

ワンポット合成法によるトリアジン環含有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 トリアジンジクロリドと芳香族ジアミンから合成したトリアジン含有ジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物の重合(ジアミン法)と、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芳香族ジアミンの共重合(ワンポット法)からポリアミド酸を合成した。どちらの合成方法においても、キャストフィルムを作製し最終的に 300℃で加熱処理を行うことで黄色透明のポリイミドフィルムを得ることができた。¹H NMR スペクトルの比較から、前者は定序性の構造、後者はランダム構造を有するポリマーであった。熱特性の比較から、両者は熱分解温度においてはほぼ同等の値を示したが、ガラス転移温度においては前者が幾分高い値を示した。

緒言 芳香族ポリイミドは優れた耐熱性、機械特性、電気絶縁特性からエレクトロニクスやオプトエレクトロニクス産業において様々に利用されている。近年このような産業において、より高性能で様々な機能を有するポリイミドへの要求が高まっており、実際、フッ素原子団やかさ高い置換基を導入し加工性を向上させたものや光機能性基、プロトン伝導性基を導入した機能性ポリイミドが数多く合成されている¹⁻³⁾。しかし、これら機能性モノマーの分子設計・合成をその都度行うため、機能性ポリイミドを合成するための体系的で一般性のある合成方法が必要となる。

そこで我々は、芳香族ポリイミドに機能性基を導入する方法としてトリアジン誘導体に着目した。トリアジン誘導体は塩化シアヌルとアミノ基やヒドロキシル基を有する機能性化合物から容易に得られ、塩化シアヌルの塩素原子を一つ置換したトリアジンジクロリドや、さらにジアミンと反応させたトリアジン含有ジアミンを得ることが可能である^{4,5)}。そのため、これらトリアジン誘導体をポリイミド主鎖に導入することで機能性基を持つポリイミドの合成方法を体系化できると考えた。

本研究では、トリアジンジクロリドおよびトリアジン含有ジアミンから機能性基を有する芳香族ポリイミドの合成方法を確立すること目的としている。以前の報告において、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の共重合(ワンポット法)からワンポットで簡便にトリアジン含有芳香族ポリイミドを合成することができることを見出した⁶⁾。今回は、トリアジン含有ジアミンから得られるポリイミドの特性を評価し、ワンポット法によって得られるポリイミドとの比較を行ったので報告する。

実験

トリアジン含有ジアミンの合成 塩化シアヌルとジフェニルアミンをトリエチルアミン存在下に THF 中、窒素雰囲気下氷浴上で 0~5℃で反応させ、さらに室温で 8 h 反応させた。反応終了後、THF をエバポレーターにより除去し黄色固体を得た。これをトルエンに溶解させ蒸留水で水層が中性になるまで水洗した。その後、エバポレーターによりトルエンを留去し、6-ビフェニルアミノ-*s*-トリアジン-2,4-ジクロリド $\mathbf{1}$ の粗生成物を得た。これをトルエン/ヘキサンの混合溶媒により再結晶をした後、昇華装置を用いて精製を行った。得られた化合物 $\mathbf{1}$ と大過剰の芳香族ジアミンを炭酸ナトリウムの存在下、1,4-ジオキサン中還流温度で 24 h 反応させた。反応終了後、反応溶液を蒸留水に投入し沈殿を得た。これをろ過により回収し再結晶を二回行うことでトリアジン含有ジアミン $\mathbf{2}$ と $\mathbf{3}$ を得た。

トリアジン含有ジアミンからの芳香族ポリイミドの合成(ジアミン法) 三口フラスコに、トリアジン含有ジアミン $\mathbf{2}$ または $\mathbf{3}$ (2.5 mmol)と1,3-ジメチル-2-イミダゾリドン(DMI, 10 mL)を入れ、窒素雰囲気下で完全に溶解させた。そこに、*N,O*-ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド(BSTFA, 2.6 mmol)を加え 30 min 反応させた。その溶液に、芳香族テトラカルボン酸二無水物(2.5 mmol)を加え室温で 6 h 反応させた。反応終了後、反応溶液をガラス板上に流延させ 100℃で 2 h、200℃で 1 h、300℃で 1 h 減圧加熱し、ポリイミド

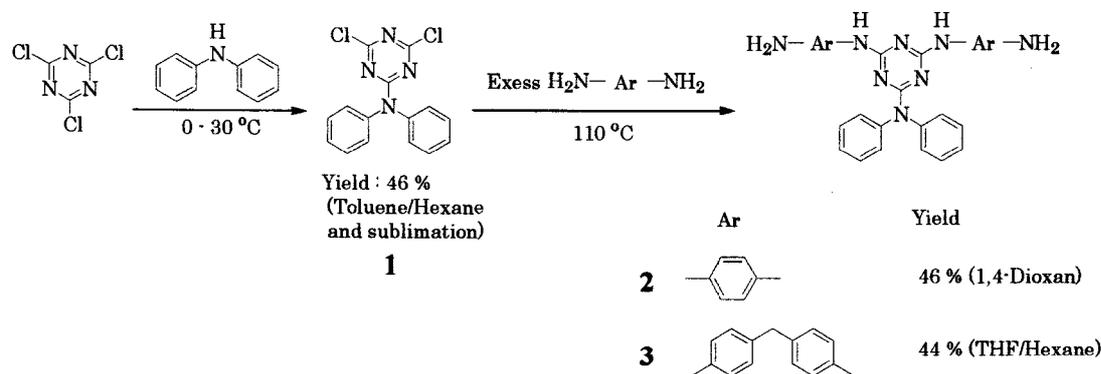
フィルムを作製した。

トリアジンジクロリドからの芳香族ポリイミドの合成(ワンポット法) 三口フラスコに芳香族ジアミン(5.0 mmol)とDMI(10 mL)を入れ、窒素雰囲気下で完全に溶解させた。そこに、BSTFA(5.1 mmol)を加え、室温で30 min 反応させた。その溶液に、芳香族テトラカルボン酸二無水物(2.5 mmol)を加え室温で1 h 反応させた後、6-ビフェニルアミノ-*s*-トリアジン-2,4-ジクロリド1(2.5 mmol)を加え80°Cで24 h 反応させた。反応終了後、反応溶液をガラス板上に流延させ100°Cで2 h、200°Cで1 h、300°Cで1 h 減圧加熱し、ポリイミドフィルムを作製した。

結果と考察

モノマー合成

塩化シアヌルと芳香族アミンの反応は段階的に起こり、0~5°Cで一置換体のトリアジンジクロリド、20~40°Cで二置換体のトリアジンジクロリド、70°C以上で三置換体のトリアジン誘導体が得られることが報告されている。本研究においてもその反応温度に基づいて、段階的にトリアジン含有ジアミンの合成の検討を行った(スキーム1)。



Scheme 1 Preparation of Aromatic Diamines containing *s*-triazine ring

塩化シアヌルとビフェニルアミンは0~5°Cでは反応が完結しなかったため、さらに30°Cで8 h 反応させることで反応を完結させた。精製はトルエンとヘキサンから再結晶を二回行い、さらに昇華を行うことで46%の収率でトリアジンジクロリドを得ることができた。続いて、大過剰の

-フェニレンジアミンまたは4,4'-ジアミノジフェニルメタンを110°Cで24 h 反応させることでトリアジン含有ジアミンの合成を行った。精製はスキーム1に示した溶媒から再結晶を行った。その結果、各々46%、44%の収率でトリアジン含有ジアミンを得ることができた。いずれの化合物においても、¹H NMR, ¹³C NMR, FT-IR により構造を確認し、元素分析の結果も計算値とよい一致を示した。

ポリマー合成

ジアミン法とワンポット法からのポリイミド合成において、本研究では *in situ* シリル化法を採用した(スキーム2)。 *in situ* シリル化法は、①系中の微量な水分と反応し副反応を防ぐ、②*N*-シリル化ジアミンを発生させ反応性が向上する、③得られる前駆体ポリマーがポリ(アミド酸シリルエステル) (PASE)となり貯蔵安定性が向上するという利点がある。重合結果を表1に示した。ジアミン法によって得られたポリイミド(PGI)は0.46~0.99 dL/gの対数粘度をもち、重量平均分子量で24000~69000の分子量をもつポリマーであることがわかった。また、ワンポット法によって得られたポリイミドは0.48~0.58 dL/gの対数粘度をもち、重量平均分子量で40000~56000程度の分子量をもつポリマーであることがわかった。テトラカルボン酸二無水物に6FDAを用いた場合、対数粘度や分子量に大差がないため、重合法による差はほとんどないと考えられる。

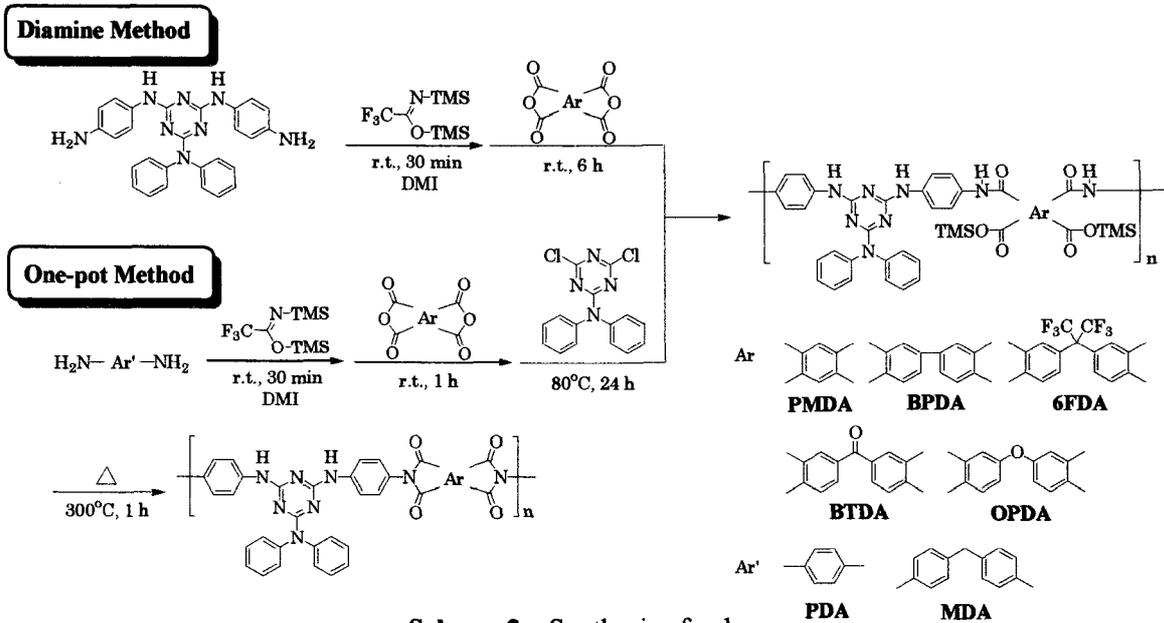


Table 1. Synthesis of polymers

Ar / Ar'	Method	η_{inh} (dL/g)		$M_n \times 10^{-4}^c$	$M_w \times 10^{-4}^c$	M_w/M_n^c
		PGASE ^a	PGI ^b			
PMDA / PDA	Diamine	0.92	-	-	-	-
BPDA / PDA		0.66	0.79	1.5	4.8	3.0
OPDA / PDA		0.69	0.69	1.6	3.6	2.6
BTDA / PDA		1.23	0.57	1.0	2.4	2.4
6FDA / PDA		0.46	0.46	1.8	3.6	1.9
6FDA / MDA	One-pot	0.63	0.99	2.9	6.9	2.4
6FDA / PDA		0.44	0.48	2.0	4.0	2.0
6FDA / MDA		0.41	0.58	2.8	5.6	2.0

^a Measured at a concentration of 0.5 g/dL of PASE in DMI at 30°C.

^b Measured at a concentration of 0.5 g/dL of PGI in DMI at 30°C.

^c Determined by GPC on the basis of polystyrene calibration in NMP.

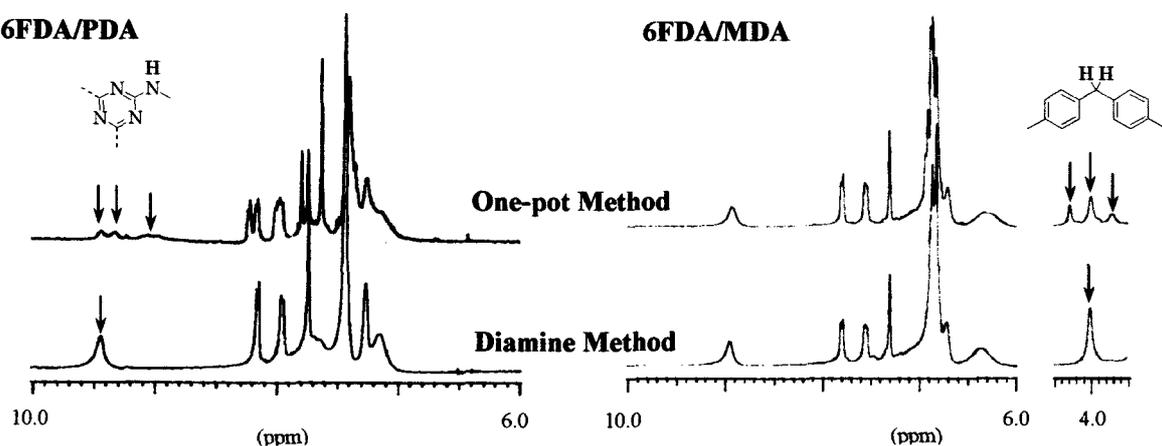


Figure 1 ^1H NMR of polymers obtained by diamine and one-pot method in $\text{DMSO-}d_6$

続いて、 ^1H NMRを用いて得られたポリマーの構造について検討を行った。図1に $\text{DMSO-}d_6$ 中で測定し

たポリイミドの ^1H NMR スペクトルを示した。6FDA/PDA のポリイミドにおいては *s*-トリアジン環に隣接するアミノプロトンのピークが、また 6FDA/MDA のポリイミドではメチレンプロトンのピークがワンポット法によって得られたポリマーの場合に分裂していることがわかった。ワンポット法によって得られたポリイミドはモノマーの配列がランダムであることを示唆している。

表2には得られたポリイミドの諸特性を示している。ジアミン法によって得られたポリイミドは 246~352°C のガラス転移温度を持ち、495~545°C の熱分解温度を持つ耐熱性の良好なポリマーであることがわかった。また、ワンポット法によって得られたポリイミドはジアミン法によって得られたポリイミドと比較するとガラス転移温度が 5~18°C 低いことがわかった。これは、ワンポット法によって得られたポリイミドはランダム構造であるため分子間のパッキング性が低下しているためと考えられる。

さらに溶解性を検討した結果、すべてのポリマーが NMP に溶解し、芳香族テトラカルボン酸二無水物に 6FDA や OPDA を使用した場合にはピリジン、*m*-クレゾール、 γ -ブチロラクトンにも溶解することがわかった。

Table 2. Properties of Polymers

Ar / Ar'	Method	T _g ^{a)}	T _d ^{b)}		Solubility ^{c)}					
		(°C)	Air	N ₂	Solvent					
		DSC			DMAc	DMI	NMP	Py.	<i>m</i> -Cre.	b.l.
PMDA / PDA		352	545	540	+-	+-	++	-	-	-
BPDA / PDA		290	525	505	+-	+	+	+	-	-
OPDA / PDA	Diamine	282	520	505	++	++	+	+	++	+
BTDA / PDA		274	500	495	++	+	++	+-	+	-
6FDA / PDA		298	515	510	++	++	++	++	+	++
6FDA / MDA		246	510	500	++	++	++	++	+	++
6FDA/PDA	One-pot	280	505	500	++	++	++	++	++	++
6FDA/MDA		241	495	510	++	++	++	++	+	++

a) T_g was obtained by DSC under nitrogen atmosphere at a heating rate of 20°C/min.

b) 10% weight loss temperature by TG measurement at a heating rate of 10°C/min.

c) Solubility: ++, soluble at room temperature; +, soluble on heating; +-, partially soluble on heating; -, insoluble.

Py., pyridine; *m*-Cre., *m*-cresol; b.l., γ -butyrolactone.

結言 トリアジン含有ジアミンを合成し、芳香族テトラカルボン酸二無水物との重合から *in situ* シリル化法によりトリアジン含有芳香族ポリイミドを合成することができた(ジアミン法)。また、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から簡便にポリイミドを合成することができた(ワンポット法)。得られたポリマーは 250~350°C 程度のガラス転移温度をもち、アミド系の極性溶媒に可溶性ポリマーであった。ジアミン法によって得られたポリイミドは定序性の構造であったが、ワンポット法によって得られたポリイミドはランダム構造であり、この構造の違いに起因してワンポット法で得られたポリイミドのガラス転移温度が幾分低下した。

参考文献

- 1) K. Xie, S. Y. Yang, *et al.*, *Polymer*, **42**, 7267 (2001).
- 2) D. Ayala, J.G. de la Campa, *et al.*, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **37**, 805 (1999).
- 3) K. H. Kim, F. W. Harris, *et al.*, *Macromolecules*, **34**, 8925 (2001).
- 4) 大石好行, *高分子*, **48**, 274 (1999).
- 5) J. Karliner, R. Seltzer, *J. Heterocyclic Chem.*, **8**, 629 (1971).
- 6) 大石好行, 工藤孝広, ヤンオラベツツ, 森 邦夫, *ポリイミド最近の進歩* **2003**, 81 - 84 (2003)