

トリアリールアミン単位を有する酸二無水物の合成とポリイミド合成への応用

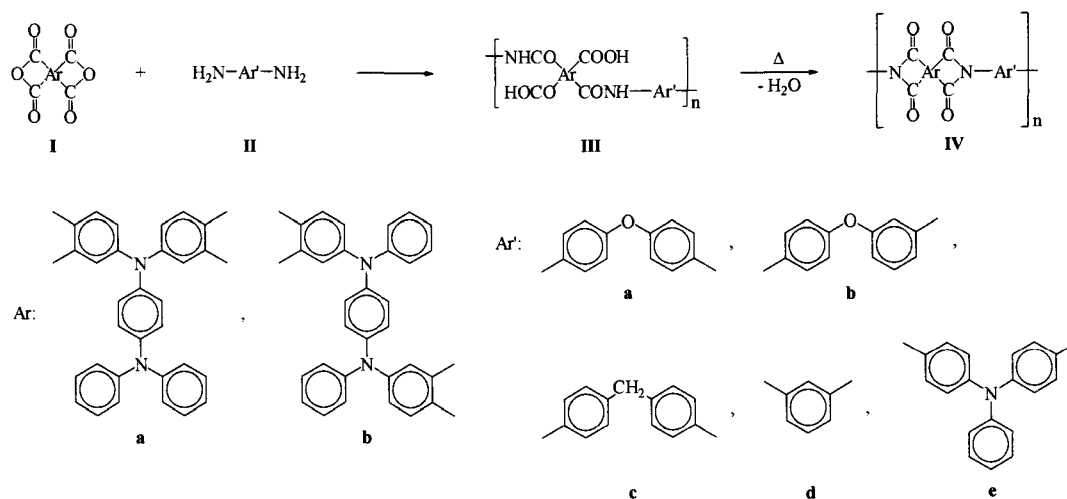
神奈川工大 高澤秀生、森川 浩、三枝康男

【緒言】

ポリイミドは、最高クラスの電気絶縁性、耐熱性や機械強度を兼ね備えていることから、電気・電子材料から航空・宇宙材料に亘るまで最先端分野での利用が益々進められている。しかし、本質的に不融不溶であることからその加工は可溶性前駆体であるポリアミド酸の段階で行う必要があるため、ポリイミドの利用は原則として膜用途に限られる。そこで加工性を向上させることを目的として、或いはフィルム以外への幅広い用途の拡大を目指して、嵩高い環構造や柔軟な結合、分子間力を弱めるセグメントを導入するなどして溶融化、可溶化させたポリイミドが数多く合成されている。しかし、その多くでポリイミド本来の特性は低下してしまう。

他方、トリアリールアミン類はプロペラシャフト型の特異で嵩高い立体構造と大きな自由空間、広い π 電子共役系、蛍光発光性や一電子酸化され易い電気化学的性質などを有することから、高分子化学の立場からも大変興味深い化合物である。事実、最近トリフェニルアミン単位を有する一連の芳香族縮合系高分子が合成されている[1-5]。これらはそのポリマーに固有の物性に加えて汎用溶媒に溶解するほか、高い耐熱性、優れた成膜性、強靱なフィルム性能や半導性などの各特性を有すること、可視領域の蛍光を効率よく発光すること、低印加電圧で緑～青色領域のエレクトロルミネッセンス特性を示すことなどが明らかにされている。

本研究では、ポリイミドの可溶化並びにそれに蛍光発光機能を付与することを目的として、その主鎖および/または側鎖にトリフェニルアミン単位を導入することのできる新しい原料として互いに構造異性体である酸二無水物 (**Ia**, **Ib**) を合成した。これより誘導したポリイミド (**IV**) の物性を評価し、蛍光性の発現を検証した。



【実験】

酸二無水物 Ia, Ib の合成 : **Ia**, **Ib** は3工程で合成した。炭酸セシウム、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)と BINAP の存在下で、その順に4-アミノトリフェニルアミン[6, 7]または *N,N'*-ジフェニル-1,4-フェニレンジアミンに2当量の4-ブロモ-*N*-メチルフタルイミド[8]をトルエン中でカップリング反応させて、対応するビス(イミド)へ誘導した。これらを水酸化カリウム水溶液中でアルカリ加水分解させた後、酸析させて得たテトラカルボン酸を無水酢酸中で還流して脱水させることにより、目的とした **Ia**, **Ib** を得た。中間体を含めた一連の生成物の構造確認

は、IR および ^{13}C NMR で行った。Ia: IR (KBr): 1843, 1775 cm^{-1} (C=O); ^{13}C NMR (CDCl_3): δ 162.6, 161.8, 153.3, 148.0, 146.8, 136.3, 133.9, 129.7, 128.5, 128.1, 127.4, 125.7, 124.5, 124.4, 123.0, 118.1 ppm. Ib: IR (KBr): 1837, 1772 cm^{-1} (C=O); ^{13}C NMR (CDCl_3): δ 163.5, 162.4, 154.8, 144.8, 142.7, 133.8, 130.6, 127.5, 127.02, 126.97, 124.9, 120.8, 114.1 ppm. ポリイミド IV の合成: 等モル量の酸二無水物 I とジアミン (II) を非プロトン性極性溶媒中、室温で 24 時間かき混ぜてポリアミド酸 (III) を得た。これをガラス板上にキャストし乾燥させてフィルムとした後、200-300 $^{\circ}\text{C}$ の温度で所定時間加熱処理してポリイミド IV へ変換した。

【結果と考察】

ポリアミド酸 III の合成結果を Table 1 にまとめる。

Table 1 Synthesis of Polyamic Acids III^{a)}

Dianhydride	Diamine	Code	Solvent	Yield	$\eta_{\text{red}}^{\text{b)}$
				%	dL/g
Ia	IIa	IIIa	DMAc	94	0.37
Ia	IIa	IIIa	NMP	90	0.38
Ia	IIb	IIIab	DMAc	83	0.28
Ib	IIa	IIIba	DMAc	94	0.42
Ib	IIa	IIIba	DMF	92	0.39
Ib	IIa	IIIba	NMP	100	0.49
Ib	IIb	IIIbb	DMAc	88	0.39
Ib	IIc	IIIbc	DMAc	99	0.44
Ib	IId	IIIbd	DMAc	82	0.28
Ib	IIe	IIIbe	NMP	98	0.37

^{a)} Polymerization was carried out with each monomer (0.5 mmol) in the solvent (2 mL) at room temperature for 24 h. ^{b)} Reduced viscosity was measured at a 0.5 g/dL concentration in NMP at 30 $^{\circ}\text{C}$.

何れのモノマーの組み合わせからも 0.4 dL/g 前後の還元粘度を持ったポリアミド酸を、ほぼ定量的な収率で得ることができた。

ポリイミド IV への変換は、DMAc 溶液からキャストして作成したポリアミド酸フィルムを 200 $^{\circ}\text{C}$ /1 時間、250 $^{\circ}\text{C}$ /1 時間、300 $^{\circ}\text{C}$ /2 時間の条件で順次加熱処理して行った。得られたポリイミドフィルム (膜厚約 20 μm) は透明、柔軟且つ強靱で、市販のカプトンフィルムよりも赤みが強く、ジアミン IIa および IIb から誘導されたものは赤褐色、IIIc からのものでは更に濃い濃赤褐色であった。このことは、電子リッチなトリアリールアミン単位を主鎖および/または側鎖に導入したことで分子内、分子間での電荷移動 (CT) 錯体形成能が高まり、着色が進んだものと推定される。

通常のポリイミドは如何なる有機溶媒にも溶解しない。合成したポリイミド IV の多くは DMAc や NMP などの非プロトン性極性溶媒に加えて、塩化メチレンやクロロホルムなどの汎用溶媒にも溶解した。即ち、ポリイミドに変換した後でもその溶液からキャストする方法でフィルムを製膜することができた。これらの溶解性挙動を Table 2 にまとめる。

Table 2 Solubility of Polyimides IV^{a)}

Solvent	Code						
	IVaa	IVab	IVba	IVbb	IVbc	IVbd	IVbe
DMAc	+	+	++	++	-	+	++
DMF	±	±	±	++	-	+	±
DMSO	±	±	±	-	-	-	-
HMPA	-	-	-	-	-	-	-
NMP	+	+	++	++	±	+	++
Acetonitrile	-	-	-	-	-	-	-
THF	±	±	±	±	-	-	+
Ethyl acetate	-	-	-	-	-	-	-
Dichloromethane	++	++	++	++	±	++	++
Chloroform	++	++	++	++	-	++	++
Tetrachloromethane	-	-	-	-	-	-	-
<i>m</i> -Cresol	+	+	+	+	-	+	++

^{a)} ++: Soluble at room temperature; +: soluble on heating;
±: partially soluble or swelling; -: insoluble.

窒素雰囲気下、10 K/min の昇温速度で DSC および TG 測定を行った結果を **Table 3** にまとめる。

Table 3 Thermal Properties of Polyimides IV

Code	T_g ^{a)} °C	DT ₅ ^{b)} °C	DT ₁₀ ^{c)} °C	RW ₆₀₀ ^{d)} %	RW ₇₀₀ ^{e)} %	RW ₈₀₀ ^{f)} %
IVaa	268	529	551	75	68	65
IVba	269	537	558	75	67	64
IVbb	250	541	558	76	68	65
IVbc	289	499	540	75	66	63
IVbd	262	539	560	79	72	69
IVbe	265	550	565	76	67	64

^{a)} Glass transition temperature was measured by DSC under nitrogen (10K/min). ^{b)} A 5% weight-loss temperature was determined by TG under nitrogen (10K/min).

^{c)} A 10% weight-loss temperature. ^{d)} Residual weight at 600°C.

^{e)} Residual weight at 700°C. ^{f)} Residual weight at 800°C.

特異な屈曲した嵩高い環構造を有することから予想されたように、ポリイミド **IV** はどれも 250°C 以上の高いガラス転移温度 (T_g) を有していた。また、5%重量減少温度 (DT₅) は一例を除き 530°C 以上、800°C での炭化収率も 63% 以上と、極めて高い耐熱性を有していた。

ポリイミドフィルムの引っ張り試験の結果を **Table 4** にまとめる。

Table 4 Mechanical Properties of Polyimides IV

Code	Tensile strength MPa	Elongation at break %	Tensile modulus GPa
IVaa	101	5.0	2.5
IVba	95	7.8	2.3
IVbb	112	7.3	2.8
IVbc	51	2.2	1.8

一例を除き、引っ張り強度 95 MPa 以上、破断伸び 5～8 %、引っ張り弾性率 2.3 GPa 以上と、適度な伸びを有する高性能フィルムであった。

ポリイミド **IVba** と **IVbe** の NMP 溶液を用いて紫外-可視吸収スペクトル (UV-vis; ポリマー濃度: 0.02 mg/mL 溶媒) 並びに蛍光発光スペクトル (PL; 同: 5 mg/mL 溶媒) を測定した結果を Fig. 1 に示す。

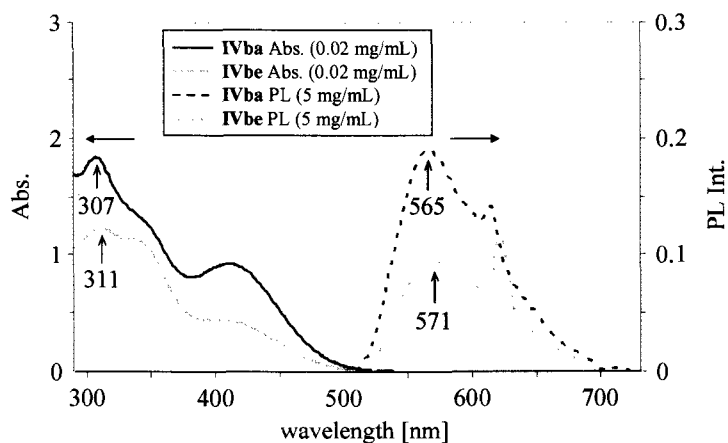


Fig. 1 UV-vis absorption and PL spectra of polyimides **IVba** and **IVbe**.

両ポリマーは π - π^* 遷移に基づく最大吸収をその順に 307、311 nm に示した。この各最大吸収波長で励起して PL スペクトルを測定すると、どちらも黄緑色領域のその順に 565、571 nm に蛍光を発光した。ポリイミドフィルムに TLC 用紫外線ランプを用いて光照射すると、市販のカプトンでは変化が見られないのに対して、合成したポリイミドでは鮮やかな橙黄色に輝いて見えた。

【結論】

トリフェニルアミン骨格を有する 5 環タイプの新規な酸二無水物を合成した。各種芳香族ジアミンとの重付加反応により、膜形成能を有するポリアミド酸を得た。これを常法に従ってポリイミドに変換した。特異な環構造を有するトリアリールアミン単位を導入することで、本質的に不溶なポリイミドを熱特性や機械特性を低下させることなく可溶化させることができた。得られたポリイミドは耐熱性、成膜性、機械強度や加工性に優れた蛍光性ポリマーであり、蛍光発光中心が 570 nm 付近であることから有機 EL 素子で発光が難しいとされている赤色の発光デバイス用材料への展開に期待がもてる。

【参考文献】

- [1] S.-H. Cheng, S.-H. Hsiao, T.-H. Su, and G.-S. Liou, *Macromolecules*, **38**, 307 (2005).
- [2] W. Li, S. Li, Q. Zhang, and S. Zhang, *Macromolecules*, **40**, 8205 (2007).
- [3] G.-S. Liou and S.-H. Hsiao, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **41**, 94 (2003).
- [4] T.-H. Su, S.-H. Hsiao, and G.-S. Liou, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **43**, 2085 (2005).
- [5] G.-S. Liou, C.-W. Chang, and H.-M. Huang, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **45**, 2004 (2007).
- [6] R. Gujadhur, D. Venkataraman, and J. Kintigh, *Tetrahedron Lett.*, **42**, 4791 (2001).
- [7] S. Uргаonkar, J. H. Xu, and J. G. Verkade, *J. Org. Chem.*, **68**, 8416 (2003).
- [8] A. C. Castro *et al.*, WO 2006/009896 A1 (2006).