

トリフェニルトリアジン構造を有する芳香族ポリイミドの合成と特性

(岩手大院総理工) 阿部魁人・塚本 匡・芝崎祐二・大石好行

【要旨】

トリフェニルトリアジン含有ジアミンとテトラカルボン酸二無水物の重合により、前駆体ポリマーであるポリアミド酸を合成し、その加熱・脱水閉環による二段階の熱イミド化法により、主鎖にトリフェニルトリアジン構造を有する新規なポリイミドフィルムを作製し、その特性評価を行った。得られたポリイミドフィルムは黄色透明で柔軟であり、トリフェニルトリアジン骨格の剛直な平面構造や共鳴安定化効果に起因して、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を示した。

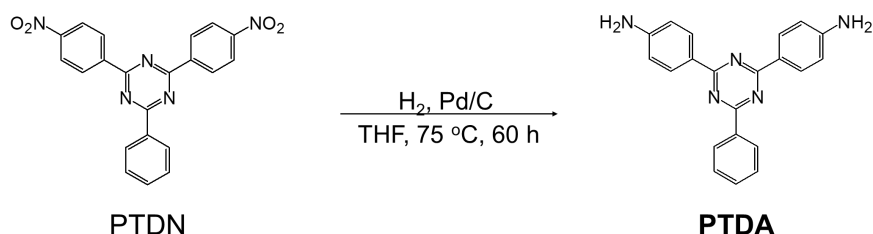
1. 緒言

ポリイミド (PI) は主鎖にイミド結合を有する複素環状ポリマーであり、優れた耐熱性、機械特性および電気特性を有していることから、絶縁フィルムや透明フィルムとしてオプトエレクトロニクス分野を中心に盛んに応用が検討されている¹⁾。近年では、電子デバイスなどの高度な進展に伴い、ポリイミドの化学構造と特性に関する基礎研究が盛んに行われている。トリフェニルトリアジン骨格は剛直平面で共鳴安定化された構造であり、平面構造が有する π - π スタッキング相互作用によって、ポリマーの高耐熱化や低熱膨張化が期待できる。本研究では、トリフェニルトリアジン骨格を主鎖に導入した新規なポリイミドを合成し、その特性を明らかにすることを目的とした。

2. 実験

2.1 トリフェニルトリアジン構造含有ジアミンの合成

4-ニトロベンズニトリルから合成した 4-ニトロベンズアミジンとベンジリデンアニリンを DMF 中で環化反応させることで、トリフェニルトリアジン骨格を有するジニトロ体 (PTDN) を合成した。次に、PTDN を THF に溶解させ、Pd/C を触媒として水素による還元を行い、トリフェニルトリアジン骨格を有する新規なジアミン (PTDA) を合成した (Scheme 1)。



Scheme 1. Synthesis of diamine.

2.2 ポリイミドの合成

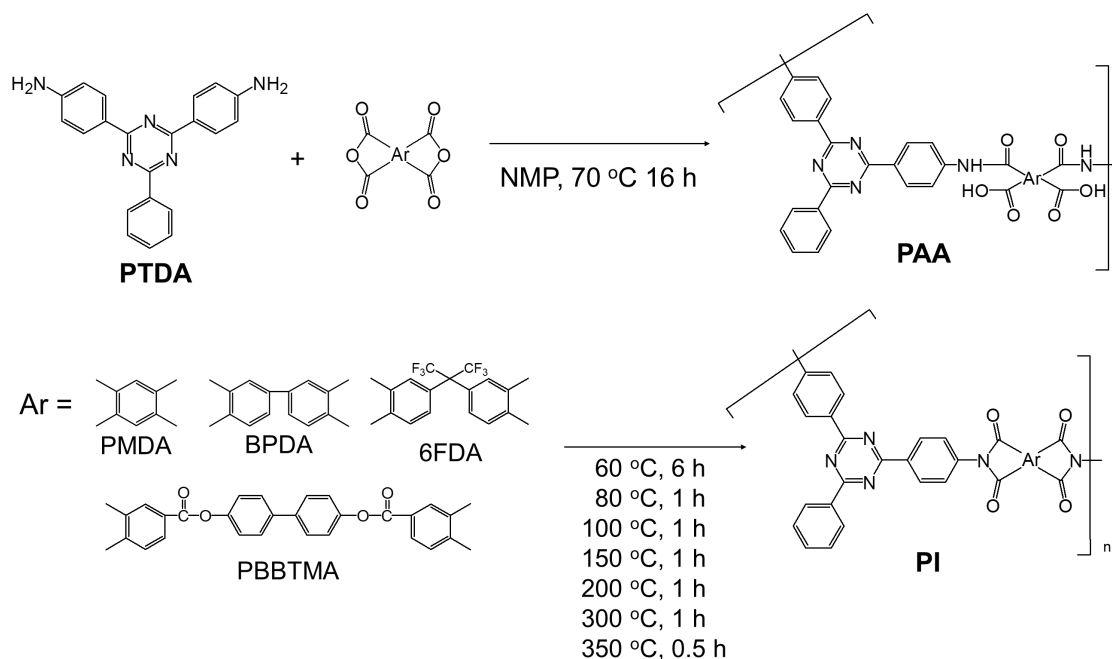
ポリイミドの合成を Scheme 2 に示す。トリフェニルトリアジン含有ジアミン (PTDA) とテトラカルボン酸二無水物を乾燥 NMP に溶解させ、70°C で 16 時間攪拌し、前駆体

ポリマーであるポリアミド酸 (PAA) を合成した。得られた PAA 溶液を PET フィルム上に流延し、減圧下に 60°C で 6 時間、80°C で 1 時間乾燥して、PAA フィルムを作製した。その後、PAA フィルムを PET フィルムから剥がし、減圧下に 100°C、200°C、300°C でそれぞれ 1 時間、350°C で 30 分間熱処理を行い、PI フィルムを作製した。

3. 結果と考察

3.1 ポリイミドの合成

テトラカルボン酸二無水物として、剛直な PMDA と BPDA、ヘキサフルオロイソプロピリデン構造を有する 6FDA およびエステル構造を有する PBBTMA を用いて重合を行った。PTDA の溶解性と反応性が低いために、重合温度を 70°C に設定した。得られた PAA の対数粘度 (η_{inh}) は 0.42~0.73 dL/g であり、高分子量の PAA を合成した。熱イミド化により得られた PMDA 系 PI は脆いフィルムとなったが、BPDA, 6FDA および PBBTMA からは黄色透明で柔軟な PI フィルムを作製した。また、PMDA と PBBTMA の PI 共重合体からも柔軟なフィルムを作製することができた。



Scheme 2. Synthesis of PIs.

Table 1. Synthesis of PAAs^{a)} and PIs^{b)}

Diamine	Dianhydride	NMP (mL)	Temp. (°C)	PAA η_{inh}^c (dL/g)	PI film ^{b)}
PTDA	PMDA	5	70	0.62	Brittle
	BPDA			0.73	Flexible
	6FDA			0.58	Flexible
	PBBTMA			0.63	Flexible
	PBBTMA:PMDA=30:70			0.42	Flexible

a) Monomer; 1.5 mmol, Time; 16 h. b) Heating PAA at 350 °C for 30 min.

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

3.2 ポリイミドの溶解性と熱特性

PI フィルムは NMP、DMAc、DMSO などの非プロトン性極性溶媒に対して不溶であり耐溶剤性を示した。これはトリフェニルトリアジン骨格の平面構造に起因して PI 分子鎖の凝集が促進されたためであると考えられる。一方で、6FDA 系 PI では、嵩高い連結基であるヘキサフルオロイソピリデン基を有するためにポリイミド分子鎖の凝集が阻害され、自由体積が増加したために、加熱下で NMP や DMAc に溶解した。

PI フィルムの熱特性を Table 2 に示した。

Table 2. Thermal properties of PI films

Dianhydride	T_g (°C)		T_{d5}^c (°C)		T_{d10}^d (°C)		T_c^e (°C)	CTE 800 °C (N ₂) (ppm/°C)
	TMA ^{a)}	DMA ^{b)}	Air	N ₂	Air	N ₂	800 °C (N ₂)	
PMDA	-	-	566	563	593	587	58	-
BPDA	365	382	569	572	607	602	61	46
6FDA	356	352	526	535	542	555	59	68
PBBTMA	329	328	479	483	508	509	47	48
PBBTMA:PMDA =30:70	407	391	536	535	578	570	55	50

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.

PMDA、BPDA および 6FDA から得られる PI フィルムの空気中および窒素中の熱分解温度 (T_{d5}) はそれぞれ 526~569°C と 535~572°C であり、窒素中 800°C における炭化収率は 55~61% と高い熱安定性を示した。これは平面構造のトリフェニルトリアジン骨格の共鳴安定化効果に起因するものである。PBBTMA からの PI はエステル結合を有するために、 T_{d5} は空気中 479°C、窒素中 483°C と低くなった。

また、PI フィルムのガラス転移温度 (T_g) は 328~391°C (DMA 測定) と高い値を示した。剛直な PMDA 系 PI のフィルムが脆いために T_g を測定することができなかったが、PBBTMA/PMDA (30/70) の PI 共重合体においては 391°C の非常に高いガラス転移温度を示した。

さらに、TMA 測定により求めた PI フィルムの熱膨張係数 (CTE) は 46~68 ppm/°C であり、6FDA 系 PI フィルムを除き、比較的小さな CTE 値を示した。これは平面構造で π - π スタッキング相互作用が期待されるトリフェニルトリアジン骨格の導入により、PI 分子鎖の部分的な凝集が促進されたためであると考えられる。特に、PBBTMA/PMDA (30/70) からの PI 共重合体においては、CTE 値を増大させることなくガラス転移温度を大幅に向上させることに成功した。一方で、6FDA 系 PI フィルムでは、嵩高い連結基であるヘキサフルオロイソピリデン構造により、 π - π スタッキング相互作用による PI 分子鎖の凝集が抑制され、CTE 値が増大したと考えられる。

3.3 ポリイミドの光学特性

PI フィルムの屈折率の結果を Table 3 に示す。平均屈折率 (n_{ave}) は 1.649~1.754 で

あり、平均屈折率から算出される誘電率 (ϵ) は 2.99~3.38 を示した。特に、6FDA 系 PI フィルムでは、平均屈折率が 1.649 で誘電率が 2.99 と最も低い値を示した。6FDA がフッ素原子を含む嵩高いヘキサフルオロイソプロピリデン構造を有していることから、分子屈折が小さく、かつ PI 分子鎖の凝集が阻害され、自由体積が増加したことで誘電率が低い値を示したと考えられる。

また、複屈折 ($\Delta n = n_{dTE} - n_{dTM}$) と熱膨張係数 (CTE) の関係を考察すると、PMDA 系 PI ($\Delta n = 0.0161$, CTE = -)、BPDA 系 PI ($\Delta n = 0.0216$, CTE = 46 ppm/°C)、6FDA 系 PI ($\Delta n = 0.0010$, CTE = 68 ppm/°C)、PBBTMA 系 PI ($\Delta n = 0.0686$, CTE = 48 ppm/°C)、PBBTMA/PMDA (30/70) 系 PI ($\Delta n = 0.0306$, CTE = 50 ppm/°C) となり、複屈折が大きい場合に、熱膨張係数が小さくなる傾向にあることがわかる。したがって、トリフェニルトリアジン骨格の部分的な π - π スタッキング相互作用によって分子鎖の部分的な凝集が起こり、熱膨張係数が低下するものと考察した。

Table 3. Refractive index of PI films

Dianhydride	Mode ^{a)}	$n^{b)}$			$n_{ave}^{c)}$	$\epsilon^{d)}$
		n_F	n_d	n_C		
PMDA	TE	1.8052	1.7590	1.7409	1.7537	3.38
	TM	1.7862	1.7429	1.7257		
BPDA	TE	1.8056	1.7574	1.7397	1.7502	3.37
	TM	1.7791	1.7358	1.7190		
6FDA	TE	1.6797	1.6496	1.6167	1.6493	2.99
	TM	1.6794	1.6486	1.6121		
PBBTMA	TE	1.7747	1.7398	1.7254	1.7127	3.23
	TM	1.6968	1.6712	1.6595		
PBBTMA:PMDA= 30:70	TE	1.7556	1.7373	1.7212	1.7272	3.28
	TM	1.7407	1.7067	1.6921		

a) TE; in-plane refractive index, TM; out-of-plane refractive index. b) Refractive index by a Prism coupler (F-line : 486 nm, d-line : 588 nm, c-line : 656 nm). c) $n_{ave} = \sqrt{(2 \times T_E^2 + T_M^2) / 3}$: n_{TE} and n_{TM} were used at a wavelength of 588 nm. d) Dielectric constant calculated from the equation : $\epsilon = 1.1 n_{ave}^2$.

4. 結論

トリフェニルトリアジン骨格を有する新規なジアミンから、二段階の熱イミド化法によりトリフェニルトリアジン骨格を主鎖に有するポリイミドフィルムを簡便に作製することができた。得られたポリイミドフィルムは、ガラス転移温度が 300°C 以上で熱分解温度が 500°C 以上の高い耐熱性を示した。また、熱膨張係数が 50 ppm/°C の比較的小さい値を示した。以上の結果から、剛直な平面構造を有するトリフェニルトリアジン骨格を有するポリイミドは、高いガラス転移温度、高い熱分解温度および比較的低い熱膨張係数を有することが明らかとなった。

5. 参考文献

- 1) 日本ポリイミド・芳香族系高分子研究会編, 新訂最新ポリイミド—基礎と応用—, NTS (2010).