

[要旨] 側鎖にフェニル基を持つジアミン、ビス(4-アミノ-2-ビフェニル)エーテル **1**¹⁾、4,4'-ジアミノ-2-フェニルジフェニルエーテル **2**、ビス(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェニル)エーテル **3** を合成し、さまざまな酸無水物と反応させ、ポリイミドを合成した。側鎖の置換基の影響で、有機溶媒に可溶性ポリイミドが得られた。特に、剛直な *p*-セクシフェニルテトラカルボン酸二無水物からのポリイミドでさえも加熱することにより、アミド系溶媒に可溶であった。また、側鎖に水酸基を有するジアミン、ヒドロキシアミノビフェニル **4** から有機溶媒に可溶性ポリイミドを合成した。このポリイミドは 500℃で加熱することにより、ポリベンゾオキサゾールに変換することができた。

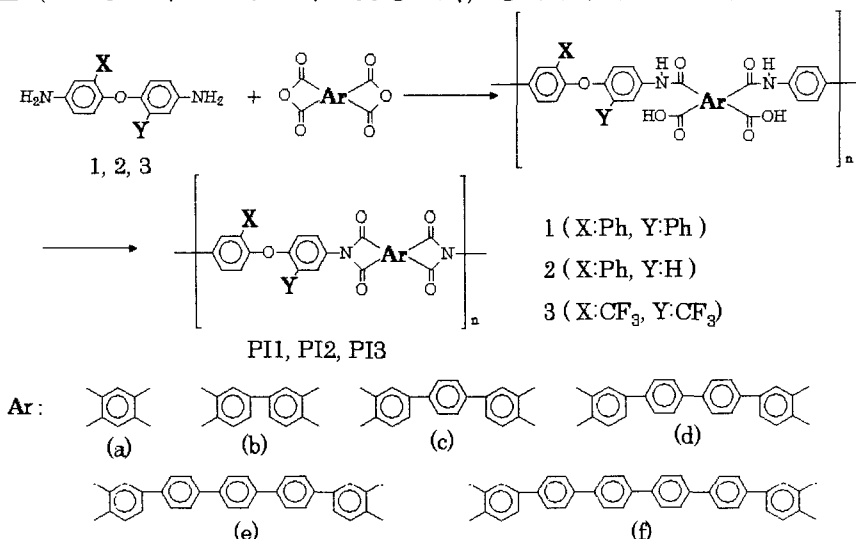
[緒言] 我々は、剛直な構造を有する酸無水物 (*p*-クアテルフェニルテトラカルボン酸二無水物 **2**¹⁾、*p*-キルクフェニルテトラカルボン酸二無水物 **3**¹⁾、*p*-セクシフェニルテトラカルボン酸二無水物 **4**¹⁾ からポリイミドを合成し、その性質をとりわけ 4,4'-オキシジアニリン、*p*-フェニレンジアミンからのポリイミドについて、フェニレン基の長さを基にして比較し、既に報告している。主鎖に導入した長いフェニレン基の効果は、ポリイミドのガラス転移温度 (T_g) にはほとんど影響を及ぼさなかったが、 T_g 以上の挙動 (T_g 以上の温度でフェニレン基が長いものほど高い弾性率を示す) に顕著に現われた。しかしながら、これらのポリイミドは剛直な構造のため、有機溶媒に不溶であり、成形性に欠しいものであった。今回、ポリイミドの溶解性を向上させるため、側鎖にフェニレン基を持つジアミン、ビス(4-アミノ-2-ビフェニル)エーテル **1**¹⁾、4,4'-ジアミノ-2-フェニルジフェニルエーテル **2**、ビス(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェニル)エーテル **3**、ヒドロキシアミノビフェニル **4** から有機溶媒に可溶性ポリイミドを合成した。また **4** からのポリイミドは、500℃で加熱することにより、ポリベンゾオキサゾールに変換した。

[実験および結果と考察]

ビス(4-アミノ-2-ビフェニル)エーテル **1 からのポリイミドの合成とその性質**

ジアミン **1** は、3-クロロ-4-フルオロニトロベンゼンを出発物質として、5段階の反応により合成した。

ポリイミド **PI1** は、ポリアミド酸を経由する二段階法で合成した。NMP 中で **1** と酸無水物と反応させポリアミド酸とし、この溶液をガラス板上にキャストしてフィルムとした。これを減圧下で熱処理 (100℃-1h、200℃-1h、300℃-1h、) してポリイミドフィルムとした (**Scheme 1**)。



Scheme 1

ポリアミド酸の状態で測定した固有粘度は 0.48-0.92dlg⁻¹であり、ポリイミドは強靱なフィルムとして得られた。

得られたポリイミドの熱的性質を調べるため、示差走査熱量測定 (DSC) 及び、熱重量分析 (TGA) を行った。Table 1 に示差走査熱量測定 (DSC) により求められたガラス転移温度 (T_g) 及び、熱重量分析 (TGA) により求められた 10%重量減少温度 (T_{10}) の値を示す。全てのポリイミドにおいて、ガラス転移温度 (T_g) だけが観測され、10%重量減少温度 (T_{10}) が 550°C以上であり、熱安定性の高い非晶質なポリイミドであることがわかった。 T_g の値は 253–309°Cであり、ほとんどのポリイミドにおいて、側差にフェニル基を持たないビス (4-アミノフェニル) エーテルからのポリイミドよりも高く、2,2'位の存在するフェニル基がエーテルの自由回転を阻害していることが示唆された。しかしながら、無水ピロメリット酸からのポリイミドだけは、側差にフェニル基を持たないものよりも T_g の値は低かった。

Table 1. Thermal behavior of aromatic polyimides PI1.

Polyimides	$T_g^a/^\circ\text{C}$	$T_{10}^b/^\circ\text{C}$	$T_{10}^c/^\circ\text{C}$
PI1a	309 (400) ^d	563	6221
PI1b	253 (234) ^d	550	615
PI1c	260 (232) ^d	560	627
PI1d	260 (236) ^d	560	625
PI1e	263 (243) ^d	568	635
PI1f	270 (244) ^d	580	639

a Determined by DSC in nitrogen at a heating rate of 10°Cmin⁻¹.

b Temperature at which 10% weight loss was recorded by TG at a heating rate of 10°Cmin⁻¹ in air.

c Temperature at which 10% weight loss was recorded by TG at a heating rate of 10°Cmin⁻¹ in N₂.

d T_g values of the corresponding ODA-based polyimides.

全てのポリイミドは室温では有機溶媒に不溶であったが、NMP、DMA c、DMFなどのアミド系溶媒には加熱すれば溶解した。特に、セクシフェニレン構造を有する剛直な PI1fでさえも、一度加熱したものを室温まで冷却すると、沈殿が析出したが、アミド系溶媒に可溶であり、2,2'位の存在するフェニル基は溶解性に著しい影響を及ぼした。

4,4'-ジアミノ-2-フェニルジフェニルエーテル 2 からのポリイミドの合成とその性質

ジアミン 2 は、1 を合成する際に得られた 4-フルオロ-3-フェニルニトロベンゼンから、2 段階の反応により合成した。

ポリイミド PI2 は、1 からのポリイミド同様、ポリアミド酸を経由する二段階法で合成した。ポリアミド酸の状態で測定した固有粘度は 0.33-0.75dlg⁻¹であり、ポリイミドは強靱なフィルムとして得られた (Scheme 1)。

ポリイミド PI2 は、ガラス転移温度 (T_g) だけが観測され、非晶質なポリイミドであることがわかった (Table 2)。 T_g の値は 245–270°Cであり、側鎖に 2 つフェニル基を有するポリイミドよりも低く、この結果は、ポリイミド PI1 では 2,2'位の存在するフェニル基がエーテルの自由回転を阻害するために T_g の値が高くなるという先程の考察を支持した。

Table 2. Thermal behavior of aromatic polyimides PI2.

Polyimides	T _g ^a /°C
PI2a	270
PI2b	270
PI2d	245

a Determined by DSC in nitrogen at a heating rate of 10°Cmin⁻¹.

PI2 は PI1 同様、フェニル基の影響でアミド系溶媒に可溶であった。特に無水ピロメリット酸からの PI2a は、室温においても NMP、DMA c、DMF などのアミド系溶媒に溶解した。

ビス (4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェニル) エーテル 3 からのポリイミドの合成とその性質
ジアミン 3 は、2-フルオロ-5-ニトロベンゾトリフルオリドを出発物質として、2段階の反応により合成した。

ポリイミド PI3 は、1 からのポリイミド同様、ポリアミド酸を経由する二段階法で合成した。ポリアミド酸の状態で測定した固有粘度 0.32-0.44dlg⁻¹ であり、比較的低いものであったが、ポリイミドは強靱なフィルムとして得られた (Scheme 1)。

Table 3 に PI3 の熱的性質を示す。全てのポリイミドにおいて、ガラス転移温度 (T_g) だけが観測され、10%重量減少温度 (T₁₀) が 495°C 以上であり、熱安定性の高い非晶質なポリイミドであることがわかった。T_g の値は 276-309°C であり、2,2'位にフェニル基を有するポリイミドよりも若干高く、置換基の影響がガラス転移温度に観測された。

Table 3. Thermal behavior of aromatic polyimides PI3.

Polyimides	T _g ^a /°C	T _d ^b /°C	T ₁₀ ^c /°C
PI3a	309 (400) ^d	509	554
PI3b	282 (234) ^d	495	569
PI3d	276 (232) ^d	503	577

a Determined by DSC in nitrogen at a heating rate of 10°Cmin⁻¹.

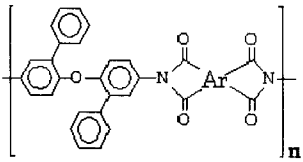
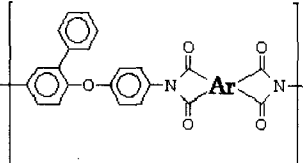
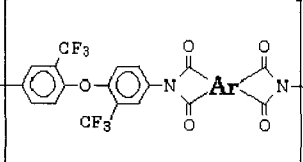
b Temperature at which decomposition initiate was recorded by TG at a heating rate of 10°Cmin⁻¹ in air.

c Temperature at which 10% weight loss was recorded by TG at a heating rate of 10°Cmin⁻¹ in N₂.

d T_g values of the corresponding ODA-based polyimides.

PI3 は PI1 同様、フェニル基の影響でアミド系溶媒に加熱すれば可溶であった。特に無水ピロメリット酸またはビフェニルテトラカルボン酸からのポリイミドは、室温においてもアミド系溶媒に溶解した。PI1、PI2、PI3 の比較を Table 4 に示す。NMP への溶解性を比較すると、PI1 < PI2 < PI3 となり、溶解性においても置換基の影響が観測された。

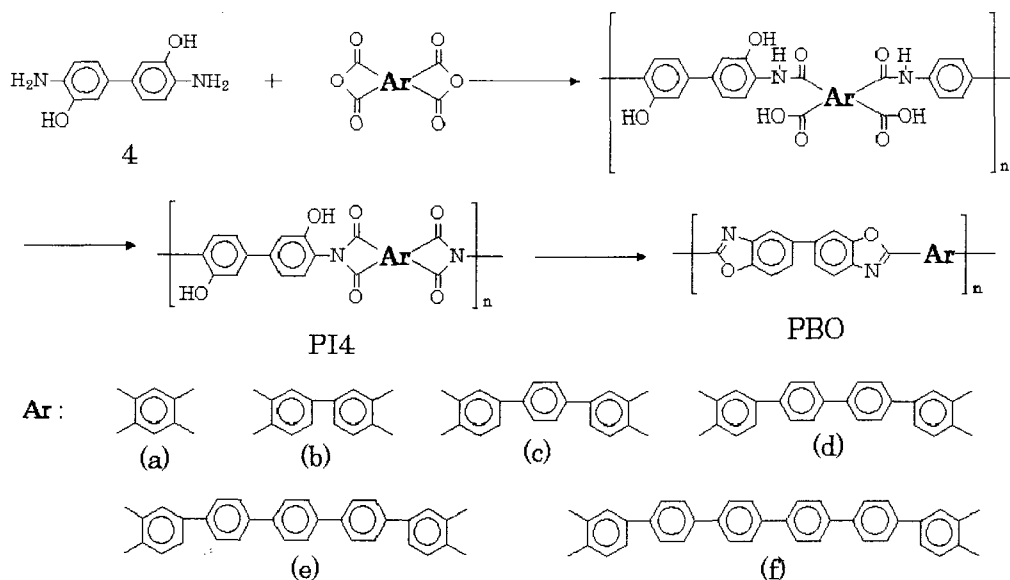
Table 4. Comparison of solubility of polyimides.

Polyimide	NMP	DMAc	DMF	<i>m</i> -cresol	Pyridine	THF	methanol	
 PI1	II a	++	++	++	++	--	--	
	II b	++	++	++	++	--	--	
	II d	++	+	+	+	--	--	
 PI2	IV a	+++	+++	+++	++	--	-	
	IV b	++	++	++	++	-	--	
	IV d	++	-	-	-	-	--	--
 PI3	VI a	+++	+++	+++	--	++	--	
	VI b	+++	+++	--	+++	--	--	--
	VI d	++	++	--	++	--	--	--

Solubility: +++, soluble; ++, soluble on heating; +, precipitation after cooling hot solution; -, partially soluble on heating; --, insoluble.

ヒドロキシアミノピフェニル4からの水酸基を有するポリイミドの合成とベンゾオキサゾールへの変換⁵⁾

市販の水酸基を有するジアミン4を1からのポリイミド同様、ポリアミド酸を経由する二段階法で合成した。ポリアミド酸の状態での測定した固有粘度は0.53-1.05dlg⁻¹であり、ポリイミドは強靱なフィルムとして得られた (Scheme 2)。



Scheme 2

Table 5 に PI4 の熱的性質を示す。全てのポリイミドにおいて、ガラス転移温度 (T_g) だけが観測され、10%重量減少温度 (T_{10}) が 457°C 以上であり、熱安定性の高い非晶質なポリイミドであることがわかった。 T_g の値は 336–360°C であり、ポリイミド PI1、PI2、PI3 よりも高く、側鎖に水酸基が水素結合し、ポリイミドがより凝集していることが示唆された。また、 T_g の値は酸無水物の影響をほとんど受けず、ポリイミド PI1、PI2、PI3 と対照的であった。

Table 5. Thermal behavior of aromatic polyimides PI4.

Polyimides	T_g^a /°C	T_{10}^b /°C	T_{10}^c /°C	Char yield ^d
PI4a	- ^e	486	496	44
PI4b	350	457	465	52
PI4c	351	493	495	54
PI4d	352	511	525	61
PI4e	336	529	542	68
PI4f	360	569	578	74

a Determined by DMA at a heating rate of 5°Cmin⁻¹.

b Temperature at which 10% weight loss was recorded by TG at a heating rate of 10°Cmin⁻¹ in air.

c Temperature at which 10% weight loss was recorded by TG at a heating rate of 10°Cmin⁻¹ in N₂.

d Char yield in nitrogen at 800°C by TG.

e None detected by DMA.

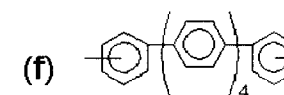
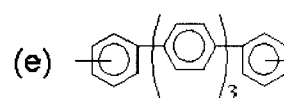
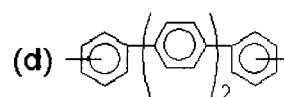
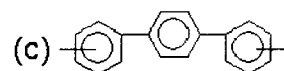
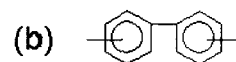
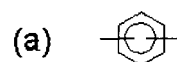
PI4 は PI1 同様、アミド系溶媒に加熱すれば可溶であり、水酸基の影響が溶解性に観測された。特に無水ピロメリット酸またはピフェニルテトラカルボン酸からのポリイミドは、室温においてもアミド系溶媒に溶解し、溶解性においても置換基の影響が観測された。PI1 同様、セクシフェニレン構造を有する剛直なポリイミドさえも、一度加熱したものを室温まで冷却すると、沈殿が析出したが、NMP に可溶であった。

イミド基の窒素原子が結合したフェニレン基の 2 位に水酸基を有するポリイミドは加熱すれば、脱炭酸を起こし、ポリベンゾオキサゾールへの変換されることが報告されている⁶⁾。本ポリイミドを減圧下、500°C で 1 h 加熱し、ポリベンゾオキサゾールへ変換した (Scheme 2)。ポリベンゾオキサゾールへ変換は、赤外吸収スペクトル (IR) により確認した。熱処理後の IR スペクトルでは、イミド基に起因する 1780cm⁻¹、1720cm⁻¹ の吸収は完全に消失し、オキサゾール基に起因する 1620cm⁻¹、1060 cm⁻¹ の吸収が観測され、ポリベンゾオキサゾール PBO へ変換されていることが確認された。

Table 6 に、PBO の熱的性質を示す。DSC 測定では全てのポリベンゾオキサゾールにおいて、ガラス転移温度 (T_g) を観測することはできなかった。10%重量減少温度 (T_{10}) が 549°C 以上であり、ポリイミドに比べはるかに高く、特にセクシフェニレン構造を有する PBOf は、窒素雰囲気下で T_{10} が 700°C と非常に高く、ポリイミドよりもはるかに熱安定性に優れていることが確認された。また、全ての PBO は 500°C 以下では弾性率の低下を示さず、ポリベンゾオキサゾールに変換することで非常に剛直な構造となっていることが確認された。しかしながら、有機溶媒には加熱しても不溶であった。

Table 6. Thermal behavior of aromatic polybenzoxazoles.

polybenzoxazoles	T _g ^a /°C	T ₁₀ ^b /°C	T ₁₀ ^c /°C	Char yield ^d
PBOa	- ^e	540	590	70
PBOb	- ^e	539	585	72
PBOc	- ^e	555	615	76
PBOd	- ^e	545	633	78
PBOe	- ^e	549	670	83
PBOf	- ^e	581	700	87



a Determined by DMA at a heating rate of 5°C min⁻¹.

b Temperature at which 10% weight loss was recorded by TG at a heating rate of 10°C min⁻¹ in air.

c Temperature at which 10% weight loss was recorded by TG at a heating rate of 10°C min⁻¹ in N₂.

d Char yield in nitrogen at 800°C by TG.

e None detected by DMA.

f Not obtained as a film.

【結論】

置換基（フェニル基、トリフルオロメチル基、水酸基）を有するジアミンと酸無水物からポリイミドを経由する二段階法でポリイミドを合成し、その性質を検討した。ポリイミドの側鎖に存在する置換基が、ポリイミドの性質に大きい影響を及ぼした。特に、有機溶媒への溶解性が向上し、セクシフェニレン構造を有する剛直なポリイミドさえも、加熱すればNMPなどのアミド系溶媒に可溶であった。水酸基を有するものは、500°Cで熱処理することにより、非常に熱安定性の高いポリベンゾオキサゾールに変換することができた。

- 1) Atsushi Morikawa, Taka-aki Furukawa, Yukari Moriyama, *Polymer Journal*, 37. 759-766 (2005).
- 2) Atsushi Morikawa, *Polymer Journal*, 32. 275-279 (2000).
- 3) Atsushi Morikawa, Yusuke Hosoya, *Polymer Journal*, 34. 544-549 (2005).
- 4) Atsushi Morikawa, Katsumich Ono, *Polymer Journal*, 32. 948-953 (2000).
- 5) Takahiro Okabe, Atsushi Morikawa, *High Performance Polymers*, 20. 53-66 (2008).
- 6) Gordon L. Tullos, Jason M. Powers, Stacy J. Jeskey, and Lon J. Mathias, *Macromolecules*, 32, 3598-3612 (1999).