

トリアジン環を有する可溶性芳香族ポリイミドの合成

岩手大学工学部 大石好行・工藤孝広・ヤン オラベッツ・森 邦夫

要旨 ジピリジルアミノ置換トリアジンジクロリド、芳香族テトラカルボン酸二無水物および*N*-シリル化芳香族ジアミンからポリイミド酸シリルエステルを合成し、この溶液を高温で溶液イミド化させる高温溶液法(ワンポット法)により、可溶性の芳香族ポリイミドを得た。ポリイミドはアミド系極性溶媒に可溶であり、淡黄色で透明なフィルムを作製することができた。ガラス転移温度は186~289°Cであり、熱分解温度は400~420°C付近であった。ワンポット法で合成したポリイミドは加熱イミド化法(二段階法)で合成したポリイミドより10~25°Cほど低いガラス転移温度を有していたが、高い溶解性を示した。

1. 緒言

種々の置換基の導入が容易で熱的に安定なトリアジン環を有する芳香族ポリイミドが、トリアジン含有芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物から合成されてきた¹⁾。しかし、トリアジン含有芳香族ジアミンの合成においては多段階反応を要し煩雑となる場合が多い。著者らは、トリアジン含有芳香族ポリイミドの簡便な合成法として、トリアジンジクロリドを用いる*in situ*シリル化法を提案した^{2,3)}。つまり、トリアジンジクロリド、芳香族ジアミン、芳香族テトラカルボン酸二無水物の共重合をシリル化剤の存在下で行うことによりポリ(グアナミン-アミド酸シリルエステル)を調整し、これを加熱イミド化させる二段階法によりトリアジン含有芳香族ポリイミドを合成した。

そこで本研究では、可溶性の芳香族ポリイミドを合成するために、かさ高いジピリジルアミノ基を有するトリアジンジクロリドと芳香族ジアミンおよび芳香族テトラカルボン酸二無水物との共重合を*in situ*シリル化法により行い、前駆体であるポリイミド酸シリルエステルを合成し、これを高温溶液イミド化によりポリイミドに転化し、その熱特性および溶解性を明らかにした。

2. 実験

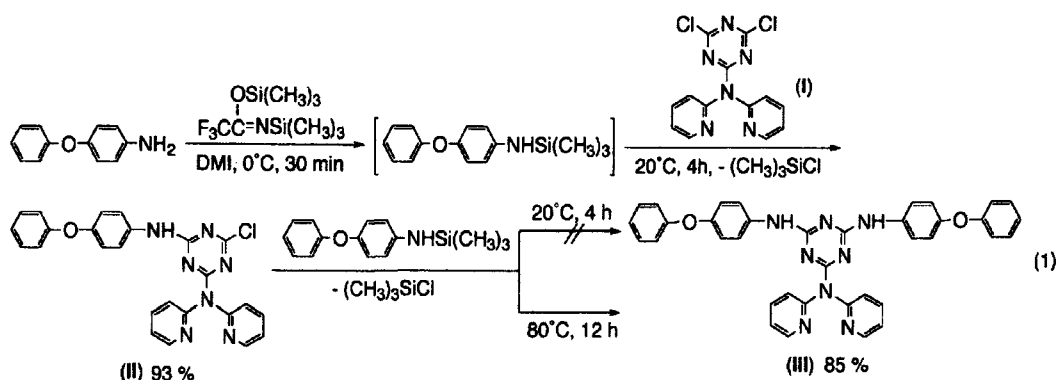
モデル反応 4-アミノジフェニルエーテル(2.5 mmol)、1,3-ジメチル-2-イミダゾリドン(DMI, 10 mL)、*N,O*-ビス(トリメチルシリル)トリフルオロ酢アミド(BSTFA, 1.3 mmol)の溶液を0°Cで30分、20°Cで15分攪拌した。この溶液に、2-ジピリジルアミノ-4-クロル-6-(4-フェノキシアニリノ)-1,3,5-トリアジン(II, 2.5 mmol)を加え、80°Cで12時間攪拌した。反応溶液を蒸留水に注ぎ生成物をろ別した。エタノールからの再結晶により2-ジピリジルアミノ-4,6-ビス(4-フェノキシアニリノ)-1,3,5-トリアジン(III)を85%の収率で得た。

ワンポット法によるポリイミドの合成 三口フラスコに、芳香族ジアミン(5.0 mmol)とDMI(10 mL)を入れ、窒素雰囲気下で0°Cに冷却した。そこに、BSTFA(5.0 mmol)を加え、0°Cで30分、20°Cで15分反応させた。その溶液に、6-ジピリジルアミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジクロリド(I)を(2.5 mmol)と芳香族テトラカルボン酸二無水物(2.5 mmol)を加え、20°Cで4時間、80°Cで24時間反応させた。さらに、200°Cで3時間加熱した。重合溶液をメタノールに投入し、ポリイミドを沈殿させた。ポリイミドをDMIに再溶解させ、溶液をガラス板上に流延させ100°Cで2時間、200°Cで1時間、300°Cで1時間乾燥し、ポリイミドフィルムを作製した。

3. 結果と考察

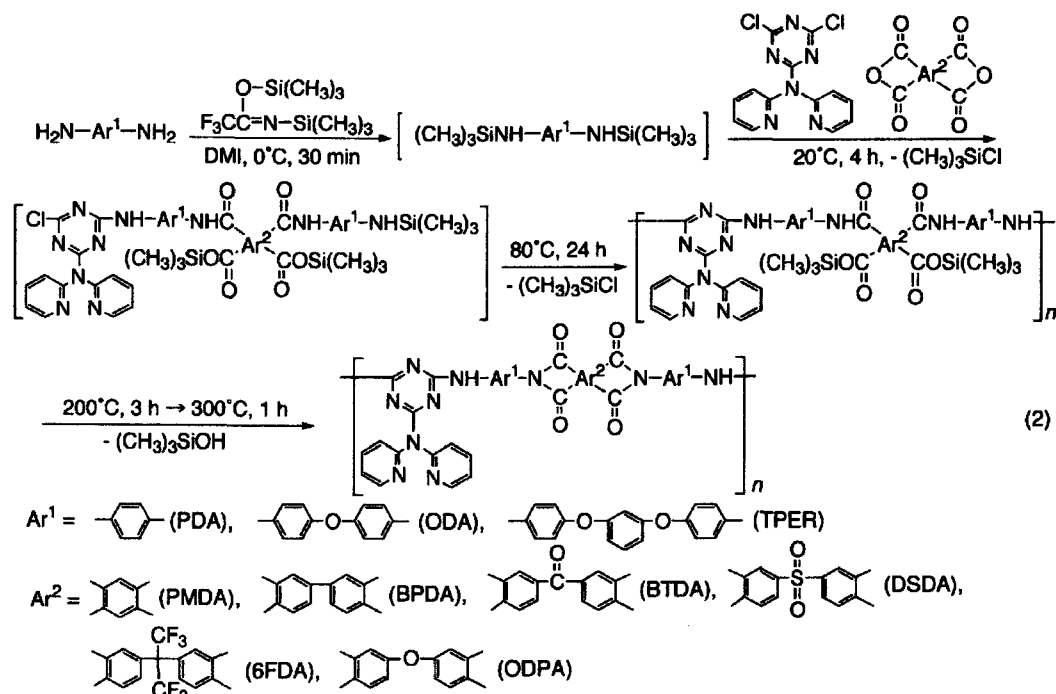
モデル反応 トリアジンジクロリドと*N*-シリル化芳香族ジアミンの反応性を明らかにするために、芳香族アミンとトリアジンジクロリドのモデル反応を検討した[式

(1)]. 芳香族アミンを *in situ* シリル化により *N*-シリル化アミンに誘導し、これと一置換トリアジンジクロリド (I) を 20°C で反応させたところ、高収率で二置換のトリアジンジクロリド (II) が得られ、三置換のトリアジン化合物 (III) は生成しなかった。さらに、二置換のトリアジンジクロリド (II) と *N*-シリル化芳香族アミンとの反応は、20°C では進行しなかったが、80°C では三置換のトリアジン化合物 (III) を高収率で得ることができた。このモデル反応より、一置換トリアジンジクロリド (I) と *N*-シリル化芳香族アミンの反応では、室温で二置換トリアジンジクロリド (II) が生成し、80°C 以上で三置換トリアジン化合物 (III) が生成することから、段階的が置換反応が起こっていることを確認した。



ポリイミドの合成 モデル反応の知見に基づいて、*N*-シリル化芳香族ジアミン、トリアジンジクロリド、芳香族テトラカルボン酸二無水物の共重合によるポリイミドの合成を検討した。トリアジンジクロリドと芳香族ジアミンとの重縮合においては、強酸の塩化水素が脱離することになる。芳香族ジアミンの代わりに *N*-シリル化芳香族ジアミンを用いると、塩化水素の代わりに中性で揮発性のトリメチルシリルクロリドが脱離するため、生成ポリマーの純度が高いという利点がある⁴⁾。しかし、*N*-シリル化芳香族ジアミンは加水分解を受けやすく取り扱いが簡便ではない。そこで、*N*-シリル化芳香族ジアミンを単離しないように反応系中でシリル化を行う *in situ* シリル化法⁵⁾を採用した[式(2)]。まず、芳香族ジアミンにシリルアミド系シリル化剤である BSTFA を加えて、*in situ* でシリル化反応を行うと、揮発性で不活性なトリフルオロアセトアミド (bp 162°C) を副生しながら、*N*-シリル化芳香族ジアミンを生成する。次に、トリアジンジクロリドと芳香族テトラカルボン酸二無水物を同時に加えて 20°C で反応させた。一置換トリアジンジクロリドは室温では一つ目の置換反応を受けることから、二置換トリアジンジクロリドを生成して反応が停止して、*N*-シリル化アミノ基とクロロトリアジン部位を末端にもつ四量体の中間体が生成すると考えられる。その後、この中間体が 80°C で重縮合して、交互性の高い共重合体、つまりポリアミド酸シリルエステルの透明で粘りような溶液が得られた。

ポリアミド酸シリルエステルからポリイミドへの転化は、高温溶液イミド化法(ワンポット法)により行った。ポリアミド酸シリルエステルの重合溶液をそのまま 200°C で 3 時間加熱した。ポリイミドの合成結果を表 1 に示した。可溶性のポリイミドの場合は、透明で粘りようなポリイミドの溶液が得られた。この溶液をガラス板に流延し段階的に加熱し最終的に 300°C で 1 時間乾燥して黄色で透明なポリイミドフィルムを作製することができた。このポリイミドの対数粘度は 0.4~0.7 dL/g であった。酸二無水物に PMDA を用いた場合は、すべて不溶性のポリイミドであった。また、ジアミンにパラフェニレンジアミン(PDA)を用いた場合は、BPDA, BTDA, OPDA の酸二無水物の組み合わせにおいて不溶性のポリイミドが得られた。このようにジアミンと酸二無水物の組み合わせによりポリイミド分子が比較的剛直になるほど不溶性になることがわかる。



ポリイミドの性質 ポリイミドフィルムは、*N*-メチルピロリドン(NMP)、DMIなどの極性溶媒に可溶であり、これらの溶媒からキャストフィルムを再び作製することが可能であった。ポリイミドフィルムの熱特性を表2に示した。ポリイミドフィルムのガラス転移温度は、酸二無水物成分よりもジアミン成分の構造に依存していた。すなわち、PDA, ODA, TPERからのポリイミドのガラス転移温度は、それぞれ261~289°C, 222~234°C, 186~211°Cであり、ジアミン成分の剛直さに依存していた。ポリイミドの繰り返し単位中に2分子の芳香族ジアミン構造が存在しているため、ガラス転移温度は芳香族ジアミンの構造に強く支配されていると考えられる。また、ポリイミドの10%重量減少温度は、酸二無水物成分やジアミン成分の構造に関係なく、空气中で405~420°C, 窒素中で405~435°Cであった。通常の芳香族イミドに比べると低い値となっているが、ポリイミド分子中のグアナミン構造の熱安定性が低いためである。

次に、6FDAからの可溶性ポリイミ

Table 1. Synthesis of polyimides by one-pot method^{a)}

dianhydride	diamine	η_{inh}^b (dL/g)	remark ^{c)}
PMDA	PDA	-	P
	ODA	-	P
	TPER	-	P
BPDA	PDA	-	P
	ODA	0.69	H
	TPER	0.69	H
BTDA	PDA	-	P
	ODA	0.54	H
	TPER	-	P
DSDA	PDA	0.51	H
	ODA	0.43	H
	TPER	0.53	H
6FDA	PDA	0.50 (0.56)	H
	ODA	0.48 (0.61)	H
	TPER	0.54 (0.55)	H
OPDA	PDA	-	P
	ODA	0.65	H
	TPER	0.58	H

a) Polymerization was carried out with diamine (5.0 mmol), triazinedichloride (2.5 mmol), tetracarboxylic dianhydride (2.5 mmol), and BSTFA (5.0 mmol) in DMI (10 mL) at 20°C for 4 h, 80°C for 24 h, and 200°C for 3 h in a stream of nitrogen.

b) Measured at a concentration of 0.5 g/dL in DMI at 30°C. The values in parentheses were those of polyimides obtained by two-step method.

c) H, homogeneous polymer solution; P, polymer precipitation.

ドを加熱イミド化法(二段階法)によって合成し、ワンポット法から得られたポリイミドと比較した。ワンポット法と同様な手順でポリアミド酸シリルエステルの溶液を調製し、これをガラス板上に流延して、100℃で2時間、200℃で1時間、300℃で1時間加熱イミド化させて黄色透明で柔軟なポリイミドフィルムを作製した。ポリイミドの対数粘度は0.55~0.61 dL/gであり、ワンポット法と同程度であった(表1)。また、ガラス転移温度を比較してみると、二段階法で合成したポリイミドの方が10~25℃ほど高い値を示した(表2)。ポリアミド酸シリルエステルの加熱イミド化過程では、分子鎖のパッキング性が高まり部分的な秩序構造が形成されたためであると考えられる。この秩序構造がポリイミドの溶解性に影響を及ぼすと考えられるため、ポリイミドの溶解性を検討した。二段階法で合成したポリイミドは、NMPやDMIに可溶であったが、ワンポット法で合成したポリイミドでは、NMPやDMIのほかに γ -ブチロラクトン、*m*-クレゾール、ピリジンにも可溶となり、溶解性に優れていた。

Table 2. Thermal properties of soluble polyimides obtained by one-pot method

dianhydride	diamine	T_g^a (°C)			T_d^b	
		DSC	TMA	DMA	in air	in N ₂
BPDA	ODA	231	248	240	400	410
	TPER	211	216	222	410	420
BTDA	ODA	223	256	249	405	410
DSDA	PDA	261	-	-	415	420
	ODA	222	243	-	400	405
	TPER	186	221	207	405	420
6FDA	PDA	289 (296)	307 (302)	308 (305)	410	425
	ODA	225 (234)	256 (263)	244 (263)	410	425
	TPER	194 (220)	211 (224)	193 (221)	420	435
OPDA	ODA	234	243	252	415	425
	TPER	209	214	207	420	435

a) Determined by DSC, TMA, and DMA at a heating rate of 20°C/min, 10°C/min, and 2°C/min in nitrogen, respectively. The values in parentheses were those of polyimides obtained by two-step method.

b) Temperature at which 10% weight loss recorded by TG at a heating rate of 10°C/min.

4. 結論

ジピリジルアミノ置換トリアジンジクロリド、芳香族ジアミン、芳香族テトラカルボン酸二無水物から高温溶液イミド化(ワンポット法)により、かさ高いジピリジルアミノトリアジン骨格を有する可溶性の芳香族ポリイミドを合成した。このポリイミドは186~289℃のガラス転移温度を有し、アミド系極性溶媒に可溶であった。また、加熱イミド化(二段階法)により得られたポリイミドと比較すると、ワンポット法で得られたポリイミドの方が低いガラス転移温度を有していたが、良好な溶解性を示した。

5. 参考文献

- 1) 大石好行, 最新ポリイミド, エヌ・ティー・エス, pp. 436-452 (2002).
- 2) 大石好行, 工藤孝広, 森 邦夫, 高分子学会予稿集, **51**, 257 (2002).
- 3) 大石好行, 工藤孝広, ヤン オラベッツ, 森 邦夫, 高分子学会予稿集, **51**, 1682 (2002).
- 4) 大石好行, 工藤伸宏, 平原英俊, 森 邦夫, 高分子学会予稿集, **47**, 240 (1998).
- 5) Y. Oishi, K. Ogasawara, H. Hirahara, K. Mori, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **14**, 37 (2001).