

# ベンゾイルオキシ基を含む可溶性ポリイミドの合成と性質

(福島高専) 井上和人・鈴木理恵子・(元東工大)今井淑夫

Tel:0246-46-0812, Fax:0246-46-0825, e-mail:kinoue@fukushima-nct.ac.jp

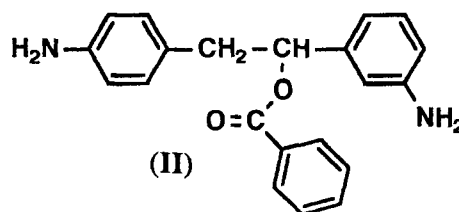
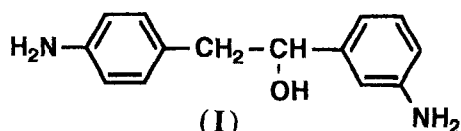
**Abstract** : Novel polyimides containing benzoyloxy group in the side chain were prepared in two steps by the ring-opening polyaddition of 1-(3-aminophenyl)-2-(4-aminophenyl)ethyl benzoate with various aromatic tetracarboxylic acid dianhydrides such as PMDA in DMAc, followed by thermal cyclodehydration of the polyamic acids having inherent viscosities of 0.51~0.81dL/g. These polyimides were dissolved in NMP, DMAc at room temperature. They displayed glass transition temperature between 203 and 260°C. All polyimides obtained exhibited weight loss in the range of about 230 to 350°C, and changed to the high-performance polyimides containing stilbene structure.

## 1. 緒言

我々は、ヒドロキシル基を含む新規な芳香族ジアミン、1-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)エタノール (I) を合成し、この3官能性塩基モノマーから側鎖にヒドロキシル基を含む線状のポリアミドやポリイミドが得られることを報告してきた。<sup>1, 2</sup> 芳香族ポリアミドは一般に難溶性であるが、このポリアミドは極性のヒドロキシル基を有するため DMAc などのアミド系溶媒の他、DMSO やピリジンに極めて良く溶解する性質を有している。

竹市らはヒドロキシル基の反応性を利用してこのポリアミドとポリウレタンとの分子複合材料の研究を展開している。<sup>3, 4</sup>

一方、ヒドロキシル基を含むポリイミドは NMP にのみ熱時可溶性難溶性ポリマーであった。そこで、本報告ではヒドロキシル基をエステル化し嵩高いベンゾイルオキシ基 (ベンゾキシ基) を含む新規なジアミンである 1-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)エチルベンゾエート (II) を塩基成分に用いて有機溶媒に可溶性ポリイミド (IV) の合成を試みた。



## 2. 実験

### 2.1 1-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)エチルベンゾエート (II)

II は 1-(3-ニトロフェニル)-2-(4-ニトロフェニル)エチルベンゾエート (V) をヒドラジンで

還元して II を得た。単離収率 65%。mp:124.2~125.8°C。

## 2.2 ポリマー合成

ポリイミド (IV) は II とピロメリット酸二無水物などの種々のテトラカルボン酸二無水物とから開環重付加反応と引続く加熱脱水反応による 2 段階法で合成した。

## 2.3 熱分析

ポリマーの熱分析はセイコー電子工業製 SSC-5000 シリーズ TG/DTA200、DSC200, および TMA100 を用いて行なった。

## 3. 結果と考察

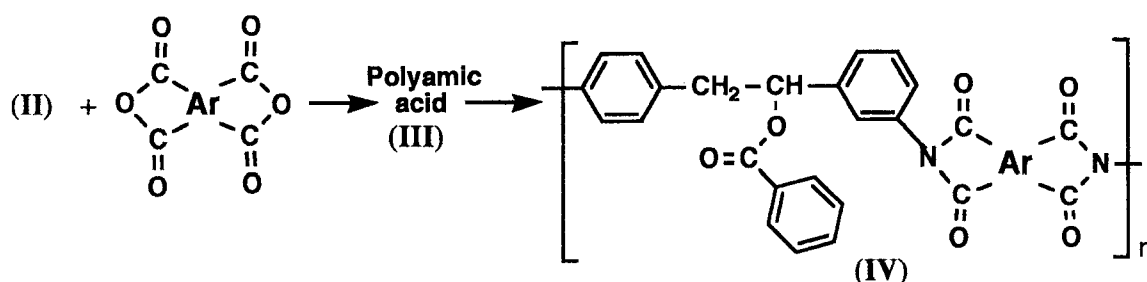
### 3.1 モノマー合成

1-(3-ニトロフェニル)-2-(4-ニトロフェニル)エチルベンゾエート (V) の合成は 1-(*m*-ニトロフェニル)-2-(*p*-ニトロフェニル)エタノールと塩化ベンゾイルとのエステル化反応を溶媒に DMAc およびピリジンを用いて行なった。反応生成物の HPLC 分析により DMAc 中ではこのエステル化反応は全く進行しないことがわかった。一方、溶媒にピリジンを用いたところ短時間で定量的に目的のエステル V が得られた。すなわち、このエステル化反応には強い溶媒依存性があり DMAc 中ではヒドロキシル基は酸クロリドとも反応しないことから、I とジカルボン酸クロリドとの重合を DMAc 等のアミド系溶媒中に行なえば I のヒドロキシル基は保護することなく選択的にアミノ基が反応してポリアミドが生成することが説明できる。I と酸無水物との反応においても酸無水物は酸塩化物よりカルボニルの活性が若干低いのでヒドロキシル基とは反応せず選択的にポリアミド酸が生成すると考えられる。

ベンゾイルオキシ基を含むジアミン II は対応するジニトロ体 V のヒドラジン還元をエタノール中に行ない、ついで反応液を濃縮することにより白色結晶として得られた。

### 3.2 ポリイミドの合成

新規なジアミン II とピロメリット酸二無水物 (PMDA) などの種々のテトラカルボン酸二無水物との開環重付加反応を DMAc 中に行なった。Table 1 に示すように 15°C で 3 時



間反応させることにより対数粘度が 0.51~0.81 dL/g のポリアミド酸が得られた。重合液をガラス板上にキャストし、IR スペクトルで追跡しアミド酸に基づく吸収が消失する温度 (225°C) まで加熱してイミド化を行なった。

### 3.3 溶解性

得られたポリイミドフィルムの定性的な溶解試験の結果を Table 2 に示す。これによると酸成分がベンゾフェノンのポリイミドを除いて NMP の他、*m*-クレゾールまたはピリジン

に室温で可溶であることがわかる。このことから側鎖に導入した嵩だかいベンゾイルオキシ基が溶解性を向上させる働きをしていると考えられる。

### 3.4 熱的性質

代表的なポリイミドのTG曲線をFig.1に示す。これによると約230~350°Cで大きな重量減少を示すことがわかった。この減少値と側鎖のベンゾイルオキシ基が安息香酸として脱離した際の理論値をTable 3に示す。

Table 2 Solubility of Polyimides containing Benzoxy Group<sup>a</sup>

| Solvent                | Ar: | PMDA | BPDA | BTDA | ODPA | DSDA |
|------------------------|-----|------|------|------|------|------|
| N-Methyl-2-pyrrolidone |     | ++   | ++   | -    | ++   | ++   |
| N,N-Dimethylacetamide  |     | -    | +    | -    | ++   | ++   |
| N,N-Dimethylformamide  |     | -    | ±    | -    | ++   | ++   |
| Dimethyl sulfoxide     |     | -    | -    | +    | +    | ++   |
| Pyridine               |     | -    | ++   | -    | ++   | ++   |
| m-Cresol               |     | ++   | ++   | -    | +    | +    |
| Tetrahydrofuran        |     | -    | -    | -    | -    | +    |
| 1,4-Dioxane            |     | -    | ±    | +    | +    | +    |
| γ-Butyrolactone        |     | -    | -    | -    | +    | ++   |
| Cyclohexanone          |     | -    | -    | -    | ±    | ±    |
| Chloroform             |     | -    | -    | -    | ±    | -    |
| Ethanol                |     | -    | -    | -    | -    | -    |

<sup>a</sup>Solubility: (++) soluble at room temperature; (+) soluble on heating; (±) partially soluble or swelling; (-) insoluble.

いずれの構造のポリイミドも実測値と理論値が良く一致していることからベンゾイルオキシ基を含むポリイミドは加熱により安息香酸を脱離してスチルベン構造を含むポリイミドに変化すると考えられる。このことはTG測定で約230~350°C域で発生する気体を捕集して得ら白色針状結晶が融点、HPLC、およびIRスペクトルとも安息香酸のそれに一致したことから裏付けられた。

Table 1 Preparation of Poly(amic acids) containing Benzoxyloxy Group

| Monomer | Dianhydride | Solvent | Polymerization <sup>b)</sup> |           |                          | Polymer $\eta_{inh}^d$ (dL/g) |
|---------|-------------|---------|------------------------------|-----------|--------------------------|-------------------------------|
|         |             |         | Temp, (°C)                   | Time, (h) | Appearance <sup>c)</sup> |                               |
| II      | PMDA        | DMAc    | 5 / 15                       | 1 / 3     | S                        | 0.53                          |
| II      | BPDA        | DMAc    | 5 / 15                       | 1 / 9     | S                        | 0.53                          |
| II      | ODPA        | DMAc    | 5 / 15                       | 1 / 3     | S                        | 0.51                          |
| II      | BTDA        | DMAc    | 5 / 15                       | 1 / 9     | S                        | 0.81                          |
| II      | DSDA        | DMAc    | 5 / 15                       | 1 / 3     | S                        | 0.60                          |

<sup>a</sup> II denotes 1-(*m*-Aminophenyl)-2-(*p*-aminophenyl)ethyl benzoate.

<sup>b</sup> Polymerization was carried out with 2.5 mmol of the monomers in 15 mL of the solvent.

<sup>c</sup> Appearance of the polymerization mixture; S=homogeneous solution.

<sup>d</sup> Measured at a concentration of 0.5 g/dL in DMAc at 30.0 °C.

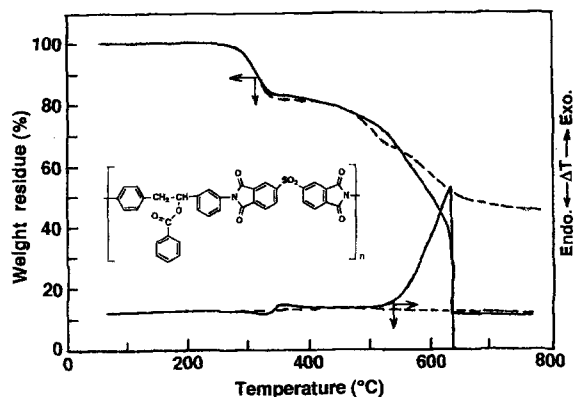


Fig. 1 TG-DTA curves of polyimide containing benzoxy group at a heating rate of 10 °C/min in air (—) and nitrogen (---).

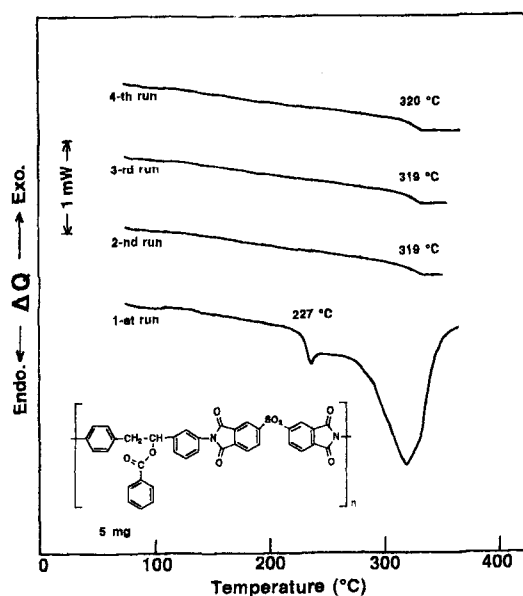


Fig. 2 DSC curves of polyimide containing benzoxy group at a heating rate of 10 °C/min in nitrogen.

代表的なポリイミドの DSC 曲線を Fig.2 に示す。これによると一回目の測定時のみガラス転移温度 ( $T_g$ ) が 227°C に認められ、さらに昇温すると 270°C 付近から 370°C にわたり大きな吸熱ピークが観測された。この大きな吸熱ピークは 2 回目以降の測定で全く認められず、 $T_g$  は 320°C に上昇することがわかった。いずれの構造のポリイミドも 2 回目以降の測定で観測される  $T_g$  が一回目のそれより 70~90°C 高い温度であったことから熱処理によリスチルベン構造を含む高性能な材料に変化することが明らかになった。

**Table 3 Weight Loss Value of Polyimides Containing Benzoyloxy Group on heating**

| Polyimide   | Weight loss (%)        |             |
|-------------|------------------------|-------------|
|             | Observed <sup>a)</sup> | Theoretical |
| Dianhydride |                        |             |
| BPDA        | 21.0                   | 21.11       |
| ODPA        | 20.0                   | 20.13       |
| BTDA        | 19.9                   | 19.84       |
| DSDA        | 19.2                   | 18.74       |

<sup>a)</sup>At a heating rate of 10 °C/mln in nitrogen by TG.

#### 4. 結論

ベンゾルオキシ基を有する新規なジアミン、1-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)エチルベンゾエートを合成し、これを用いて種々のテトラカルボン酸無水物と二段階法でポリイミドのフィルムを得た。ベンゾルオキシ基を含むポリイミドの多くは NMP 等の有機溶媒に室温で可溶であったことから嵩だかいベンゾイルオキシ基を導入してポリイミドの溶解性を向上させる目的が達成された。

ポリイミドの  $T_g$  は 203~260°C に観測され、これ以上の温度で安息香酸を脱離して  $T_g$  が 300°C に達する高性能なスチルベン構造を含む材料に変化することが明らかになった。

#### 5. 参考文献

1. K.Inoue, Y.Imai, "International Symposium on Condensation Polymers", p83(1995).
2. 井上和人、今井淑夫、"ポリイミドの最近の進歩 2001", p47(2001).
3. T.Takeichi, K.Suefuji, K.Inoue, *Polym.J.*, 34, 455(2002).
4. T.Takeichi, K.Suefuji, K.Inoue, *J.Polym.Sci.Part A:Polym.Chem.Ed.*, 40, 3497(2002).