

長鎖アルキル基を有するトリアジン系ポリイミドの合成と性質

岩手大学工学部 川畑邦央・芝崎祐二・大石好行*

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

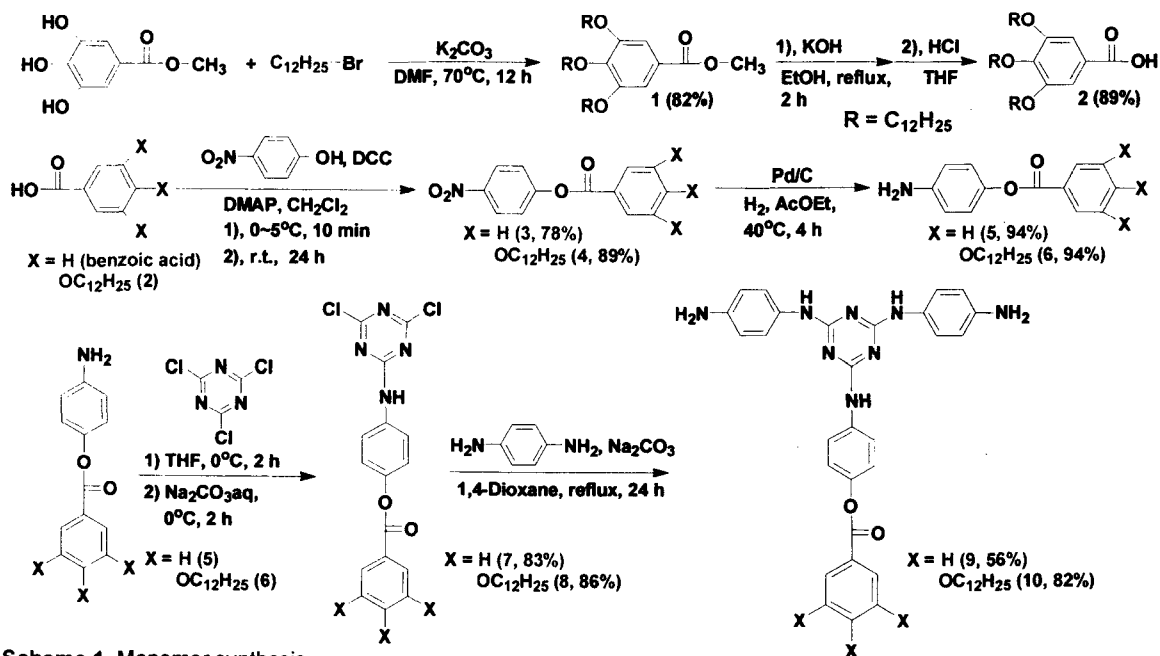
[要旨] 高プレチルト角の発現・制御を目的とし、トリアジンを基盤とする種々のモノマーを設計し、重縮合を行った。アルキル鎖を含むジアミンモノマーは、没食子酸メチルを出発物質として6段階の反応を経て収率よく合成した。また、比較のためにアルキル鎖を含まないモノマーも同様に合成した。これらのモノマーに等モルの種々の酸二無水物との重縮合を行うことでポリアミド酸を合成し、続く加熱処理を行うことでポリイミドフィルムを作製した。アルキル鎖含有ポリイミドの溶解性は、DMAc、DMI、NMPなどのアミド系溶媒に一部溶解し、可溶性を示した。また、アルキル鎖を含むポリイミドのガラス転移温度は 206-325°C、5%重量減少温度 ($T_{5\%}$) は窒素中で 379~395°Cと十分に耐熱性に優れたものであった。引張強度はアルキル基を含まないもので 129 MPa と堅いフィルムであったのに対して、アルキル基を含むものでは 24~36 MPa と柔軟なフィルムであった。得られたポリイミドの屈折率はアルキル基を含まないもので 2.86~2.95、アルキル基を含むもので 2.75~2.91 であり、アルキル基を導入することで低屈折率化することが出来た。

1. 緒言

ポリイミド (PI) は優れた熱特性、機械・電気特性を有しており、電子デバイス産業や航空宇宙産業などの分野に広く用いられている。そのなかでも、液晶との親和性、基板との密着性の良さから液晶ディスプレイ (LCD) の配向膜材料としてポリイミドは現在実用化されている。液晶配向膜は、液晶分子をある一定方向に一定の角度 (プレチルト角) で配向させる役割を担っており、近年では、液晶分子を垂直に配向させる垂直配向 (VA) モードの使用に伴い、高プレチルト角の発現と制御が要求されている。以前までにポリイミド構造に長鎖アルキル鎖を導入することでプレチルト角が増加したと報告されている。なかでも、繰り返し単位中に複数のアルキル鎖を導入することで高密度にアルキル側鎖を有するポリイミドではプレチルト角が約 90° のものが得られている。しかし、加工によりわずかに配向が乱れることから、更なる配向の安定性の向上が期待されている。そして、長鎖アルキル鎖が与えるプレチルト角への影響については解明されていない。また、当研究室では反応温度によって置換基数の制御が容易に可能である塩化シアヌルから様々な機能団を有するモノマーを合成し、機能性ポリマーの合成を検討してきた。そこで、本研究では更なる配向の安定性の付与に、スペーサーとして芳香族エステルを選択した。また、プレチルト角に対するアルキル鎖の影響を検討するために、アルキル側鎖の本数の異なるモノマーの合成を簡便化させるトリアジン骨格に着目した。得られたモノマーから種々の酸二無水物を用い、続く加熱処理によりポリイミドを合成し、各特性評価を行った。

2. 実験

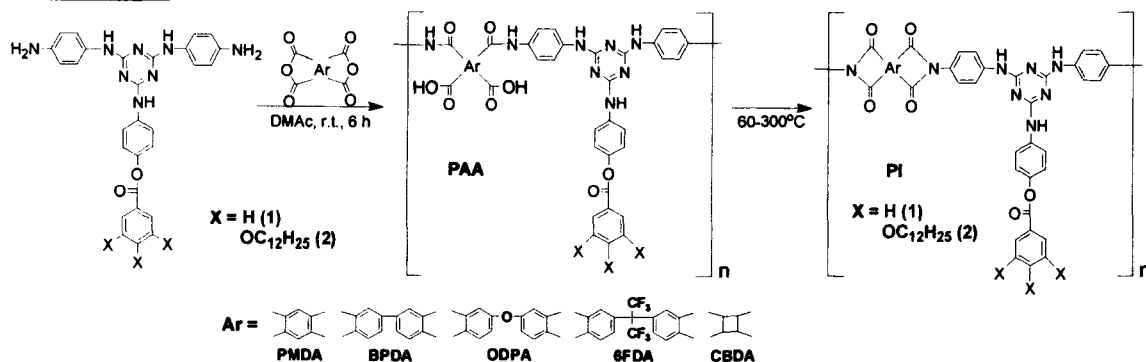
モノマー合成



Scheme 1. Monomer synthesis

長鎖アルキル基を含むモノマー合成として、没食子酸メチルを出発物質とした。没食子酸メチルと1-ブロモドデカンをDMF中、炭酸カリウム存在下でエーテル化することで化合物1を収率82%で合成した。得られた化合物1を水酸化カリウムで加水分解することで化合物2を収率89%で合成した。次に、化合物2と比較対象の合成のために出発物質として安息香酸をそれぞれジクロロメタン中、DCC、DMAP存在下でエステル化することで化合物3、4を収率78%、89%で合成した。得られた化合物3、4をパラジウムカーボン存在下水素添加による還元を行うことで化合物5、6をそれぞれ収率94%で合成した。そして、塩化シアヌル、*p*-フェニレンジアミンと順に置換反応させることでジアミンモノマー9、10を収率56%、82%で合成した。構造の同定は、NMR、IR、元素分析によって行った。

ポリマー合成



Scheme 2. Polymer synthesis

窒素気流下、ジアミン(2.5 mmol)をDMAc(10 mL)に完全に溶解させた。この溶液に種々のテトラカルボン酸二無水物(2.5 mmol)を加え、室温で6時間反応させることでポリアミド酸(PAA)溶液を得た。この重合溶液をガラス板上でキャストし、60°Cから、100、150、200、250、300°Cと段階的な加熱イミド化により、ポリイミドフィルムを作製した。構造はFT-IRにより確認した。また、熱特性をDSC、TGA、TMAにより、機械特性を引張試験により、光学特性を屈折率によって測定を行い評価した。

3. 結果と考察

合成したジアミンと種々の酸二無水物による重縮合を行うことでポリアミド酸 (PAA) が得られた。

そして、得られたポリアミド酸溶液をガラス板上でキャストし、60°C から 300°C までの段階的な熱イミド化を行うことで黄色~淡黄色の透明なポリイミド (PI) フィルムを作製することが出来た。

得られたポリアミド酸の対数粘度は、0.60~1.48 dL/g、また、数平均分子量 (M_n) はアルキル鎖を含むもので 66,000~134,000、比較対象であるアルキル鎖を含まないもので 27,000~65,000 と十分に高分子量であった (表 1 参照)。

ポリイミドの溶解特性について表 2 に示した。一般的にポリイミドは溶解性が悪く、溶解性の向上は重要な問題である。そのため、可溶性ポリイミドは、低温での加熱処理を可能とし、加工性の向上のために注目されている。得られたポリイミドの溶解性は 6FDA 系のものを除き、THF、クロロホルム、イソプロピルアルコールに不溶であった。そして、多くのポリイミドが DMI、DMAc、NMP などのアミド系溶媒に溶解し、特にアルキル基を含む BPDA・ODPA それぞれの系で 5 wt%、10 wt% 溶解する可溶性を示した。

ポリイミドの熱特性については表 3 に示した。ポリイミドのガラス転移温度 (T_g) は、アルキル鎖を含むもので 204~285°C、アルキル鎖を含まないものでは 266~321°C であり、アルキル鎖を導入したことでガラス転移温度は低下した。これは、鎖アルキル基の導入によりイミド基同士の相互作用が阻害され、主鎖の運動性が向上したためである。また、アルキル鎖を含むポリイミドの 5% 重量減少温度 (T_{d5}) は空気中では 313~336°C、窒素中では 379~395°C であった。空気中での分解温度が低いのは、比較的柔軟なアルキル鎖を高密度に有するために、主鎖の分解より低温でアルキル鎖の分解が起こったためである。

Table 1. Synthesis of poly(amic acid)s and polyimides.

Diamine	Dianhydride	PAA η_{inh}^a (dL/g)	$M_n \times 10^{-4}^b$	M_w/M_n^b
X = H	PMDA	0.84	3.5	2.21
	BPDA	1.48	6.5	2.29
	CBDA	0.60	2.7	2.91
X = OC ₁₂ H ₂₅	PMDA	0.92	— ^c	— ^c
	BPDA	0.94	13.4	2.33
	ODPA	0.67	12.3	2.75
	6FDA	0.82	6.6	2.02
	CBDA	0.90	— ^c	— ^c

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

b) Determined by GPC (NMP). c) Insoluble.

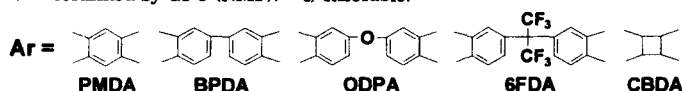


Table 2. Solubility of polyimides ^{a)}

Diamine	Dianhydride	DMI	DMAc	NMP	IPA	THF	CHCl ₃
X = H	PMDA	+	+	++(10 wt%)	—	—	—
	BPDA	++	++	±	—	—	—
	CBDA	++	±	±	—	—	—
X = OC ₁₂ H ₂₅	PMDA	±	—	+	—	—	—
	BPDA	++	±	++(5 wt%)	—	—	—
	ODPA	++	++	++(10 wt%)	—	±	±
	6FDA	++	±	+	—	++	++
	CBDA	++	±	±	—	—	—

a) Polyimide 10 mg/solvent 5 mL (++) soluble at room temperature,

+ soluble after heating, ± partially soluble or swelling, — insoluble).

DMI: 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinone, IPA: Isopropylalcohol.

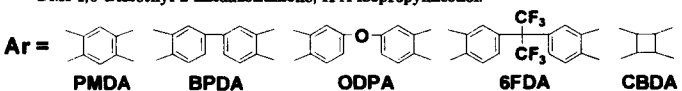


Table 3. Thermal properties of polyimides.

Diamine	Dianhydride	T_g (°C)		T_{d5}^a (°C)		Char yield (%) (in N ₂ at 800°C)
		DSC ^{b)}	TMA ^{b)}	in Air	in N ₂	
X = H	PMDA	283	— ^{d)}	424	424	56
	BPDA	266	272	433	430	43
	CBDA	321	— ^{d)}	406	406	52
X = OC ₁₂ H ₂₅	PMDA	253	265	325	395	35
	BPDA	227	241	313	390	39
	ODPA	207	217	325	386	35
	6FDA	207	204	336	392	36
	CBDA	— ^{c)}	285	313	379	32

a) 5% weight loss temperatures by TG measurement in nitrogen or air at a heating rate of 10°C/min.

b) By DSC, TMA in nitrogen at a heating rate of 20°C/min, 10°C/min respectively.

c) Not observed. d) Film was too brittle to be measured.

ポリイミドの機械特性については、表 4 に示した。引張強度はアルキル基を含まないもので BPDA の系でのみ測定可能であった。他の PMDA、CBDA の系ではフィルムは成型が出来ず、これはポリマーの主鎖構造の剛直性が高いために、フィルム成形が出来なかったのではないかと考えられる。構造内に比較的柔軟なアルキル基を含むことで、アルキル基含有ポリイミドでは種々の酸二無水物でのフィルム成形が可能であった。引張強度はアルキル基を含まないもので 129 MPa と堅いフィルムであったのに対して、アルキル基を含むものでは 24~36 MPa と柔軟なフィルムであった。また、アルキル基を導入したことで、BPDA の系で破断伸びは 3.0 % から 102 % まで増加した。アルキル基を導入したことで柔軟で伸びもあり、成膜性のあるフィルムを作製することが出来た。

ポリイミドの光学特性については表 5 に示した。低屈折率化は低誘電率化に繋がり、電圧の損失を少なくしたい配向膜材料において低屈折率化は重要な特性の一つである。得られたポリイミドの屈折率はアルキル基を含まないもので 2.86~2.95、アルキル基を含むもので 2.75~2.91 であった。これは、極性の低く、分子体積の大きいアルキル基を導入したことで低屈折率化したものと考えられる。また、その中でもさらに分極率を低くするフッ素を含む 6FDA、脂環式構造を含む CBDA では、他のポリイミドよりも屈折率の低い値であった。

また、プレチルト角については現在測定を依頼中である。

4. まとめ

長鎖アルキル基含有トリアジン系ジアミンモノマーは、没食子酸メチルを出発物質とし六段階の反応を経て、化合物 2 を合成した。また、比較対象として安息香酸を出発物質として、同様に化合物 1 も合成した。得られたジアミンモノマーと種々の酸二無水物から重縮合を行うことでポリアミド酸を合成し、続く段階的な加熱処理によって黄色~淡黄色で透明なポリイミドフィルムを作製した。得られたポリイミドフィルムは THF、クロロホルム、イソプロピルアルコールに不溶であり、NMP などのアミド系溶媒には可溶であった。その中でも一部のポリイミドでは、NMP に 5 wt%、10 wt% と高い溶解性を示した。熱特性ではアルキル鎖を含むポリイミドのガラス転移温度が 200℃以上、空気中での 5% 重量減少温度が 300℃以上と十分な耐熱性を有していた。機械特性では、アルキル基含有のポリイミドで引張強度は約 30 MPa、破断伸びは 50 % 以上と柔軟で伸びのあるフィルムであった。光学特性では、分極率の低いアルキル基を導入することで低屈折率化することが出来た。

Table 4. Mechanical properties of polyimides.

Diamine	Dianhydride	T _S ^{a)} (MPa)	E _B ^{b)} (%)	T _M ^{c)} (GPa)
X = H	PMDA	— ^{d)}	— ^{d)}	— ^{d)}
	BPDA	129	3.0	7.6
	CBDA	— ^{d)}	— ^{d)}	— ^{d)}
X = OC ₁₂ H ₂₅	PMDA	29	115	0.7
	BPDA	33	102	1.3
	ODPA	27	125	0.6
	6FDA	36	62	1.1
	CBDA	24	20	1.2

a) Tensile strength.

b) Elongation at break.

c) Tensile modulus. d) Film was too brittle to be measured.

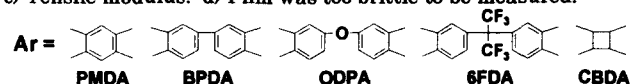


Table 5. Optical of polyimides.

Diamine	Dianhydride	Thickness (μm)	n _D ^{a)}	e ^{b)}
X = H	PMDA	11	1.638	2.95
	BPDA	13	1.637	2.95
	CBDA	17	1.612	2.86
X = OC ₁₂ H ₂₅	PMDA	69	1.626	2.91
	BPDA	81	1.623	2.90
	ODPA	81	1.605	2.83
	6FDA	62	1.582	2.75
	CBDA	75	1.599	2.81

a) Refractive index at 589 nm.

b) Dielectric constant. (e = 1.10n_D²).