

低熱膨張係数を有するトリフェニル置換トリアジン含有 ポリベンゾアゾールの合成と特性

(岩手大院理工) ○中村聖斗・土橋祐大・塚本 匡・芝崎祐二・大石好行

【要旨】

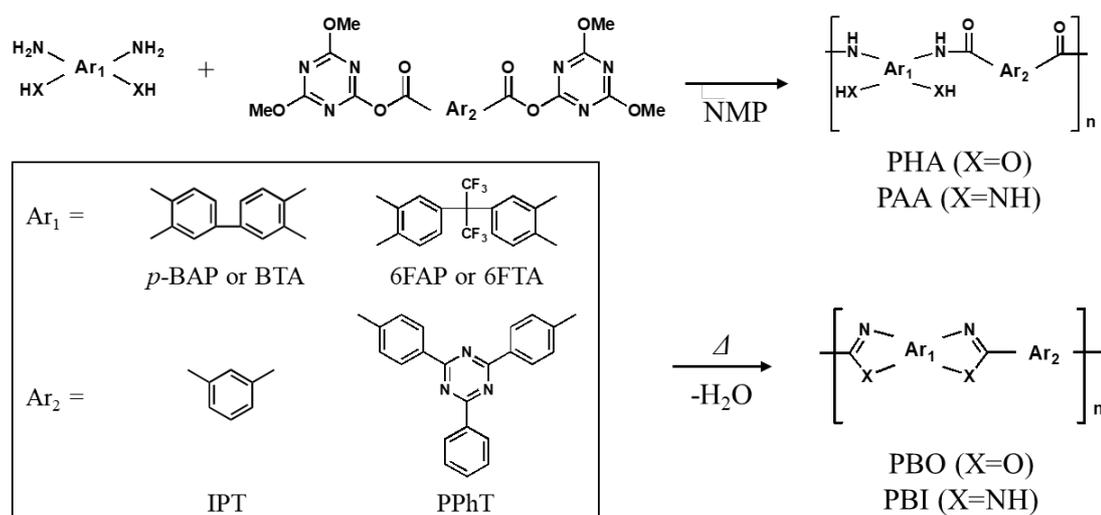
高耐熱性で低熱膨張係数を有する芳香族複素環状ポリマーの合成を目的に、平面構造でスタッキング相互作用を形成するトリフェニル置換トリアジン骨格をポリベンゾオキサゾール (PBO) やポリベンゾイミダゾール (PBI) の主鎖に導入し、ポリアゾールフィルムを作製して、その特性評価を行った。ポリベンゾアゾールの合成は、トリアジン系活性ジエステルを用いて、可溶性前駆体を經由する二段階法である活性エステル法により行った。トリアジン構造を有するポリベンゾアゾールは高いガラス転移温度と熱分解温度を示し、特に、トリフェニル置換トリアジン構造を有するポリベンゾオキサゾール (PBO) においては、 $13 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ の低い熱膨張係数を示した。

【緒言】

芳香族複素環状ポリマーであるポリベンゾオキサゾール (PBO) やポリベンゾイミダゾール (PBI) などのポリベンゾアゾール類は、高い耐熱性や優れた機械特性を有することから、耐熱難燃繊維や高強度高弾性率繊維および高耐熱性プラスチックとして実用化されている。近年では、電子デバイスなどの高度な進展に伴い、高耐熱性で低熱膨張係数を有する高分子材料が求められている。

そこで、本研究では、平面構造でスタッキング相互作用が期待できるトリフェニル置換トリアジン骨格を主鎖に導入した新規なポリベンゾアゾールを合成し、その諸特性を明らかにすることを目的とした。

ポリベンゾアゾールの合成は、トリアジン系活性ジエステルとビス(σ アミノフェノール)または芳香族テトラアミンの重縮合による前駆体ポリマーの合成とその熱環化反応の二段階法により行った (Scheme 1)。



Scheme 1. Synthesis of PBO and PBI.

【実験】

トリアジン系活性ジエステルの合成: 塩化シアヌルとメタノールを塩基条件下で反応させることにより、2-クロロ-4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン (CDMT) を合成した。CDMT とジカルボン酸を *N*-メチルモルホリン存在下、0 °C で 1 時間反応させることにより、トリアジン系活性ジエステルを合成し、再結晶により精製した。

ポリマーの合成: トリアジン系活性ジエステルとビス(*o*-アミノフェノール)または芳香族テトラアミンを NMP 中 0 °C ~ 室温で 24 時間攪拌することによって、可溶性前駆体であるポリヒドロキシアミド (PHA) またはポリアミノアミド (PAA) を合成した。得られたポリマーは NMP/メタノール系で再沈殿することにより精製した。

次に、ポリヒドロキシアミド (PHA) またはポリアミノアミド (PAA) の NMP 溶液をガラス板上にキャストし、100 °C で 6 時間、150 °C で 1 時間、200 °C で 1 時間、250 °C で 1 時間、300 °C で 1 時間、350 °C で 1 時間、段階的に加熱処理を行うことで、分子内脱水環化反応によりポリベンゾオキサゾールフィルム (PBO) およびポリベンゾイミダゾールフィルム (PBI) を作製した。

【結果と考察】

ポリマーの重合結果を Table 1 に示す。重合温度、重合時間、溶媒量および塩化リチウムの添加効果などの重合条件を検討した。ポリヒドロキシアミド (PHA) の合成においては、NMP 中室温の重合条件下で、対数粘度が 0.10~0.85 dL/g で、数平均分子量 (M_n) が 8 千~2 万程度の高分子量体が得られた。また、ポリアミノアミド (PAA) の合成においては、溶解性が乏しいために NMP に塩化リチウムを添加させ、室温から 50 °C で重合を行うことにより、対数粘度が 0.33~1.07 dL/g で、数平均分子量 (M_n) が 1 万~9 万程度の高分子量体が得られた。

Table 1. Synthesis of PHA and PAA ^{a)}

	Ar ₂	Ar ₁	NMP(mL)	Temp.(°C) / Reaction time(h)	η_{inh}^b (dL/g)	M_n^c
PHA	IPT	<i>p</i> -BAP	2	R.T / 6	0.85	19,000
		6FAP	2	R.T / 6	0.10	8,000
	PPhT	<i>p</i> -BAP	4	R.T / 24	0.58	26,300
		6FAP	2	80 / 48	0.32	11,000
PAA	IPT	BTA	4(LiCl 5wt%)	R.T / 24	1.07	96,400
			4	0 / 1 → R.T / 24	- ^{d)}	- ^{d)}
	PAA	6FTA	4(LiCl 5wt%)	0 / 1 → R.T / 24	0.43	24,000
			4(LiCl 5wt%)	0 / 24	0.87	27,000
	PPhT	BTA	2(LiCl 5wt%)	50 / 48	0.33	12,000
		6FTA	2	0 / 1 → 50 / 24	- ^{d)}	- ^{d)}
		2(LiCl 5wt%)	0 / 1 → 50 / 24	0.46	28,000	

a) Active ester = 1 mmol, *o*-aminophenol (PHA) or tetraamine (PAA) = 1 mmol. b) 0.5 g/dL in NMP at 30 °C. c) Determined by GPC (NMP containing 0.01 mol/L of LiBr, PSt standard). d) Not determined.

得られたポリマーの溶解性の結果を Table 2 に示す。前駆体であるポリヒドロアミド (PHA) とポリアミノアミド (PAA) はいずれも NMP や DMAc などのアミド系溶媒に優れた溶解性を示した。一方で、熱環化させた PBO や PBI は有機溶媒に対して不溶となり、優れた耐薬品性を示した。

Table 2. Solubility of polymer ^{a)}

		Ar ₂	Ar ₁	Solvent ^{b)}				
				NMP	DMAc	DMI	γBL	THF
PBO	PHA	IPT	<i>p</i> -BAP	++	±	-	-	-
			6FAP	++	++	++	++	+
		PPhT	<i>p</i> -BAP	++	±	+	-	-
			6FAP	++	++	++	-	++
	PBO	IPT	<i>p</i> -BAP	-	-	-	-	-
			6FAP	-	-	-	-	-
		PPhT	<i>p</i> -BAP	-	-	-	-	-
			6FAP	-	-	-	-	-
PBI	PAA	IPT	BTA	++	++	-	-	-
			6FTA	++	++	++	++	++
		PPhT	BTA	++	++	++	-	-
			6FTA	++	++	++	++	++
	PBI	IPT	BTA	-	-	-	-	-
			6FTA	-	-	-	-	-
		PPhT	BTA	±	±	±	-	-
			6FTA	±	±	±	-	-

a) Polymer 10 mg / Solvent 5 mL (++, soluble at room temperature; ±, partially soluble or swelling; -, insoluble .b) NMP, *N*-methyl-2-pyrrolidone; DMAc, *N,N*-Dimethylacetamide; DMI, 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone; γBL, γ-butyrolactone; THF, tetrahydrofuran.

得られたポリアゾールフィルムの熱特性および光学特性の結果を Table 3 に示す。

PBO においては、ビフェニル構造とトリアジン構造を有する PBO(*p*-BAP/PPhT)は、高いガラス転移温度 (T_g : 403°C) と高い熱分解温度 (T_{d5} : 500°C) および低い熱膨張係数 (CTE: 13 ppm/°C) を示した。屈折率から求められる複屈折 (Δn) の値が 0.28 と大きいことから、ポリマー鎖の面内配向性が高いことがわかる。一方、ビフェニル構造とイソフタル酸構造を有する PBO(*p*-BAP/IPT)と比較すると、トリアジン含有 PBO(*p*-BAP/PPhT)の方が、 T_g が高く CTE が低いことから、トリフェニル置換トリアジン骨格のスタッキング相互作用が影響していると考えられる。嵩高いヘキサフルオロイソプロピリデン基を有する 6FAP からの PBO では、スタッキング構造が形成されにくいために複屈折が小さくなり、 T_g が低下して CTE が大きくなっていることが確認された。

PBI においては、ビフェニル構造とトリアジン構造を有する PBI(BTA/PPhT)は、高いガラス転移温度 (T_g : 414°C) と高い熱分解温度 (T_{d5} : 456 °C) および低い熱膨張係数 (CTE: 27 ppm/°C) を示し、複屈折 (Δn) が 0.13 であった。ビフェニル構造とイソフタル酸構造を有する PBI(BTA/IPT)の方が、 T_g が高く CTE が低く Δn が大きいことから、PBI においてはイミダゾール基の分子間水素結合により、トリフェニル置換トリアジン骨格のスタッキング相互作用が抑制されていると考えられる。

以上のように、トリアジン構造を有するポリアゾールでは、PBO の方がトリアジン構造のスタッキングのために PBI より複屈折が大きく面内配向性が高くなって、CTE が低下している。一方、イソフタル酸構造を有するポリアゾールでは、PBO より PBI の方が水素結合のために高い T_g と低い CTE を示した。

Table 3. Thermal properties and birefringence of polymer ^{a)}

	Ar ₂	Ar ₁	T _g [°C]		T _{d5} ^{e)} [°C]		T _{d10} ^{d)} [°C]		C _y ^{e)} [°C]	CTE ^{f)} (ppm/°C)	Δn ^{g)}
			TMA ^{a)}	DMA ^{b)}	Air	N ₂	Air	N ₂	800 °C (N ₂)		
PBO	IPT	<i>p</i> -BAP	359	361	575	607	600	631	69	31	0.240
		6FAP	294	288	505	531	527	549	61	59	0.002
	PPhT	<i>p</i> -BAP	403	406	500	607	527	629	65	13	0.282
		6FAP	360	361	507	523	531	551	59	55	0.030
PBI	IPT	BTA	433	417	469	656	481	727	87	21	0.187
		6FTA	374	398	449	524	465	537	66	33	0.009
	PPhT	BTA	414	388	456	500	481	584	73	27	0.130
		6FTA	408	405	483	519	500	545	68	48	0.004

a) Obtained by TMA under N₂ atmosphere with a heating rate of 10 °C/min. b) Obtained by DMA under N₂ atmosphere with a heating rate of 2 °C/min. c) 5% weight loss temperature by TG at heating rate of 10 °C/min. d) 10% weight loss temperature by TG at heating rate of 10 °C/min. e) Char yield. f) Measured from 150 °C to 200 °C by TMA. g) Calculated by $n_{TE}-n_{TM}$ at d-line (587 nm).

【結論】

トリアジン系活性ジエステルを用いた二段階法により、ポリベンゾアゾール主鎖にスタッキング相互作用が期待できる平面構造のトリフェニル置換トリアジン骨格を導入したポリベンゾアゾールを合成した。

トリアジン構造をポリベンゾオキサゾール (PBO) 主鎖に導入すると、高分子鎖は大きな面内配向性を示し、高いガラス転移温度、高い熱分解温度および低い熱膨張係数 (CTE) が確認され、高耐熱性で寸法安定性に優れた新規なポリベンゾオキサゾール (PBO) フィルムを作製することができた。

一方、トリアジン構造をポリベンゾイミダゾール (PBI) 主鎖に導入した場合は、イミダゾール環に起因した分子間水素結合が形成され、ガラス転移温度は高くなるものの、トリアジン構造のスタッキング相互作用が弱まり、ポリマー鎖の面内配向性は小さくなり、ポリベンゾオキサゾール (PBO) より熱膨張係数 (CTE) は幾分大きくなった。