

## ビス (4-アミノ-2-フェニルフェニル) エーテルからの

### ポリイミドの合成とその性質

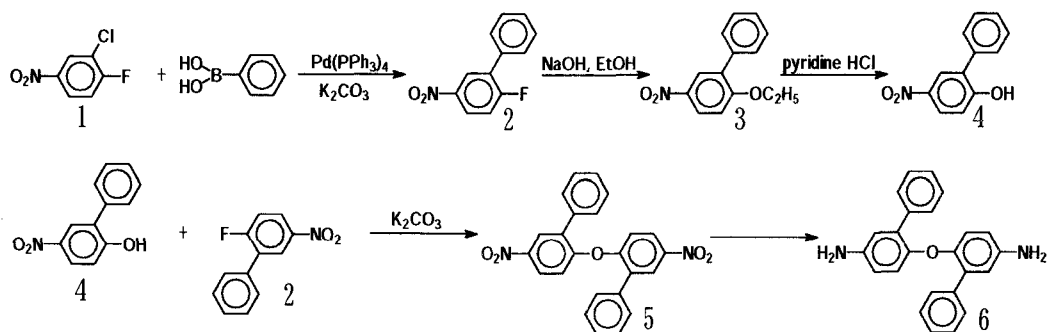
茨城大工 ○森川敦司・古川隆章・森山由香里

A new pheylated diamine, bis(4-amino-2-phenylphenyl) ether, was synthesized in five steps starting from 3-chloro-4-fluorotrobenzene. New aromatic polyimides having phenyl groups at the 2- and 2'- positions of the diphenyl ether moiety were prepared from this diamine and various tetracarboxylic dianhydrides by the conventional two-step procedure that included ring-opening polymerization in NMP and subsequent thermal cyclic dehydration. The polyimides were characterized by differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry, and dynamic mechanical analysis (DMA). Typical polyimides showed excellent thermal stability, and had glass transition temperature ( $T_g$ ) above 250°C. The properties of polyimides are compared with those of polyimides having no phenyl groups at the 2- and 2'- positions.

1.緒言 我々は、剛直な構造を有する酸無水物 (*p*-クアテルフェニルテトラカルボン酸二無水物、*p*-キンクフェニルテトラカルボン酸二無水物、*p*-セクシフェニルテトラカルボン酸二無水物) からポリイミドを合成し、その性質をフェニレン基の長さを基に比較してきた<sup>1-6)</sup>。主鎖に導入した長いフェニレン基の効果は、ガラス転移温度よりもむしろガラス転移温度以上の挙動に顕著に現れた。これは、分子内の結合 (エーテル結合やフェニレン基間の炭素-炭素結合) が自由に回転を始める温度は、フェニレン基の長さに依存しないためではないかと考えられた。そこで、それを確かめるために、ポリイミドの原料としてよく用いられているジアミン、ビス (4-アミノ-フェニル) エーテルの 2、2' 位にフェニル基を有する構造のジアミン (ビス (4-アミノ-2-フェニルフェニル) エーテル、**6**) と種々の酸無水物からポリイミドを合成し、その性質をビス (4-アミノ-フェニル) エーテルからのポリイミドと比較した。本研究のポリイミドは、フェニル エーテルの 2 と 2' の位置にフェニル基が存在するために、それらの立体的な反発により、エーテル結合の内部回転が阻害されることにより耐熱性が向上することが期待された。

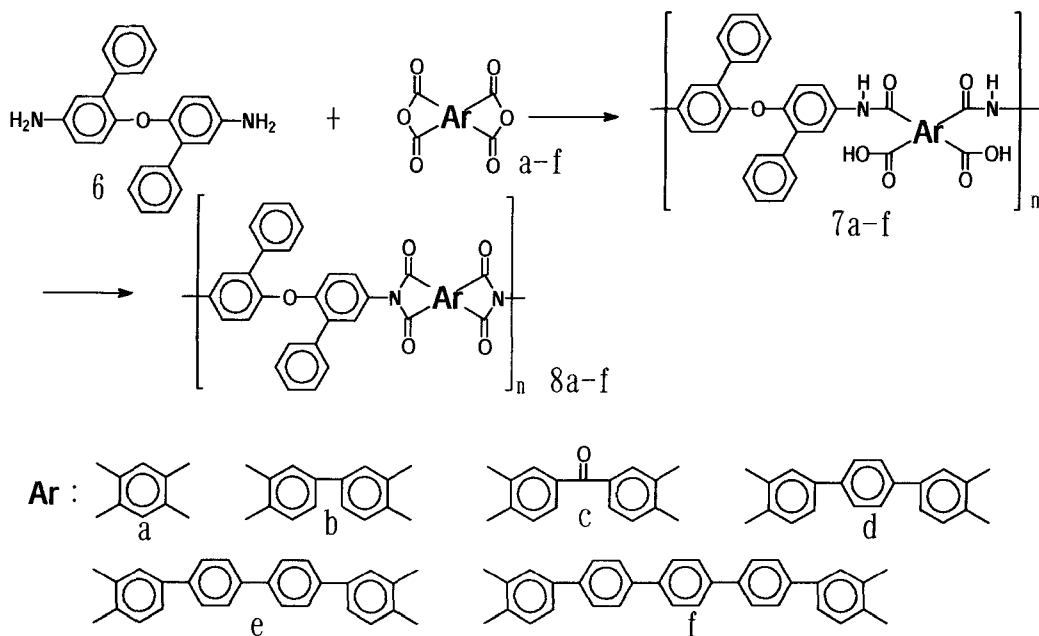
2.実験 本研究で用いたジアミン (**6**) は、3-クロロ-4-フルオロニトロベンゼン (**1**) より、**Scheme 1** の経路で合成した。3-クロロ-4-フルオロニトロベンゼンとフェニルボロン酸をパラジウム触媒を用いてクロスカップリングさせ、3-フェニル-4-フルオロニトロ

ベンゼン (2) とし、その一部を水酸化ナトリウムを含むエタノール溶液で処理しエトキシ体 (3) とした後、フェノール誘導体 (4) とした。次に、2 と 4 の間で芳香族求核置換反応を行いジニトロ体 (5) とし、水素添加反応によりジアミノ体 (6) とした。ジアミノ体 (6) は、約 15% の収率で得られた。



Scheme 1

ポリイミドは、ポリアミド酸を経由する二段階法により合成した (Scheme 2)。NMP 中で、ジアミン (6) と芳香族酸無水物 (a-f) を反応させポリアミド酸 (7a-f) とし、この溶液をガラス板上にキャストし、これを減圧下で熱処理してポリイミドフィルム (8a-f) を得た。ポリアミド酸の状態での固有粘度は 0.5-0.7 dl/g であり (Table 1)、ほとんどのポリイミドが強靱なフィルムとして得られた。



Scheme 2

**Table 1.** Synthesis of polyamic acids.

Polyamic acid <sup>a</sup>	Yield (%)	$\eta$ inh (dlg <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>
<b>7a</b>	96	0.69
<b>7b</b>	97	0.55
<b>7c</b>	92	0.52
<b>7d</b>	94	0.48
<b>7e</b>	99	0.42
<b>7f</b>	98	0.69

<sup>a</sup> Polymerization was carried out with 2.0 mmol each monomer in 10 ml NMP at room temperature for 5 h under nitrogen.

<sup>b</sup> Measured at 0.5 g/dl in NMP at 30°C.

3.結果と考察 すべてのポリイミドは非晶性と考えられ、示差走査熱量計 (DSC) 測定では、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) のみが観測された。**Table 2** にポリイミドの、 $T_g$ 、分解開始温度 ( $T_d$ )、10%重量減少温度 ( $T_{10}$ ) を示す。() には、フェニル置換基の存在しないビス (4-アミノ-フェニル) エーテルからのポリイミドの  $T_g$  の値を示した。 $T_g$  の値は、260~320°C であり、フェニル置換基の存在しないポリイミドの値と比較すると、無水ピロメリット酸、ベゾフェノンテトラカルボン酸二無水物からのポリイミド以外 (**8b**, **8d**, **8e**, **8f**) では、いずれも高くなっており、エーテル結合の内部回転が 2,2' 位のフェニル基により阻害された効果が現れたと考えられる。ポリイミド (**8a**, **8c**) では、酸無水物に由来するポリイミド分子間での強い凝集力が、フェニル基の立体的効果により弱められたため、 $T_g$  が低くなったと考えられる。

**Table 2.** Thermal behavior of aromatic polyimide.

Polyimide	$T_g$ / °C <sup>a</sup>	$T_d$ / °C <sup>b</sup>	$T_{10}$ / °C <sup>b</sup>
<b>8a</b>	309 (400)	460	565
<b>8b</b>	274(234)	463	567
<b>8c</b>	248(280)	452	562
<b>8e</b>	297(232)	465	569
<b>8d</b>	297(236)	470	573
<b>8f</b>	270(247)	475	580

<sup>a</sup> Determined by DSC in nitrogen at a heating rate of 10°C min<sup>-1</sup>.

<sup>b</sup> Determined by thermogravimetry in air at a heating rate of 10°C min<sup>-1</sup>.

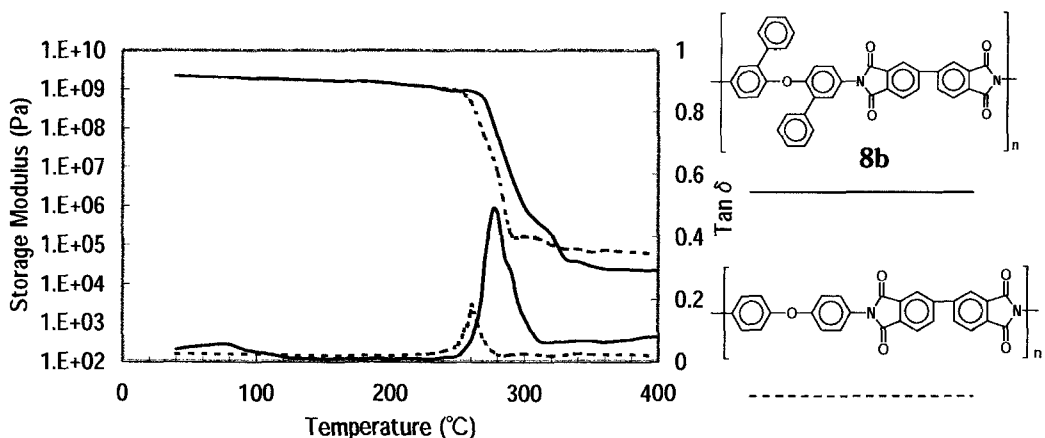


Figure 1. Dynamic mechanical analysis of polyimides from biphenyl tetracarboxylic dianhydride.

Figure 1 にビフェニルテトラカルボン酸二無水物からのポリイミドの動的粘弾性 (DMA) 測定の結果を示す。フェニル基が存在しないポリイミドに比べ、弾性率が低下し始める温度および  $\tan \delta$  が最大値を示す温度は高く、このことから、2,2' 位のフェニル基の立体効果によりエーテル結合の内部回転を起こしにくくしていることが示唆される。しかしながら、ガラス転移温度付近での  $\tan \delta$  の値は、フェニル基が存在しないポリイミドに比べて大きくなっており、側鎖に存在するフェニル基が分子間の相互作用を弱めるために、ガラス転移温度付近では、ポリイミド分子がより自由に運動できるようになったためと考えられる。また、アミド系溶媒等にも可溶であり、溶解性にも側鎖のフェニル基の影響が現れた。

4. 結論 ビス(4-アミノ-フェニル) エーテルの 2, 2' 位にフェニル基を有する構造であるジアミン(ビス(4-アミノ-2-フェニルフェニル) エーテル)を合成し、種々の酸無水物と反応させ、ポリイミドを合成した。得られたポリイミドは、2, 2' 位のフェニル基の効果により、ガラス転移温度、溶解性において向上が見られた。

#### 5. 参考文献

- 1) Morikawa, A. *Polymer J.*, **32**, 275 (2000).
- 2) Morikawa, A.; Hosoya, Y. *Polymer J.*, **34**, 544 (2002).
- 3) Morikawa, A.; Ono, K. *Polymer J.*, **32**, 948 (2000).
- 4) Morikawa, A.; Ono, K. *High. Perform. Polymer*, **13**, S73 (2001).
- 5) 森川敦司、細谷悠佑、"ポリイミド最近の進歩 2003"、pp 85.
- 6) 森川敦司、細谷悠佑、梅澤敦彦、"ポリイミド・芳香族系高分子最近の進歩 2004"、pp 85