

パーフルオロアルケニル基を有する芳香族ポリイミドの合成と性質

岩手大学工学部 吉田直子・大石好行*・オラベッツ ヤン・森 邦夫

Tel/Fax: 019-621-6930 E-mail: yoshiyu@iwate-u.ac.jp

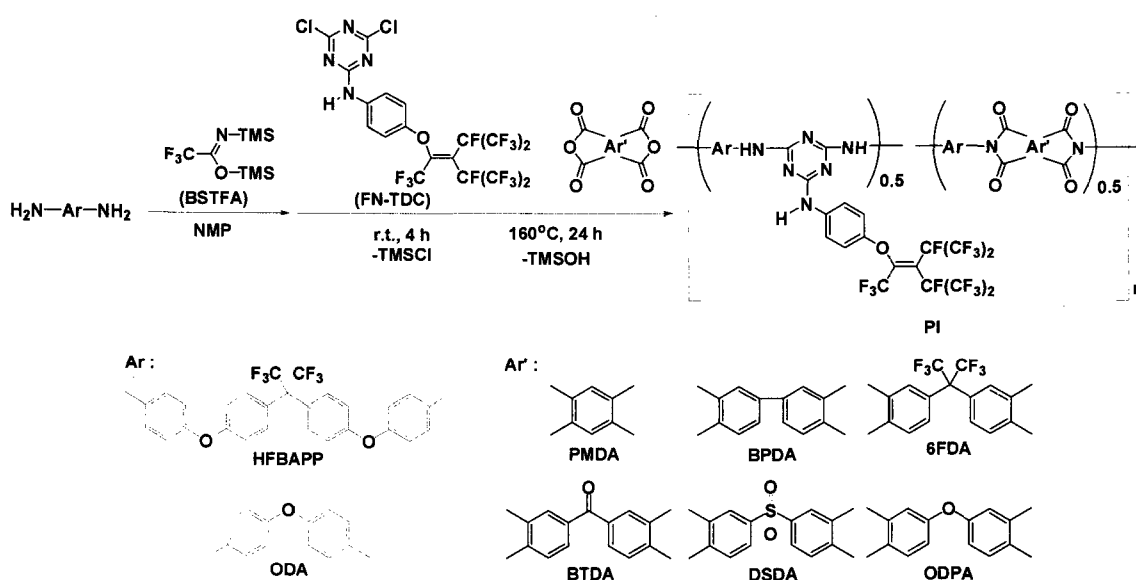
<要旨>

パーフルオロアルケニル基を有するトリアジンジクロリド, *N*-シリル化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を 160°Cで行うことにより, 側鎖にパーフルオロアルケニル基を有する芳香族ポリイミドを簡便に合成することができた。得られたポリイミドのガラス転移温度は 218~255°C, 水に対する接触角は 101~104° であり, 耐熱性と撥水性を兼ね備えていた。

1. 緒言

ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) に代表されるフッ素系樹脂は, 耐熱性, 撥水撥油性, 低摩擦性および耐薬品性などの優れた特性を有しており, 高性能および機能性高分子素材として幅広い分野で使用されている¹⁾。しかし, PTFE は有機溶媒に不溶でかつ高い融点および熔融粘度をもつため成形加工性に劣っており, また磨耗しやすく機械特性にも劣っていることが問題である²⁾。そこで, 優れた耐熱性, 機械特性, 耐薬品性および成形加工性を有する芳香族ポリイミドに表面特性に優れたフッ素置換基を導入することによって, 耐熱性, 撥水性および成形加工性を兼ね備えたフッ素系芳香族ポリイミドを開発することができる。

本研究では, フッ素含有量の高いパーフルオロアルケニル基を有するトリアジンジクロリド (FN-TDC), 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により含フッ素芳香族ポリイミドを合成し, その特性を検討した³⁾。



Scheme 1. Synthesis of polyimides

2. 実験

2-1. モノマー (FN-TDC) の合成

塩化シアヌル (50 mmol) をテトラヒドロフラン (THF, 100 mL) に溶解させ、この溶液に 0~5°C で *p*-パーフルオロネニルオキシアニリン (50 mmol) の THF 溶液 (100 mL) を温度が上昇しないように滴下し、そのまま 0~5°C で 2 時間反応させた。その後、炭酸ナトリウム水溶液 (25 mmol, 100 mL) を滴下し 0~5°C で 2 時間攪拌した。得られた生成物をトルエン/ヘキサンの混合溶媒により再結晶したのち昇華精製し、6-(*p*-パーフルオロネニルオキシアニリノ)-1,3,5-トリアジン-2,4-ジクロリド (FN-TDC) を 51% の収率で得た。融点は 184~185°C であった。

2-2. ポリイミド (PI) の合成

芳香族ジアミン (5.0 mmol) と *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, 10.0 mmol) を *N*-メチル-2-ピロリドン (NMP, 12.5 mL) 中、0°C で 30 分、室温で 30 分反応させた。その溶液に芳香族テトラカルボン酸二無水物 (2.5 mmol) と FN-TDC (2.5 mmol) を加え、室温で 4 時間、160 °C で 24 時間重合させた。この重合溶液をガラス板上にキャストし、段階的に 300°C まで加熱することにより茶色で透明なポリイミド (PI) フィルムを作製した。PI の化学構造は FT-IR と元素分析により確認した。

3. 結果と考察

ポリマーの側鎖に容易に機能団を導入できる機能性モノマーとしてトリアジンジクロリドが有用である。しかし、トリアジンジクロリドと芳香族ジアミンの重縮合からは塩化水素が脱離し、その塩素イオンが重合系内に残存するという問題がある。

そこで、本研究では *in situ* シリル化法を採用した⁴⁾。ジアミンを *in situ* シリル化によってシリル化ジアミンへ誘導し、トリアジンジクロリドと重縮合することで脱離成分が中性で揮発性のシリルクロリドとなり、容易に重合系から除去可能となる。つまり、芳香族ジアミンを BSTFA で *N*-シリル化した後に、含フッ素トリアジンジクロリド (FN-TDC, 50 mol%) と芳香族テトラカルボン酸二無水物 (50 mol%) を NMP 中 160°C で重合させると、トリメチルシリルクロリドとトリメチルシラノールの脱離により容易にポリイミドを得ることができた (Scheme 1)。得られたポリイミドの対数粘度は 0.60~1.08 dL/g、数平均分子量 (M_n) は 69000~106000、分子量分布 (M_w/M_n) は 2.0~2.6 であった (Table 1)。また、重合中にイミド化が進行しており、前駆体のポリ

Table 1. Synthesis of polyimides

| -Ar- | -Ar'- | $\eta_{inh}^{1)}$ (dL/g) | $M_n^{2)}$ $\times 10^{-4}$ | $M_w/M_n^{2)}$ |
|--------|-------|-----------------------------|--------------------------------|----------------|
| HFBAPP | PMDA | -3) | -3) | -3) |
| | BPDA | 0.60 | 7.7 | 2.1 |
| | 6FDA | 0.65 | 8.3 | 2.6 |
| | BTDA | 1.08 | - | - |
| | DSDA | 0.68 | 6.9 | 2.1 |
| | ODPA | 0.70 | 10.6 | 2.0 |
| ODA | 6FDA | 0.65 | 9.4 | 2.0 |
| | ODPA | 0.63 | 10.1 | 2.1 |

1) Measured at a concentration of 0.5 g/dL in NMP at 30°C.

2) Determined by GPC on the basis of polystyrene calibration in NMP.

3) Insoluble in organic solvents.

アミド酸シリルエステルはポリイミド (PI) へ転化していた。

PI は NMP, *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF), 1,3-ジメチル-2-イミダゾリドンなどのアミド系溶媒, THF およびクロロホルムなどの有機溶媒に高い溶解性を示した (Table 2)。この PI のキャストフィルムを 300°C で熱処理を行うと溶解性は低下した。これは、熱処理によってポリマー鎖の凝集性が増すためと考えられる。

300°C で熱処理した PI フィルムのガラス転移温度 (T_g) は 218~255°C, 10% 重量減少温度は窒素中で 420~435°C であった (Table 3)。ポリイミドの T_g は、テトラカルボン酸二無水物の構造よりもジアミンの構造に依存しており、ジアミンを HFBAPP からより剛直な ODA にかえると T_g が 25~28°C 上昇した。また、ホモポリマーであるポリグアナミンとポリイミドの T_g はそれぞれ 198°C と 259°C であり、得られた PI の値はそのほぼ中間の値 (227°C) であったことから、ランダム共重合体であると考えられる。

PI フィルムの引張強度は 71~97 MPa, 破断伸びは 3~14%, 引張弾性率は 3.5~4.9 GPa であり, PTFE よりも硬くて強いポリマーであった (Table 4)。

また, PI フィルムの水に対する接触角は 101~104° であり, 撥水性を有するポリマーであった (Table 4)。ホモポリイミドフィルムの水に対する接触角は 90° であったことから, 得られた PI フィルムの撥水性はフッ素含有量の高いパーフルオロアルケニル基に由来していると考えられる。

Table 2. Solubility of polyimides

| PI | -Ar'- | Solvent | | | |
|----|-------|---------|-----|-----|-------------------|
| | | DMF | NMP | THF | CHCl ₃ |
| A | PMDA | ± | + | ± | ± |
| | BPDA | ++ | ++ | ++ | + |
| | 6FDA | ++ | ++ | ++ | ++ |
| | BTDA | ± | ++ | ± | ± |
| | DSDA | ++ | ++ | ++ | ++ |
| | ODPA | ++ | ++ | ++ | ++ |
| H | PMDA | - | - | - | - |
| | BPDA | - | ± | - | - |
| | 6FDA | - | + | - | - |
| | BTDA | + | + | - | - |
| | DSDA | - | + | - | - |
| | ODPA | ± | ± | - | - |

A: As polymerized. H: Heated at 300°C for 1 h.
 ++: Soluble at r.t., +: Soluble after heating,
 ±: Partially soluble or swelling, -: Insoluble.

Table 3. Thermal properties of polyimides

| -Ar- | -Ar'- | T_g (°C) ¹⁾ | $T_{d10}^{(2)}$ (°C) | |
|----------------------|-------|--------------------------|----------------------|----------------|
| | | | Air | N ₂ |
| HFBAPP | PMDA | 243 | 445 | 435 |
| | BPDA | 226 | 440 | 435 |
| | 6FDA | 227 | 435 | 430 |
| | BTDA | 226 | 435 | 430 |
| | DSDA | 229 | 435 | 430 |
| | ODPA | 218 | 440 | 430 |
| ODA | 6FDA | 255 | 445 | 430 |
| | ODPA | 243 | 440 | 425 |
| HFBAPP ³⁾ | - | 198 | 425 | 420 |
| HFBAPP ⁴⁾ | 6FDA | 259 | 530 | 535 |
| PTFE | | -80 ⁵⁾ | 530 | 535 |

1) Obtained by DSC under nitrogen atmosphere at a heating rate of 20°C/min.

2) 10% weight loss temperature by TG at a heating rate of 10°C/min. 3) Homopolyguanamine.

4) Homopolyimide. 5) Literature value⁵⁾.

Table 4. Mechanical and surface properties of polyimide films

| -Ar- | -Ar'- | Tensile strength (MPa) | Elongation at break (%) | Tensile modulus (GPa) | Contact angle (°) / H ₂ O |
|----------------------|-------|------------------------|-------------------------|-----------------------|--------------------------------------|
| | PMDA | -1) | -1) | -1) | -1) |
| HFBAPP | BPDA | 72 | 5 | 3.8 | 103 |
| | 6FDA | 71 | 14 | 3.7 | 102 |
| | BTDA | -1) | -1) | -1) | 104 |
| | DSDA | 80 | 6 | 3.5 | 102 |
| | ODPA | 71 | 3 | 3.7 | 101 |
| | ODA | 6FDA | 97 | 5 | 4.2 |
| | ODPA | 93 | 5 | 4.9 | 103 |
| HFBAPP ²⁾ | — | 67 | 4 | 3.0 | 103 |
| HFBAPP ³⁾ | 6FDA | 99 | 5 | 4.0 | 90 |
| | PTFE | 34 | 200 | 0.2 | 126 |

1) Not measured. 2) Homopolyguanamine. 3) Homopolyimide.

4. 結論

パーフルオロアルケニル基を有するトリアジンジクロリド、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により、透明で茶色の含フッ素芳香族ポリイミド (PI) を合成することができた。得られたPIのガラス転移温度は218~255°Cであり、耐熱性のポリマーであった。PI フィルムの引張強度は71~97 MPa、引張弾性率は3.5~4.9 GPaであり、PTFE に比べて機械特性に優れていた。また、PI フィルムの水に対する接触角は101~104°であり、高い撥水性を示した。

以上のことより、本研究で合成した含フッ素ポリイミドはフッ素系コーティング用樹脂として期待される。

5. 参考文献

- 1) 溝口勲夫, フッ素化学入門—基礎と実験法—, 日刊工業新聞社, 1997, p.169.
- 2) 石川延男, 小林義郎, フッ素の化合物—その化学と応用—, 講談社, 1980, p.177.
- 3) Y.Oishi, N. Yoshida, K. Mori, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **18**, 341 (2005).
- 4) T. Kudo, Y.Oishi, J. Oravec, K. Mori, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **17**, 259 (2004).
- 5) J. E. Mark, *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, 1999, p.844.