

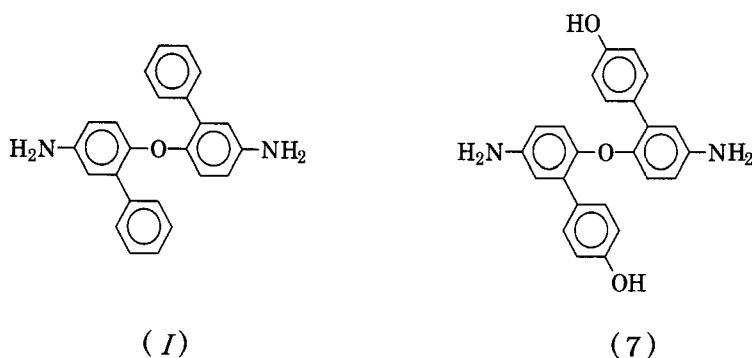
# ビス[4-アミノ-2-(4-ヒドロキシフェニル)フェニル]エーテルからのポリイミドの合成とその性質

茨城大工 ○岡部賢宏・森川敦司

**【ABSTRACT】** A new phenylated diamine, bis[4-amino-2-(4-hydroxyphenyl)phenyl] ether, was synthesized in five steps starting from 3-chloro-4-fluoronitrobenzene. This one has 4-hydroxyphenyl groups at the 2,2' positions of the diphenyl ether. New aromatic polyimides were synthesized from this diamine and two kinds of tetracarboxylic dianhydrides by the procedure of ring-opening polyaddition in NMP and subsequent thermal cyclic dehydration. The polyimides were characterized by differential scanning calorimetry(DSC). The polyimides had glass transition temperature ( $T_g$ ) above 280°C. The polyimides were soluble in organic solvent, for example, NMP, and the presence of 4-hydroxyphenyl groups at the 2,2' positions of the diphenyl ether improved the solubility of polyimides..

**【緒言】** 我々はビス[4-アミノ-(ビフェニル)]エーテル(1)からポリイミドを合成し、その性質を検討した結果、2,2'位に存在するフェニル基はポリイミドの性質に大きく影響することを報告している<sup>1)</sup>。

本研究では、新たに合成したビス[4-アミノ-2-(4-ヒドロキシフェニル)フェニル]エーテル(7)と様々な酸無水物を用いてポリイミドを合成しその性質を検討した。このポリイミドは側鎖のフェニル基にさらに水酸基を有するため分子間や分子内の水素結合によりさらなる耐熱性の向上が期待された。

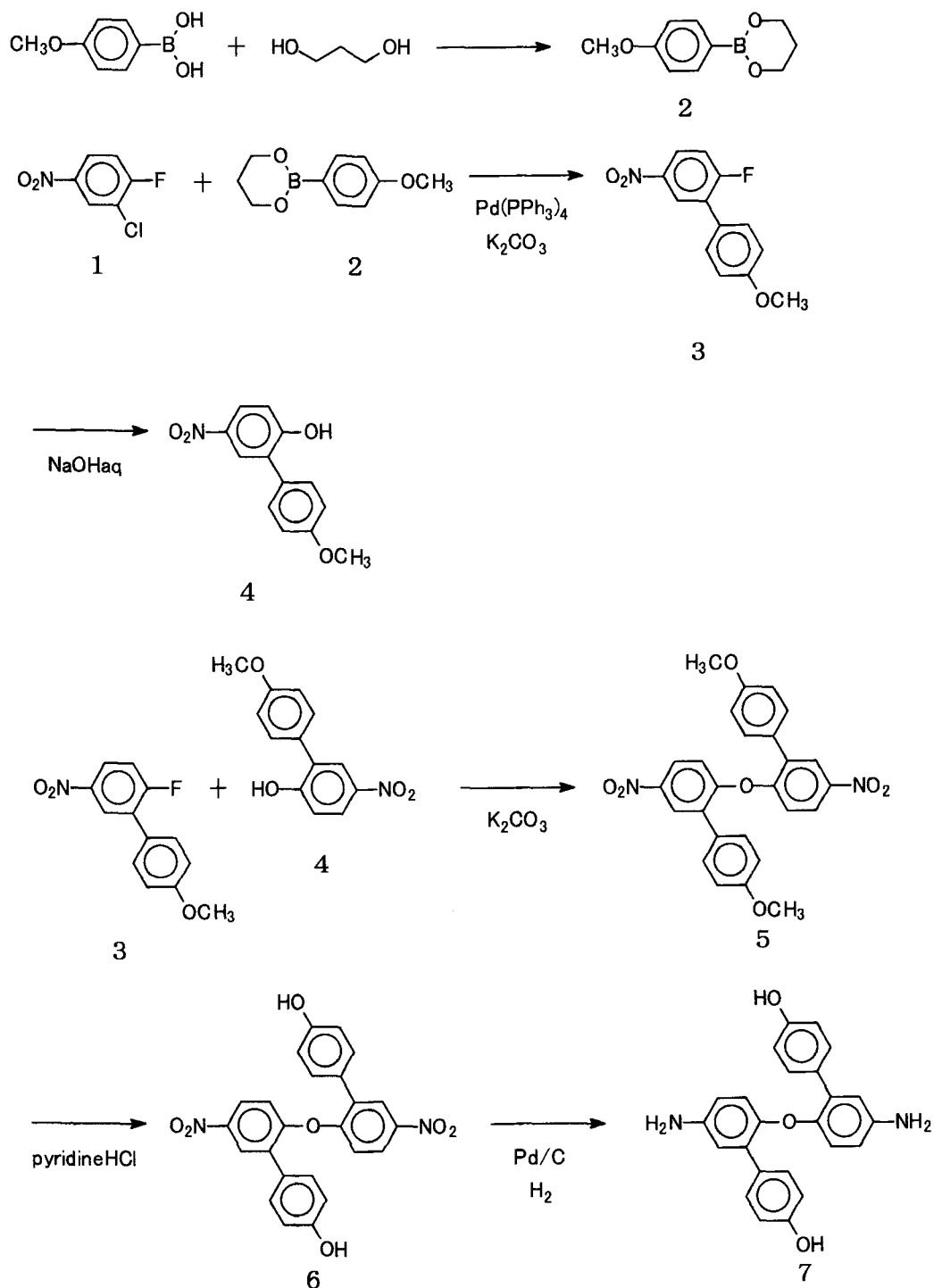


**【実験】** 本研究で用いたジアミン(7)は、3-クロロ-4-フルオロニトロベンゼン(1)を出発物質として、*Scheme 1*に示す5段階で合成した。

4-メトキシボロン酸と1,3-プロパンジオールを反応させて得られたエーテル誘導体(2)と(1)をパラジウム触媒を用いて、クロスカップリング反応させ、4-フルオロ-3-(4

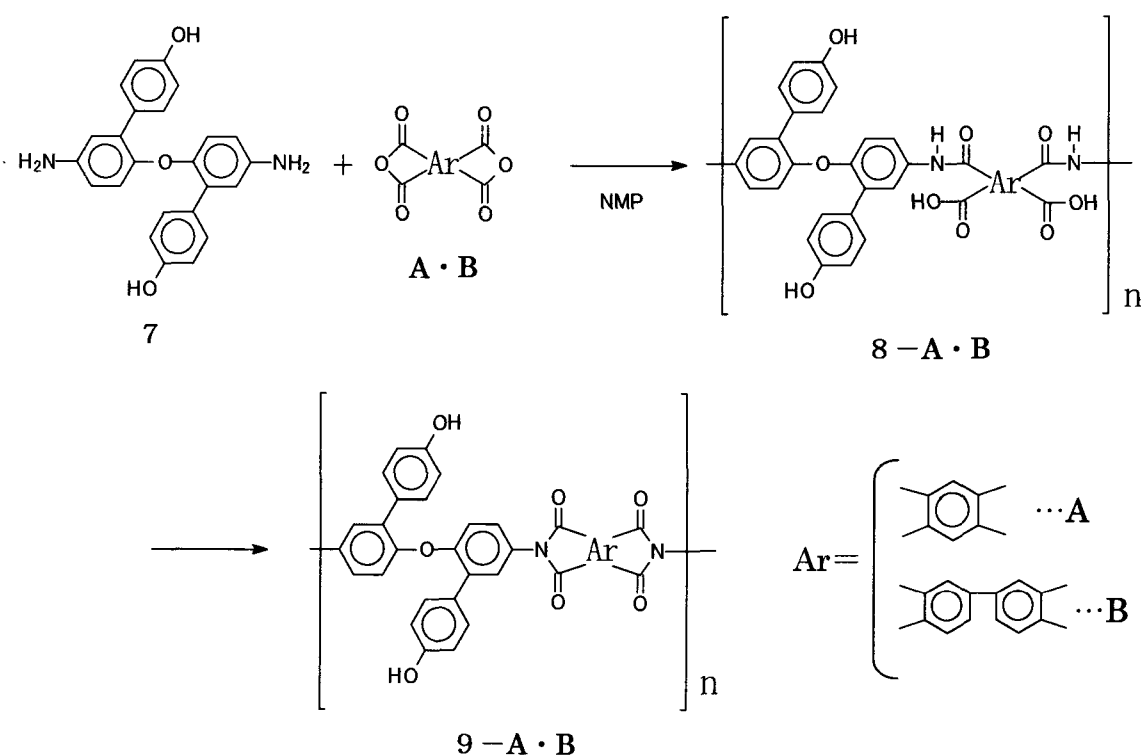
メトキシフェニル)ニトロベンゼン(3)を合成した。これを水酸化ナトリウム水溶液にて処理しフェノール誘導体(4)とした。次に(3)と(4)で芳香族求核置換反応を行い、ジニトロ体(5)とし、ピリジン塩酸塩でメトキシ基を酸開裂し、(6)を得た。最後に(6)を水素添加反応によりジアミノ体(7)とした。

ジアミノ体(7)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重合法により合成した(*Scheme 2*)。NMP中でジアミン(7)と二種類の芳香族酸無水物(A・B)と反応させポリアミド酸(8)のNMP溶液とし、これをガラス板にキャストして80°Cのオーブンで6時間通風乾燥させ、ポリアミド酸を得た。このポリアミド酸を減圧下100°C、200°C、300°Cで各1時間加熱してポリイミド(9)とした。



*Scheme 2*

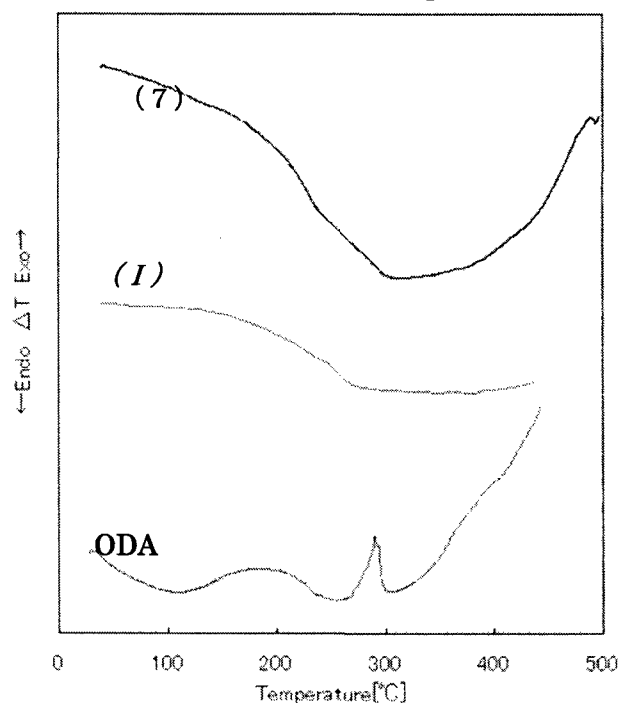
【結果・考察】 無水ピロメリット酸から得られたポリイミドは、固有粘度が0.39、ビフェニルテトラカルボン酸からのポリイミドは0.16であった。無水ピロメリット酸からのポリイミドは高分子量体が得られたと考えられたが、両方とも強靱なフィルムとして得ることはできなかった。従って、ポリイミドの熱的性質は、示差走査熱量分析(DSC)により行った。*Figure 1*にビフェニルテトラカルボン酸からのポリイミドのDSC曲線を示す。本ポリイミドは、ガラス転移温度だけを示す非晶性高分子であった。比較のために、ODA、ビス[4-アミノ-(ビフェニル)]エーテル(1)からのポリイミドのDSC測定も行った。*Table 1*にDSC測定により得られたガラス転移温度の値を示す。ビフェニルテトラカルボン酸からのポリイミドのガラス転移温度は、水酸基を有さないODA、ビス[4-アミノ-(ビフェニル)]エーテル(1)からのポリイミドよりも高く、水酸基とカルボニル基間の水素結合の存在が示唆された。しかしながら、無水ピロメリット酸からのポリイミドでは、水酸基を有する本ポリイミドのガラス転移温度が最も低いという結果となってしまった。この理由は、現在のところ不明であるが、水酸基により無水ピロメリット酸からのポリイミド特

有の強い分子間の凝集が妨げられているためと考えられる。

**Table 1.** *T<sub>g</sub>* of aromatic polyimides

Dianhydrides	<i>T<sub>g</sub></i> <sup>a</sup> /°C (Polyimide from 7)	<i>T<sub>g</sub></i> <sup>b</sup> /°C (Polyimide from 1)	<i>T<sub>g</sub></i> <sup>c</sup> /°C (Polyimide from ODA)
A	280	309	400
B	265	253	234

a,b,c Determined by DSC in nitrogen at a heating rate of 10°Cmin<sup>-1</sup>.



**Figure 1.** DSC curve of polyimides from BPDA at heating rate 10°Cmin<sup>-1</sup> in nitrogen.

**Table2**に得られたポリイミドの溶解性の結果を示す。室温ではすべてのポリイミドが溶媒に不溶であったが、加熱するとアミド系溶媒には可溶であった。ポリイミド中のヒドロキシル基と極性溶媒との相互作用で溶解性が向上したためと考えられる。

**Table2.** Solubility of aromatic polyimides

Polyimide	NMP	DMAc	DMF	<i>m</i> -cresol	Pyridine	THF	Methanol
9-A	++	-	-	-	-	--	--
9-B	++	++	++	++	++	-	-

Solubility: ++,soluble on heating;- ,partially soluble on heating;--,insoluble

1) Morikawa. A., Furukawa. T., Moriyama. Y., *Polym. J.*, **37**, 759 (2005).