

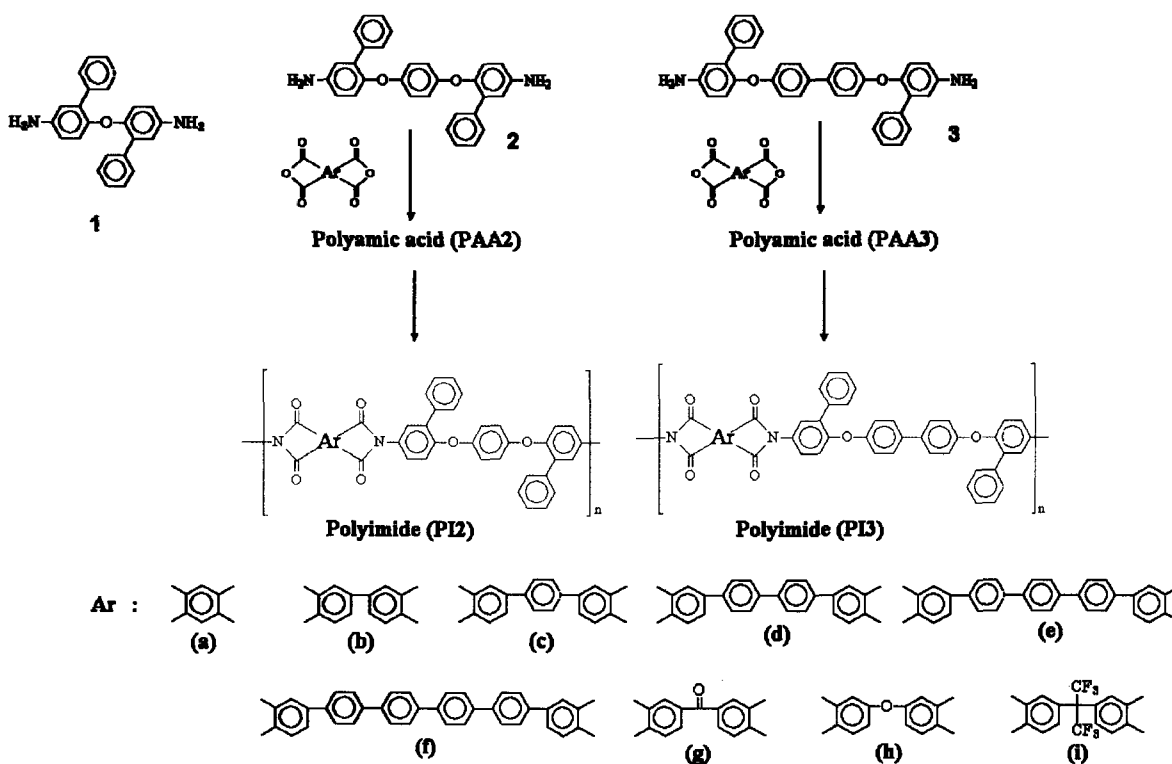
ビス(4-アミノ-2-フェニルフェノキシ)構造を有するジアミンからのポリイミドの合成とその性質

茨城大工 宮田文・西村淳 ○森川敦司

【緒言】我々は、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ジアミン、ビス(4-アミノ-2-ピフェニル)エーテル1からポリイミドを合成し、2, 2'位にフェニル基がポリイミドの性質に影響を及ぼすことを報告している[1-2]。そこで、本研究では、1と類似構造のジアミン1,4-ビス(4-アミノ-2-フェニルフェノキシ)ベンゼン2, 4,4'-ビス(4-アミノ-2-フェニルフェノキシ)ピフェニル3からポリイミドを合成し、その性質を検討した。

【実験】本研究で用いたジアミン2, 3は、1を合成するのに用いた4-フルオロ-3-フェニルニトロベンゼンから合成した。

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(下式)。NMP中で種々の芳香族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100℃-1時間, 200℃-1時間, 300℃-1時間, 熱処理してポリイミドフィルムを得た。



【結果と考察】ポリアミド酸 PAA2、PAA3 への合成結果をそれぞれ Table1、Table2 に示す。固有粘度の値が 0.5 以上のポリアミド酸が、ほぼ定量的な収率で得られた。これらのポリアミド酸から熱処理して強靱なポリイミドフィルムに変換することができた。

Table 1. Synthesis of polyamic acid PAA2.

Dianhydride	Polyamic acid	Yield%	$\eta_{inh}^d / dl g^{-1}$
a	PAA2a ^a	96	0.64
b	PAA2b ^a	97	0.72
c	PAA2c ^a	94	0.69
d	PAA2d ^a	98	0.80
e	PAA2e ^b	93	0.86
f	PAA2f ^c	94	0.91
g	PAA2g ^a	95	0.62
h	PAA2h ^a	95	0.58
i	PAA2i ^a	94	0.61

^a Polymerization was carried out with 2.50mmol each monomer in 10.0ml NMP at room temperature for 24h under nitrogen.

^b Polymerization was carried out with 1.80mmol each monomer in 12.0ml NMP at room temperature for 24h under nitrogen.

^c Polymerization was carried out with 1.50mmol each monomer in 15.0ml NMP at 30 °C for 48h under nitrogen.

^d Measured at 0.5gdl⁻¹ in NMP at 30 °C.

Table 2. Synthesis of polyamic acid PAA3.

Dianhydride	Polyamic acid	Yield%	$\eta_{inh}^d / dl g^{-1}$
a	PAA3a ^a	94	0.97
b	PAA3b ^a	98	0.65
c	PAA3c ^a	92	0.85
d	PAA3d ^a	93	0.68
e	PAA3e ^b	95	0.78
f	PAA3f ^c	96	0.87
g	PAA3g ^a	97	0.62
h	PAA3h ^a	96	0.72
i	PAA3i ^a	93	0.52

^a Polymerization was carried out with 1.40mmol each monomer in 8.0ml NMP at room temperature for 24h under nitrogen.

^b Polymerization was carried out with 1.35mmol each monomer in 9.0ml NMP at room temperature for 24h under nitrogen.

^c Polymerization was carried out with 0.80mmol each monomer in 8.0ml NMP at 30 °C for 48h under nitrogen.

^d Measured at 0.5gdl⁻¹ in NMP at 30 °C.

得られたポリイミドの熱的性質を調べるため、示唆走査熱量測定 (DSC)、動的粘弾性測定 (DMA)、及び熱重量分析 (TGA) を行った。ポリイミド **PI2**、**PI3** の DSC、DMA により求められたガラス転移温度 (T_g) および、TGA により求められた 10% 重量減少温度 (T_{10}) の値をそれぞれ、Table 3、Table 4 に示す。 T_g の値はポリイミド **PI2** では 220~254°C であり、ポリイミド **PI3** では 211~268°C であり、ポリイミド **PI3** の方が僅かに高かった。ポリイミド **PI3** さえも **1** から合成されたポリイミドの T_g 値よりも小さく、エーテル結合が増えたため、ポリイミド分子の屈曲性が増したことが示唆された。酸無水物 **b, c, d, e, f** からのポリイミドの T_g 値はほとんど等しく、 T_g 値はフェニレン基の長さには依存しなかった。ポリイミド **PI2** と **PI3** は同等の熱安定性を示した。

Table 3. Thermal behavior of aromatic polyimides PI2.

Polyimide	$T_g^a / ^\circ\text{C}$	$T_g^b / ^\circ\text{C}$	$T_{10}^c / ^\circ\text{C}$	$T_{10}^d / ^\circ\text{C}$
PI2a (PI1a)	253(309) ^e	267(282) ^f	575	620
PI2b (PI1b)	254(253) ^e	252(278) ^f	570	622
PI2c (PI1c)	234(260) ^e	246(280) ^f	573	618
PI2d (PI1d)	254(260) ^e	262(290) ^f	575	625
PI2e (PI1e)	248(263) ^e	243(284) ^f	578	628
PI2f (PI1f)	244(270) ^e	245(282) ^f	580	634
PI2g (PI1g)	223(257) ^e	236(262) ^f	560	623
PI2h (PI1h)	221(226) ^e	231(234) ^f	565	618
PI2i (PI1i)	244(262) ^e	255(272) ^f	540	608

^a Determined by DSC in nitrogen at a heating rate of 10 °C min⁻¹.

^b Determined by DMA(tanδ) at a heating rate of 5 °C min⁻¹.

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

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

^e T_g Values Determined by DSC in nitrogen at a heating rate of 10 °C min⁻¹ of PI1.

^f T_g Values of PI1 Determined by DMA(tanδ) at a heating rate of 5 °C min⁻¹ of PI1.

Table 5. Thermal behavior of aromatic polyimides PI3.

Polyimide	$T_g^a / ^\circ\text{C}$	$T_g^b / ^\circ\text{C}$	$T_{10}^c / ^\circ\text{C}$	$T_{10}^d / ^\circ\text{C}$
PI3a	258	272	574	622
PI3b	258	265	572	621
PI3c	271	274	575	620
PI3d	241	257	578	627
PI3e	250	248	580	630
PI3f	251	254	581	638
PI3g	239	247	563	628
PI3h	222	235	564	620
PI3i	246	260	541	611

^a Determined by DSC in nitrogen at a heating rate of 10 °C min⁻¹.

^b Determined by DMA(tanδ) at a heating rate of 5 °C min⁻¹.

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

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

ポリイミド **PI2** と **PI3** の溶解性をそれぞれ Table 5, Table 6 に示す。屈曲系の連結基を有する酸無水物 **g, h, i** から合成されたポリイミドは加熱することにより、ほとんどがアミド系溶媒や *m*-クレゾールに可溶であったが、共役構造の酸無水物 **b, c, d, e, h** からのポリイミドは **PI2** が加熱することにより有機溶媒に可溶であったが、ほとんどが加熱しても有機溶媒に不溶であり、**1** からのポリイミドほどの溶解性を示さなかった。

Table 3. Solubility of aromatic polyimides PI2.

Polyimide	NMP	DMAc	DMF	<i>m</i> -cresol	pyridine	THF	methanol
PI2a(PI1a)	-(++)	--(++)	--(++)	--(++)	--(++)	--(--)	--(--)
PI2b(PI1b)	++(++)	-(++)	--(++)	++(++)	--(++)	--(--)	--(--)
PI2c(PI1c)	++(++)	-(-)	-(-)	++(++)	--(++)	--(--)	--(--)
PI2d(PI1d)	++(++)	--(+)	--(+)	-(+)	--(--)	--(--)	--(--)
PI2e(PI1e)	+(++)	+(+)	-(+)	+(+)	--(--)	--(--)	--(--)
PI2f(PI1f)	-(-)	--(-)	--(-)	-(-)	--(--)	--(--)	--(--)
PI2g(PI1g)	++(++)	++(++)	++(++)	++(++)	++(++)	--(--)	--(--)
PI2h(PI1h)	++(++)	++(++)	++(++)	++(++)	++(++)	-(-)	--(--)
PI2i(PI1i)	++(++)	++(++)	++(++)	++(++)	++(++)	-(-)	--(--)

Solubility: +++, soluble at room temperature; ++, soluble on heating; +, precipitation after cooling hot solution; -, partially soluble on heating, --, insoluble. Abbreviation of solvent: NMP, *N*-methyl-2-pyrrolidone; DMAc, *N,N*,dimethylacetamide; DMF, *N,N*,dimethylformamide; THF; tetrahydrofuran.

Table 6. Solubility of aromatic polyimides PI3.

Polyimide	NMP	DMAc	DMF	<i>m</i> -cresol	pyridine	THF	methanol
PI3a	--	--	-	-	-	--	--
PI3b	-	-	-	-	--	--	--
PI3c	-	-	-	-	--	--	--
PI3d	-	-	-	--	--	--	--
PI3e	--	--	--	--	--	--	--
PI3f	--	--	--	--	--	--	--
PI3g	++	++	++	-	-	--	--
PI3h	++	++	++	++	-	--	--
PI3i	++	++	++	++	-	--	--

Solubility: +++, soluble at room temperature; ++, soluble on heating; +, precipitation after cooling hot solution; partially soluble on heating, --, insoluble. Abbreviation of solvent: NMP, *N*-methyl-2-pyrrolidone; DMAc, *N,N*,dimethylacetamide; DMF, *N,N*,dimethylformamide; THF; tetrahydrofuran; TMAH; tetramethylanmonium hydroxide.

【結論】本研究では、ビス-(4-アミノ-2-ピフェニル) エーテル **1** と類似構造のジアミン **1,4**-ビス (4-アミノ-2-フェニルフェノキシ) ベンゼン **2**, **4,4'**-ビス (4-アミノ-2-フェニルフェノキシ) ビフェニル **3** からポリイミドを合成し、その性質を検討した。屈曲性のエーテル結合が **1** からのポリイミドよりも多いため、ガラス転移温度は若干低くなった。また **2** からのポリイミドは **1** からのポリイミドと同等の溶解性を示したが、**3** からのポリイミドは屈曲系の連結基を有する酸無水物からのものだけがアミド系溶媒、*m*-クレゾールに加熱することにより溶解した。

【参考文献】

- [1] Morikawa, A., Furukawa, T., Moriyama, Y. *Polym. J.*, **37**: 759-766, (2005).
 [2] Morikawa, A, Furukawa T, Moriyama, *High. Perform. Polym.*, **18**: 593-602, Y. (2006).