同様の挙動を示し、TCA-AH 及び 6FDA 以外との組み合わせでは可溶性ポリイミドを与えないことが観察された。この理由として、DTBA はトリフルオロメチル基を有しているがその個数は 1 個であること、又、分子中に剛直なアミド結合を有していることが挙げられる。DTBA もしくは BIS-A-AF を用いたポリイミドは他の PDA 等の芳香族ジアミンを用いた場合よりも対数粘度が低いことが観察された。この理由としては、DTBA 及び BIS-A-AF の場合には電子吸引性の置換基が存在している為、芳香族ジアミンの求核性が低くなるためではないかと考えている。

TCA-AH は一般的な芳香族テトラカルボン酸二無水物を併用した場合でも可溶性ポリイミドを与える<sup>(9)</sup>。Table 2 は TCA-AH もしくは 6FDA に BTDA を併用し、一種類の芳香族ジアミン、即ち DDE との組み合わせで行った共重合を示しているが、TCA-AH 及び 6FDA 何れの場合も、BTDA を 65 モル%まで併用しても可溶性ポリイミドが得られることが判明した。この様に特殊モノマーと汎用モノマーを併用し可溶性ポリイミド共重合体を得る方法においては、高価な特殊モノマーの使用量を減量することが可能であり、経済的な効果が高いことが予想される。

Table 2. Poly(amic acids) and corresponding copolyimides based on TCA-AH/BTDA/DDE and 6FDA/BTDA/DDE

Dianhydride <sup>a</sup>		Polyamic acid		Polyimide				
TCA-AH	6FDA	BTDA	$\eta_{inh}^b$ dL/g	Solubility in NMP	Imidization		10% Weight loss	
mol%					$\eta_{inh}^b$ dL/g	ratio <sup>c</sup> %	temperature <sup>d</sup>	
					in Air	in N <sub>2</sub>		
					°C	°C		
0	100	0.73	Insoluble					
20	80	0.75	Insoluble					
30	70	0.77	Insoluble					
35	65	0.75	Soluble	0.69	100	477	519	
40	60	0.70	Soluble	0.70	98	487	511	
60	40	0.72	Soluble	0.66	93	479	490	
80	20	0.73	Soluble	0.70	91	444	480	
100	0	0.69	Soluble	0.66	93	422	457	
20	80	0.71	Insoluble					
30	70	0.64	Insoluble					
35	65	0.66	Soluble	0.56	100	565	595	
40	60	0.58	Soluble	0.65	96	566	590	
60	40	0.57	Soluble	0.60	100	562	589	
80	20	0.56	Soluble	0.59	100	556	578	
100	0	0.44	Soluble	0.47	98	561	571	

<sup>a</sup> Equimolar amount of DDE was used to the total amounts of dianhydride. <sup>b</sup> Measured at 0.5 g/dL in NMP at 30°C. <sup>c</sup> Calculated from <sup>1</sup>H NMR measurement. <sup>d</sup> Measured at a heating rate of 10°C/min.



### 3.2 ADBP に基づく可溶性ポリイミド

ジアミンとして ADBP-9~14 を用い、酸無水物として TCA-AH, BTDA, BPDA 及び PMDA を用いて重合を行っ

た結果を Table 3 に示す。酸無水物が TCA-AH の場合、ADBP-9~14 のいずれの場合においても可溶性ポリイミドが得られているが、TCA-AH は脂肪族テトラカルボン酸二無水物であり、殆どのジアミン類と可溶性ポリイミドを与える為、ジアミンの長鎖アルキル基の効果は判定できない。一方、酸無水物に BTDA を用いた場合、PDA 等の一般的な芳香族ジアミンでは NMP 可溶のポリイミドは得られなかったが、ADBP-10, 12, 14 では NMP 可溶のポリイミドが得られた。この結果から側鎖に長鎖アルキル基を有する ADBP 類の可溶性向上に及ぼす効果が確認された。一方、BTDA とアルキル基の炭素数が奇数である ADBP-9, 11, 13 の組み合わせでは NMP 可溶のポリイミドは得られておらず、アルキル鎖長の偶奇性が微妙に溶解性に影響を及ぼしていることが予想される。尚、BPDA 及び PMDA を用いた場合には ADBP-12~14 のいずれでも可溶性ポリイミドは得られなかった。

Table 3. Poly(amic acids) and corresponding polyimides based on various tetracarboxylic dianhydrides and ADBP

Monomers		Polyamic acids		Polyimides	
Dianhydrides	Diamines	$\eta_{inh}$ (dL/g) <sup>a</sup>	Solubility in NMP	$\eta_{inh}$ (dL/g) <sup>a</sup>	I.R.(%) <sup>b</sup>
TCA-AH	ADBP-9	0.25	Soluble	0.22	91
BTDA		0.37	Insoluble		
TCA-AH	ADBP-10	0.27	Soluble	0.23	95
BTDA		0.22	Soluble	0.29	100
TCA-AH	ADBP-11	0.25	Soluble	0.24	92
BTDA		0.43	Insoluble		
TCA-AH	ADBP-12	0.17	Soluble	0.22	100
BTDA		0.34	Soluble	0.37	100
BPDA		0.18	Insoluble		
PMDA		0.23	Insoluble		
TCA-AH	ADBP-13	0.15	Soluble	0.2	83
BTDA		0.22	Insoluble		
BPDA		0.13	Insoluble		
PMDA		0.18	Insoluble		
TCA-AH	ADBP-14	0.19	Soluble	0.21	100
BTDA		0.35	Soluble	0.38	100
BPDA		0.18	Insoluble		
PMDA		0.31	Insoluble		

<sup>a</sup> Measured at a concentration of g/dL in NMP at 30°C. <sup>b</sup> Calculated from proton NMR measurement. I.R.; Imidization Ratio

ADBP 類の可溶性向上に及ぼす効果を更に詳細に調べる為に、テトラカルボン酸二無水物として BTDA、ジアミンとして DDE と ADBP-12~14 とを用い、2種類のジアミンのモル比率を変化させた共重合を行った (Table 4)。共重合体 BTDA/ADBP-12/DDE では ADBP-12 のモル分率が 40~100% の範囲で可溶性ポリイミドが得られ、共重合体 BTDA/ADBP-14/DDE では ADBP-14 が 40~100% の範囲で可溶性ポリイミドが得られている。すなわち、一般的な芳香族ジアミンとの共重合においても特定量以上の ADBP を用いた場合には可溶性ポリイミドが得られる事が判明した。又、ADBP-13 及び DDE は BTDA との単独重合では可溶性ポリイミドは得られていないが、共重合体 BTDA/ADBP-13/DDE では可溶性ポリイミドが得られている。これは、長鎖アルキル基の効果に加えて、共重合によりポリマー鎖が柔軟になり溶解性が向上する効

果が発現している為と考えられる。

Table 4. Poly(amic acids) and corresponding copolyimides based on BTDA/ADBP/DDE

Monomers			Polyamic acids		Polyimides		
Dianhydrides (x)	Diamines (y)	molar ratio (%) (z)	$\eta_{inh}$ (dL/g) <sup>a</sup>	Solubility in NMP	$\eta_{inh}$ (dL/g) <sup>a</sup>	I.R. (%) <sup>b</sup>	
BTDA	ADBP-12	DDE	100:0:100	0.54	Insoluble		
			100:25:75	0.24	Insoluble		
			100:40:60	0.46	Soluble	0.46	100
			100:50:50	0.49	Soluble	0.37	100
			100:75:25	0.49	Soluble	0.46	100
BTDA	ADBP-13	DDE	100:0:100	0.34	Soluble	0.37	100
			100:0:100	0.54	Insoluble		
			100:25:75	0.36	Insoluble		
			100:40:60	0.21	Insoluble		
			100:50:50	0.25	Soluble	0.39	100
BTDA	ADBP-14	DDE	100:0:100	0.25	Soluble	0.24	100
			100:100:0	0.22	Insoluble		
			100:0:100	0.54	Insoluble		
			100:25:75	0.38	Insoluble		
			100:40:60	0.23	Soluble	0.67	100
	100:50:50	0.34	Soluble	0.64	100		
	100:75:25	0.28	Soluble	0.48	100		
	100:100:0	0.35	Soluble	0.38	100		

<sup>a</sup> Measured at a concentration of g/dL in NMP at 30°C. <sup>b</sup> Calculated from proton NMR measurement. I.R.; Imidization Ratio

### 3.3 可溶性ポリイミドの耐熱性

Table 5 に TCA-AH に基づく可溶性ポリイミドの熱分解温度をまとめている。TCA-AH を用いた場合、脂肪族骨格の導入により溶媒可溶性にすることが可能となったが、ポリマーの耐熱性は主鎖骨格の剛直性に依るところが大きい。そのため、柔軟な脂肪族骨格の導入による耐熱性の低下が懸念された。しかし、これらのポリイミドの 10% 重量減少温度を基準とした熱分解温度は 400~500°C であり、BTDA、BPDA 及び 6FDA などの芳香族系のポリイミドと比較して 100°C 程度低いが、熱分解温度が 100~300°C である汎用ポリマーと比較すると十分な耐熱性を有していることが判明した。又、TCA-AH ポリイミドの耐熱性は芳香族テトラカルボン酸二無水物の共重合により補償することが可能である。例えば、Table 2 の例は BTDA の共重合により熱分解温度は 500°C 以上にまで向上することを示している。

Table 5. Decomposition temperature of soluble polyimides based on TCA-AH

Monomers			Polyimides		10% Weight loss temp. (°C) <sup>c</sup>	
Dianhydrides (x)	Diamines (y)	molar ratio (%) (z)	$\eta_{inh}$ (dL/g) <sup>a</sup>	I.R. (%) <sup>b</sup>	in Air	in Nitrogen
TCA-AH	PDA	DDE	0.62	90	466	474
		DDM	0.64	90	470	474
		DDE	0.66	93	422	457
		DTBA	0.32	97	456	494
		BIS-A-AF	0.16	98	432	478
BTDA	BIS-A-AF	0.25	100	557	575	
BPDA	BIS-A-AF	0.31	100	560	573	
6FDA	PDA	DDE	0.36	99	554	572
		DDM	0.38	87	533	558
		DDE	0.41	94	561	571
		DTBA	0.23	100	496	524
		BIS-A-AF	0.23	100	546	557

<sup>a</sup> Measured at a concentration of 0.5g/dL in NMP at 30°C.

<sup>b</sup> Calculated from proton NMR measurement. <sup>c</sup> Measured at a heating rate of 10°C/min. I.R.; Imidization Ratio

ADBP に基づく可溶性ポリイミドの熱分解温度を Table 6 にまとめた。長鎖アルキル基は熱分解し易い為、これ

らの可溶性ポリイミドの熱分解温度の低下が懸念されたが、テトラカルボン酸二無水物として BTDA を用いた場合には、空気中及び窒素中での 10% 重量減少温度は 450°C 以上であり十分な耐熱性を有している事が判明した。一方、テトラカルボン酸二無水物として脂肪族である TCA-AH を用いた場合の 10% 重量減少温度は空気中では 337~376°C、窒素中で 368~464°C であり、耐熱性ポリマーの範疇では中程度の耐熱性と言えよう。ADBP に基づくポリイミド共重合体の熱分解温度は Table 7 にまとめた。共重合体 BTDA/ADBP/DDE の耐熱性は、ADBP のみを用いたポリイミドに比べて向上する傾向にある。これは熱分解され易い ADBP の割合が DDE を導入することによって小さくなる為であろう。例えば、共重合体 BTDA/ADBP-12/DDE では DDE のモル分率が 60% の場合には窒素中における 10% 重量減少温度は 509°C まで向上した。

Table 6. Decomposition temperature of soluble polyimides based on ADBP

Monomers				Polyimides		10% Weight loss temp. (°C) <sup>c</sup>	
Dianhydrides (x)	Diamines (y)	molar ratio (%) (z)	$\eta_{inh}$ (dL/g) <sup>a</sup>	I.R. (%) <sup>b</sup>	in Air	in Nitrogen	
TCA-AH	ADBP-9	DDE	0.22	91	372	464	
TCA-AH	ADBP-10	DDE	0.23	95	364	446	
BTDA	ADBP-10	DDE	0.29	100	442	442	
TCA-AH	ADBP-11	DDE	0.24	92	353	456	
TCA-AH	ADBP-12	DDE	0.22	100	376	458	
BTDA	ADBP-12	DDE	0.37	100	468	464	
TCA-AH	ADBP-13	DDE	0.21	83	356	368	
TCA-AH	ADBP-14	DDE	0.21	100	337	406	
BTDA	ADBP-14	DDE	0.38	100	464	475	

<sup>a</sup> Measured at a concentration of 0.5g/dL in NMP at 30°C.

<sup>b</sup> Calculated from proton NMR measurement. <sup>c</sup> Measured at a heating rate of 10°C/min. I.R.; Imidization Ratio

Table 7. Decomposition temperature of soluble copolyimides based on ADBP

Monomers			Polyimides		10% Weight loss temp. (°C) <sup>c</sup>		
Dianhydrides (x)	Diamines (y)	molar ratio (%) (z)	$\eta_{inh}$ (dL/g) <sup>a</sup>	I.R. (%) <sup>b</sup>	in Air	in Nitrogen	
BTDA	ADBP-12	DDE	100:0:100	0.46	100	477	509
			100:40:60	0.37	100	498	500
			100:50:50	0.46	100	477	481
			100:75:25	0.37	100	468	464
			100:100:0	0.37	100	468	464
BTDA	ADBP-13	DDE	100:0:100	0.39	100	477	485
			100:50:50	0.24	100	493	479
			100:75:25	0.24	100	493	479
			100:100:0	0.24	100	493	479
			100:0:100	0.67	100	463	499
BTDA	ADBP-14	DDE	100:40:60	0.67	100	463	499
			100:50:50	0.64	100	498	491
			100:75:25	0.48	100	474	478
			100:100:0	0.38	100	464	475
			100:0:100	0.38	100	464	475

<sup>a</sup> Measured at a concentration of g/dL in NMP at 30°C. <sup>b</sup> Calculated from proton NMR measurement. I.R.; Imidization Ratio <sup>c</sup> Measured at a heating rate of 10°C/min.

### 3.4 溶解性

TCA-AH による可溶性ポリイミドの溶解性を各種の溶媒を用いて検討した (Table 8)。TCA-AH ポリイミド及び 6FDA ポリイミドは、重合溶媒である NMP はもちろん、DMF, DMAC, DMSO 及び DMI 等の非プロトン性極性溶媒

に対し良好な溶解性を示している。一方、*m*-クレゾール、THF 及びジクロロメタン等の溶媒には、6FDA による可溶性ポリイミドの方が TCA-AH による可溶性ポリイミドよりも良好な溶解性を示す傾向にあることが判明した。

次に、ADBP に基づく可溶性ポリイミドの溶解性を各種の溶媒を用いて検討した (Table 9)。これらのポリイミドは、NMP 等の高沸点の非プロトン性極性溶媒にはもちろん、*m*-クレゾール、THF 及び濃硫酸等の極性溶媒、又、ADBP-11~13 を用いた場合にはジクロロメタン等の一般的な溶媒にも可溶であり、TCA-AH ポリイミドよりも更に良好な溶解性を示す事が判明した。

#### 4. 結 言

脂肪族テトラカルボン酸二無水物である TCA-AH を用いた場合には、各種の芳香族ジアミンとの組み合わせで可溶性ポリイミドが得られ、芳香族ジアミンとして長鎖アルキル基を有する ADBP を用いた場合には、TCA-AH

及び BTDA との組み合わせで可溶性ポリイミドが得られた。これらの可溶性ポリイミドでは脂肪族基の導入による耐熱性の低下が懸念されたが、400~500℃程度の十分な耐熱性を有しており、又、NMP, DMF, DMAC 及び DMSO 等の各種の極性溶媒に良好な溶解性を示すことが判明した。これらの可溶性ポリイミドはフィルム化が容易なことから液晶配向膜等に例示される種々の電子材料への応用が期待される<sup>(10)~(13)</sup>。

本研究を行うにあたり、貴重な御助言をいただきました東和大学の田代昌士教授、九州大学の又賀駿太郎教授、岩手大学の石好行助教授及び日本合成ゴム (株) の松木安生博士及び西川通則博士に感謝いたします。平成 8 年度先端技術委託研究開発事業として経済的援助をいただいた (財) 久留米・鳥栖地域技術振興センターに感謝いたします。

Table 8. Solubility of polyimides based on TCA-AH

Dianhydrides		Polyimides		Solubility <sup>c</sup>								
Monomers	Diamines	$\eta$ inh (dL/g) <sup>a</sup>	I.R. (%) <sup>b</sup>	NMP	DMF	DMAC	DMSO	DMI	<i>m</i> -Cresol	THF	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
TCA-AH	PDA	0.62	90	S	S	S	S	S	I	I	I	S
	DDM	0.64	90	S	S	S	S	S	S	I	I	S
	DDE	0.66	93	S	S	S	S	S	S	I	I	S
	DTBA	0.32	97	S	S	S	S	S	S	I	I	S
	BIS-A-AF	0.16	98	S	S	S	S	S	S	S	I	S
BTDA	BIS-A-AF	0.25	100	S	S	S	S	S	S	I	S	
BPDA	BIS-A-AF	0.31	100	S	S	I	S (h)	S (h)	S	S	S	
6FDA	PDA	0.36	99	S	S	S	S	S	S	I	S	S
	DDM	0.38	87	S	S	S	S	S	S	S	S	S
	DDE	0.41	94	S	S	S	S	S	S	S	S	S
	DTBA	0.23	100	S	S	S	S	S	S	S	I	S
	BIS-A-AF	0.23	100	S	S	S	S	S	S	S	S	S

<sup>a</sup>Measured at a concentration of 0.5 g/dL in NMP at 30°C. <sup>b</sup>Calculated from proton NMR measurement. I.R.; imidization Ratio. <sup>c</sup>S, soluble; S(h), soluble at a heated temperature; I, insoluble.

Table 9. Solubility of polyimides based on ADBP

Monomers		Polyimides		Solubility <sup>c</sup>								
Dianhydrides	Diamines	$\eta$ inh (dL/g) <sup>a</sup>	I.R. (%) <sup>b</sup>	NMP	DMF	DMAC	DMSO	DMI	<i>m</i> -Cresol	THF	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
TCA-AH	ADBP-9	0.22	91	S	S	S	S	S	S	S	I	S
TCA-AH	ADBP-10	0.23	95	S	S	S	S	S	S	S	I	S
BTDA	ADBP-10	0.29	100	S	S (h)	S	S (h)	S	S	S	I	S
TCA-AH	ADBP-11	0.24	90	S	S	S	S	S	S	S	S	S
TCA-AH	ADBP-12	0.22	100	S	S	S	S	S	S	S	S	S
BTDA	ADBP-12	0.37	100	S	S	S	S (h)	S	S	S	S	S
TCA-AH	ADBP-13	0.20	83	S	S	S	S	S	S	S	S	S
TCA-AH	ADBP-14	0.21	100	S	S	S	S	S	S	S	I	S
BTDA	ADBP-14	0.38	100	S	S (h)	S (h)	S (h)	S	S	S	I	S

<sup>a</sup>Measured at a concentration of 0.5 g/dL in NMP at 30°C. <sup>b</sup>Calculated from proton NMR measurement. I.R.; Imidization Ratio. <sup>c</sup>S, soluble; S(h), soluble at a heated temperature; I, insoluble.

## 文 献

- 1) M. Kusama, T. Matsumoto, and T. Kurosaki, *Macromolecules*, **27**, 1117 (1994).
- 2) T. Matsumoto and T. Kurosaki, *Macromolecules*, **30**, 993 (1997).
- 3) Y. Tsuda, Y. Tanaka, K. Kamata, N. Hiyoshi, S. Mataka, Y. Matsuki, M. Nishikawa, S. Kawamura and N. Bessho, *Polym. J.*, **29**, 574 (1997).
- 4) 津田祐輔、日吉紀彦、久留米高専紀要、13 卷、1 号、9 (1997).
- 5) J. E. McGrath, M. E. Rogers, C. A. Arnold, Y. J. Kim and J. C. Hedrick, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* **51**, 103 (1991).
- 6) F. E. Arnold, Jr., S. Z. D. Cheng, S. L.-C. Hsu, C. J. Lee, F. W. Harris, and S.-F. Lau, *Polymer*, **33**, 5179 (1992).
- 7) Y. Oishi, M. Ishida, M. Kakimoto, Y. Imai, and T. Kurosaki, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **30**, 1027 (1992).
- 8) 津田祐輔、河内岳大、古川龍太郎、久留米高専紀要、13 卷、1 号、19 (1997).
- 9) Y. Tsuda, K. Etou, N. Hiyoshi, M. Nishikawa, Y. Matsuki and N. Bessho, *Polym. J.*, in press (1997).
- 10) 西川通則、津田祐輔、別所信夫、ディスプレイアンドイメージング、**1**、217 (1993).
- 11) M. Nishikawa, Y. Yokoyama, Nobuo Bessho, D.-S. Seo, Y. Imura, and S. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, L810 (1994).
- 12) M. Nishikawa, T. Suganuma, Y. Tsuda, Nobuo Bessho, Y. Imura, and S. Kobayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, L1113 (1994).
- 13) M. Nishikawa, T. Miyamoto, S. Kawamura, Y. Tsuda, N. Bessho, D.-S. Seo, Y. Imura, and S. Kobayashi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **258**, 285 (1995).