

エチニル基を有する熱硬化性含フッ素芳香族ポリイミドの合成と性質

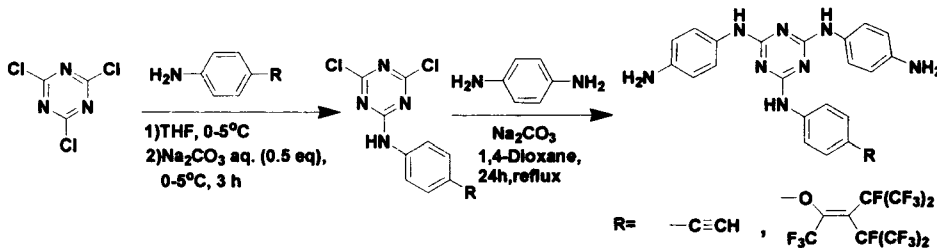
岩手大学工学部 ○舞草暢哉・吉田直子・芝崎祐二・大石好行*

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

【要旨】安価な塩化シアヌルを出発原料として 2 段階の反応により、エチニル基、ペルフルオロネニル基を有する芳香族ジアミン[2,4-ビス(4-アミノアニリノ)-6-(p-ペルフルオロネニルオキシアニリノ)-1,3,5-トリアジン、[2,4-ビス(4-アミノアニリノ)-6-(p-エチニルアニリノ)-1,3,5-トリアジン]を合成し、各テトラカルボン酸二無水物との共重合により、対数粘度 0.67~1.30 dL/g のポリアミド酸を得た。これをガラス板にキャストし熱イミド化することにより、黄色透明なポリイミドフィルムを作製した。このフィルムはエチニル基の割合が 30%を超えると各溶媒に不溶になり耐溶剤性を示した。ガラス転移温度は 280~344°C、熱膨張係数 20~67(ppm/°C)、5%重量減少温度 420°C以上と良好な耐熱性を有していた。引張強度は 75~121(MPa)、破断伸びは 1.4~8.0%、引張弾性率は 3.0~8.3(GPa)と良好な機械特性だった。また、水に対する接触角は 100° を超え優れた撥水性を示した。

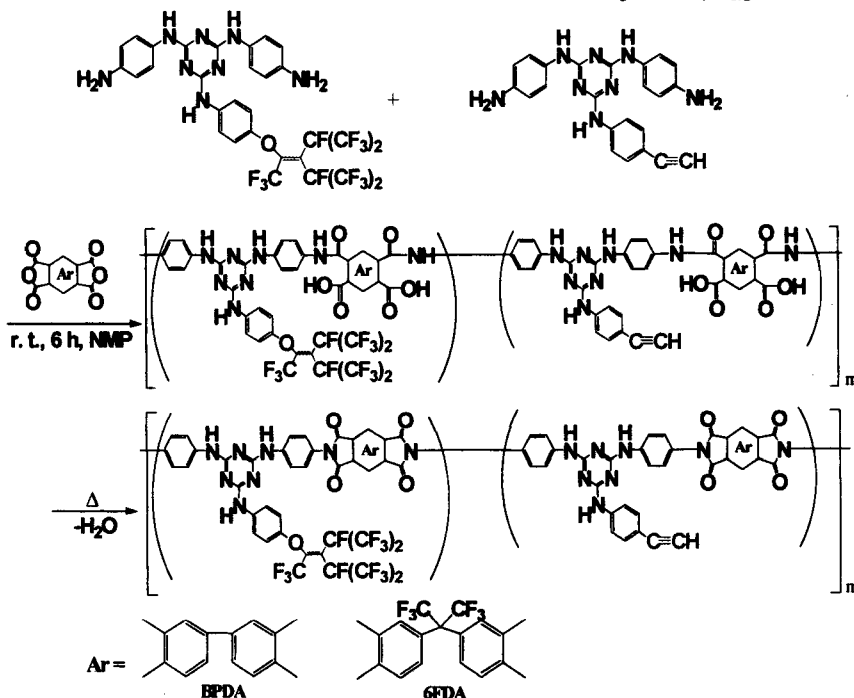
1. 緒言

フッ素樹脂はほかのポリマーにない独特の物理的・化学的性質を有することから、高性能および機能性高分子材料としてその重要性が増加している。しかし、テフロンをはじめとする一般的なフッ素樹脂は柔らかく傷つきやすい、そして加工性が悪くコストがかかるという欠点がある。その低い機械特性と難加工性から、易加工性のフッ素樹脂の開発が求められている。当研究室では、塩化シアヌルが段階的に求核置換反応することに着目し、様々な機能性ポリマーの開発を行ってきた。本研究では、優れた成形加工性、耐熱性、耐薬品性、機械的特性を有する新規なフッ素系樹脂の開発として、側鎖にフッ素含量の多いペルフルオロネニル基および付加型架橋基であるエチニル基を有する芳香族ポリイミドの合成し、その特性と併せて報告する。



2. 実験

6-(ペル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: マグネットスターラー、温度計、滴下ロート、塩化カルシウム管を取り付けた 500 ml 三口フラスコに塩化シアヌル 18.54 g(0.1 mol) を入れ 0~5 °C で THF(100ml)に溶解させた。その後 THF(60 ml)に溶解させた p-ペルフルオロネニルオキシアニリン 6.36 g(0.1 mol)をゆっくり滴下した。その後炭酸ナトリウム水溶液



(0.06 mol)をゆっくり滴下した。0~5°Cで3時間攪拌し中性確認をした後反応溶液を飽和食塩水で洗浄し有機層を抽出し無水硫酸ナトリウムで一晩脱水した。吸引濾過で硫酸ナトリウムを除去し、THFを留去させ粗生成物を得た。その後ヘキサン/トルエン混合溶媒にて再結晶を行った。150°Cで昇華精製し80°Cで9時間減圧乾燥し生成物を得た。収量は56.73 g、収率は83%、構造確認は融点、¹H-NMR、¹³C-NMRで行った。white needle crystals;(recrystallization from toluene and hexane) m.p. 175°C, ¹H-NMR [400 MHz, CDCl₃-d₂] δ 6.97 (d, 2H, Ar-H), 7.56 (s, 1H, N-H), 7.61 (s, 2H, Ar-H);

[2,4-ビス(4-アミノアニリノ)-6-(p-エチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン(FNDA) : マグネットスターラー、冷却管、滴下ロート、窒素導入管を備えた500 ml三口フラスコに炭酸ナトリウム3.18 g(0.03 mol)、p-フェニレンジアミン32.44 g(0.3 mol)、1,4-ジオキサン70 mlを入れ還流温度で攪拌し溶解させる。そこに150 mlの1,4-ジオキサンに溶解させた6-(ペル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20.58 g(0.03 mol)を5時間かけて滴下し、還流温度で24時間攪拌した。反応混合物を1 Lの熱水で5回洗浄し吸引濾過によって回収した後還流温度のアセトン中で活性炭を入れて30分攪拌し、不溶分を濾別した。ろ液を留去させ褐色の粗生成物を得た。これを1,4-ジオキサン/ヘキサン混合溶媒で再結晶し170°Cで9時間減圧乾燥し生成物を得た。収量は30.07 g、収率は81%、構造確認は融点、¹H-NMR、¹³C-NMR、元素分析で行った。pale yellow powder;(recrystallization from dioxane and hexane) m.p. 192°C, ¹H-NMR [400 MHz, DMSO-d₆] δ 4.78 (s, 4H, Ar-NH₂), 6.51 (d, 4H, NH₂-σAr-H), 6.92 (d, 2H, σAr-H), 7.31 (d, 4H, NH₂-mAr-H), 7.92 (s, 2H, mAr-H), 8.68 (s, 2H, Ar-NH-Ar), 9.14 (s, 1H, Ar-NH); Elemental analysis (C₃₀H₁₉F₁₇N₈O) Calcd. C: 43.39%, H: 2.31%, N: 13.49%, Found. C: 43.16%, H: 2.38%, N: 13.74%.

[2,4-ビス(4-アミノアニリノ)-6-(p-エチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン(EDA)も上記と同様の操作で行い、ジクロリドモノマーの収量は42.05 g、収率は53%、ジアミンの収量は14.4 g、収率は59%であった。構造確認は融点、¹H-NMR、¹³C-NMR、元素分析で行った。6-(p-Ethynylanilino)-1,3,5-triazine-2,4-dichloride:white needle crystals;(recrystallization from toluene) m.p. 198°C, ¹H-NMR [400 MHz, acetone-d₆] δ 3.66(s, 1H, -C≡CH), 7.55 (d, 2H, Ar-H), 7.79 (d, 2H, Ar-H), 10.02(s, 1H, -NH);); Elemental analysis (C₁₁H₆N₄) Calcd. C: 49.84%, H: 2.28%, N: 21.13%, Found. C: 49.97%, H: 2.54%, N: 21.22% ,

2,4-Bis(4-aminoanilino)-6-(p-ethynylanilino)-1,3,5-triazine (EDA)pale yellow powder;(recrystallization from dioxane) m.p. 243~245°C, ¹H-NMR [400 MHz, DMSO-d₆] δ 4.01 (s, 1H, -C≡CH), 4.81 (s, 4H, Ar-NH₂), 6.53 (d, 4H, NH₂-σAr-H), 7.31 (m, 6H, NH₂-mAr-H, m-Ar-H), 7.85 (d, 2H, σAr-H), 8.69 (s, 2H, Ar-NH-Ar), 9.18 (s, 1H, Ar-NH); Elemental analysis (C₂₃H₂₀N₆) Calcd. C: 67.63%, H: 4.94%, N: 27.43%, Found. C: 67.65%, H: 5.02%, N: 27.02%.

ポリイミドの合成：窒素導入管を取り付けた三口フラスコにFNDAおよびEDAを種々のモル比(総モル量2.5 mmol)でNMP(10 ml)に溶解させた。この溶液にテトラカルボン酸二無水物(BPDA、6FDA)(2.5 mmol)を加え、6時間反応させポリアミド酸溶液を得た。気泡があったものは静置し気泡を抜いた。この溶液をガラス板にキャストし脱気を行い、その後60°C~300°Cまでの段階的な加熱イミド化によってポリイミドフィルムを作製した。イミド化の確認はIRを用いて行った。IR(film,cm⁻¹): 1775 and 1719(imide C=O)、1375(imide C-N)、738(imide)、2180(C≡CH)、1100~1300(-CF₃)。

3. 結果と考察

ペルフルオロネニル基含有ジアミン(FNDA)とエチル基含有ジアミン(EDA)を塩化シアヌルを出発原料とした二段階反応で合成し高収率で得られた。これらのジアミンモノマーとテトラカルボン酸二無水物の重合により対数粘度0.67~1.30 dL/g高分子量のポリアミド酸を合成した。さらに熱イミ

Table 1. Synthesis of PAAs and PIs

Diamine		PAA	PI		
FNDA/EDA	Dianhydride	$\eta_{inh}^{1)}$	$\eta_{inh}^{1)}$	$M_n^{2)} \times 10^{-4}$	$M_w/M_n^{2)}$
(mol%)		(dL/g)	(dL/g)		
100/0		0.72	0.64	6.1	2.04
90/10		0.67	-. ³⁾	-	-
80/20		0.75	-	-	-
70/30	BPDA	1.11	-	-	-
50/50		1.08	-	-	-
30/70		1.30	-	-	-
0/100		0.87	-	-	-

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

2) Determined by GPC (PSt, NMP).

3) Insoluble.

ド化によりポリイミドフィルムを作製し、フィルムの特性評価を行った。

ポリイミドフィルムはアミド系溶媒に溶解性を示したがエチニル基の含量が50 mol%以上では熱架橋反応によって各有機溶媒 (NMP、DMAc、DMF、THF etc) に対し不溶化し耐溶剤性の向上が確認できた。

EDAの導入量が増加するにつれてポリイミドのガラス転移温度は290℃から340℃に、5%重量減少温度は430~489℃に、10%重量減少温度は450~539℃に上昇した。また熱膨張係数は40から20 ppm/℃に減少し、優れた熱特性を有するフィルムを作製できた。

さらに、EDA50 mol%のフィルムの機械的特性に関しては引張強度が121 MPa、破断伸びが5.7%、引張弾性率が6.2 GPaと強靱なフィルムとなった。エチニル基の割合が増え

Table 2. Solubility of PI films¹⁾

Diamine		Solvent					
FNDA/EDA (mol%)	Dianhydride	NMP	DMI	DMF	Dioxane	THF	CHCl ₃
100/0	BPDA	++	+	±	-	-	-
90/10		±	±	-	-	-	-
80/20		±	±	-	-	-	-
70/30		±	±	-	-	-	-
50/50		-	-	-	-	-	-
30/70		-	-	-	-	-	-
0/100		-	-	-	-	-	-

1) ++: soluble at room temperature +: soluble after heating
±: partially soluble or swelling -: insoluble

Table 3. Thermal properties of PI films

Diamine		T _g (°C)		T _{5%} ⁴⁾ (°C)		T _{10%} ⁵⁾ (°C)		CTE (ppm/°C)	
FNDA/EDA (mol%)	Dianhydride	DSC ¹⁾	TMA ²⁾	DMA ³⁾	Air N ₂	Air N ₂			
100/0	BPDA	293	295	287	430	424	450	43	
90/10		295	301	290	434	424	455	46	
80/20		- ⁶⁾	310	303	417	432	441	459	41
70/30		-	318	311	435	428	457	459	35
50/50		-	327	330	434	417	464	459	30
30/70		-	-	341	439	430	471	480	22
0/100		-	-	-	489	498	539	553	20

1) Determined by DSC (N₂, heating rate 20°C/min).

2) Determined by TMA (N₂, heating rate 10°C/min).

3) Determined by DMA (N₂, heating rate 2°C/min).

4) 5% weight loss temperature determined by TGA (heating rate 10°C/min).

5) 10% weight loss temperature determined by TGA (heating rate 10°C/min).

6) Not observed.

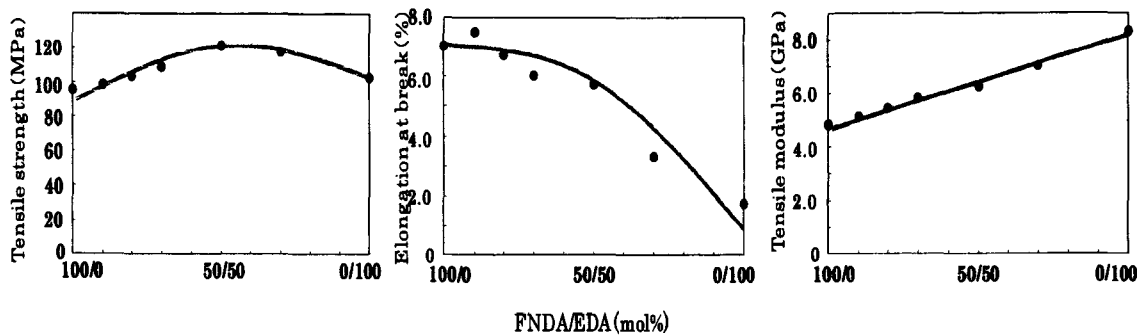


Figure 1. Influence of monomer ratio on mechanical properties

るとともに硬く強いフィルムとなったが50 mol%を超えると柔軟性がなくなり硬いが脆いフィルムとなった。これらの熱特性、機械特性がエチニル基の増加とともに向上した理由として、エチニル基の架橋によって分子間での結合が生まれ、より強固なものになったか

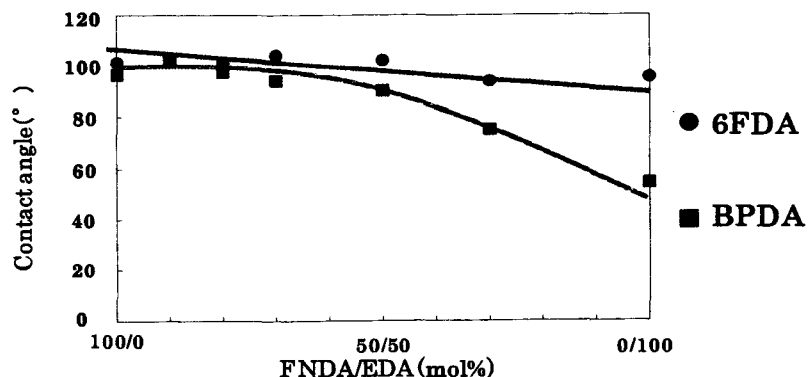


Figure 2. Influence of monomer ratio on contact angle of water.

らであると推測できる。

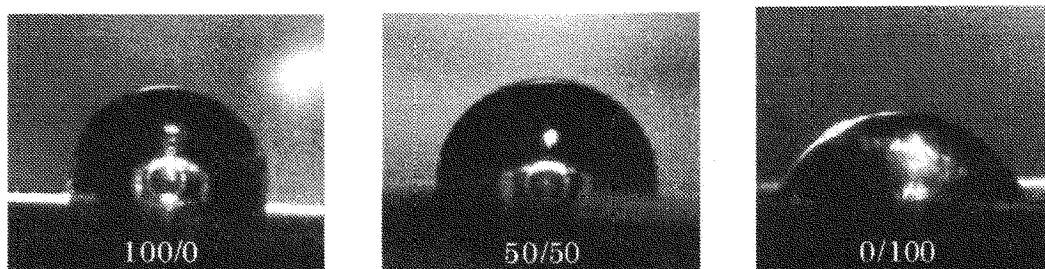


Figure 3. Contact angles of water on PI films.

FNDAの含有量が 50 mol%以上のフィルムでは、水に対する接触角が 90° を超える優れた撥水性を示した。測定は慎重に行ったが、厳重な条件での測定ではないためかすかな傷やほこりがあったため 100° 程度になったと考えられる。

4. 結論

ペルフルオロノネニル基、エチニル基を有するジアミンモノマーが 2 段階の経路により簡易的に高収率でえられた。合成した 2 つのジアミンモノマーとテトラカルボン酸二無水物の共重合により高分子量のポリアミド酸を合成し加熱処理により黄色透明の柔軟なフィルムが得られた。

ポリアミドフィルムの特性として、エチニル基の架橋により分子鎖の密度が上がり、有機溶媒に対し不溶化し、優れた耐熱性、機械特性を示した。側鎖にペルフルオロノネニル基が導入されたことにより 100° 前後の高い撥水性を示した。これらのことから表面コーティング材料への応用が期待できる。

参考文献

- 1) 防錆・防食技術総覧編集委員会, 防錆・防食技術総覧, 産業技術サービスセンター
- 2) 大石好行、工藤孝廣、ポリイミド最近の進歩 2003, 81 (2003)