

高温溶液重縮合法によるトリフェニルトリアジン含有 ポリアリレートの合成と特性

(岩手大院総理工) 中村聖斗・塚本 匡・芝崎祐二・大石好行

【要旨】

剛直で平面構造のトリフェニルトリアジン構造を有するジカルボン酸クロリドを合成し、ビスフェノールとの高温溶液重縮合により新規なトリフェニルトリアジン含有ポリアリレートを合成した。得られたポリアリレートの空気中における 5%重量減少温度は 440°C 以上で、ガラス転移温度は 250~270°C であった。トリフェニルトリアジン構造を主鎖に導入したポリアリレートは、高い耐熱性と 20 GHz の高周波数帯において低い誘電特性を示した。

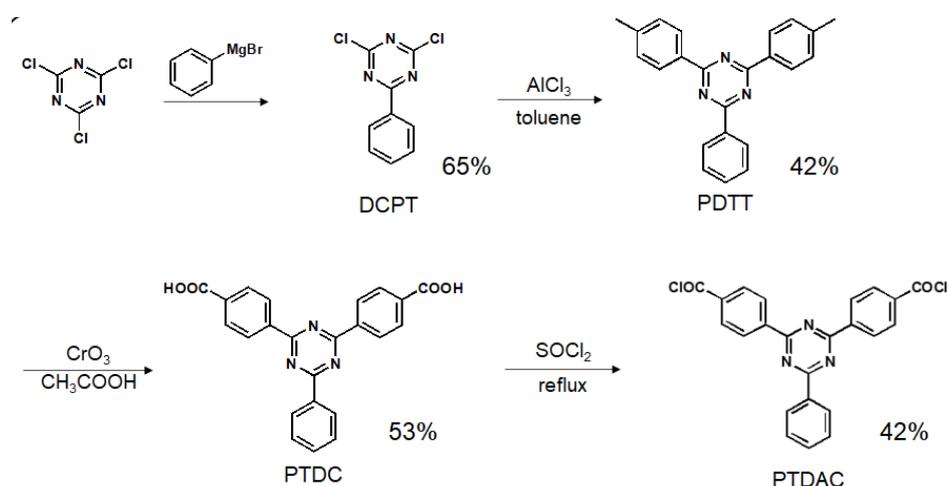
1. 緒言

全芳香族ポリエステル (ポリアリレート) は、屈曲性の構造を含む中程度の耐熱性を示す非晶性のポリアリレートと、剛直性の構造を含み高耐熱性の高結晶性および熔融液晶性のポリアリレートに大きく分類される。これらのポリアリレートはそれぞれに適した重合法、例えば、溶液重縮合法、相間移動触媒重縮合法、熔融重縮合法により合成され、化学構造と特性が明らかにされている^{1,2)}。トリフェニルトリアジン骨格は π 共役系の剛直な平面構造を有していることから、トリフェニルトリアジン骨格を有するポリマーは高い耐熱性などが期待される。そこで本研究では、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アリレートを合成し、その特性におよぼすトリアジン骨格の影響を明らかにすることを目的とした。

2. 結果と考察

2-1. モノマーの合成

トリフェニルトリアジン含有ジカルボン酸クロリド (PTDAC) は、安価で高反応性を示す塩化シアヌルから 4 段階の反応で簡便に合成した (Scheme 1)。すなわち、既報³⁾の改良によりトリフェニルトリアジン含有ジカルボン酸 (PTDC) を合成し、次いで塩化チオニルによる塩素化を行うことで PTDAC を合成し、昇華 (215°C/0.02 Torr) により精製した。合成した PTDAC は、FT-IR、¹H NMR、元素分析により同定した。



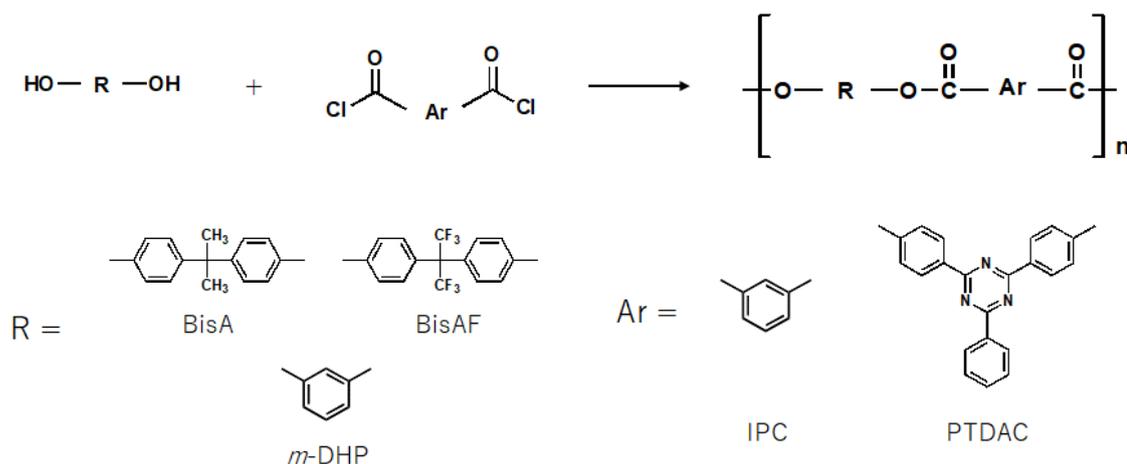
Scheme 1. Synthesis of PTDAC

2-2. ポリアリレートの合成

合成したジカルボン酸クロリド (PTDAC) は溶解性が低く、ニトロベンゼンには加熱溶解性を示した。そこで、ニトロベンゼンを用いる高温溶液重縮合によりポリアリレートの合成を検討した。ビスフェノール (BisA、BisAF、*m*-DHP) と PTDAC をニトロベンゼン中 180°C で 12 時間重縮合させてポリアリレートを作成した (Scheme 2)。また、トリフェニルトリアジン骨格がポリアリレートにおよぼす影響を明らかにするために、比較としてイソフタル酸クロリド (IPC) からのポリアリレートも合成した。

ポリアリレートの合成結果を Table 1 に示す。得られたポリアリレートの対数粘度 (η_{inh}) は濃硫酸中において 0.44~0.70 dL/g であり、高分子量体として得られた。ポリアリレートは高温のニトロベンゼンに可溶なため均一系で重合は進行し、高分子量のポリアリレートが生成した。一方、PTDAC-*m*-DHP 系のポリアリレートはニトロベンゼンに不溶なため、重合中にポリマーが沈殿し分子量 ($\eta_{inh} = 0.44$ dL/g) が低くなったと考えられる。

合成したトリフェニルトリアジン含有ポリアリレートの構造は FT-IR により同定を行なった。1752 cm^{-1} にエステル結合の C=O 伸縮振動に対応する吸収、1584 cm^{-1} にトリアジン環の C=N 伸縮振動に対応する吸収、1061 cm^{-1} にトリフルオロメチル基の C-F 伸縮振動に対応する吸収がそれぞれ観測できたことにより、ポリアリレートの合成を確認した。



Scheme 2. Synthesis of polyarylates

Table 1. Synthesis of polyarylates ^{a)}

diol	diacid chloride	Temp.(°C)/ Time(h)	Solvent ^{a)} (mL)	Yield (%)	η_{inh}^b (dL/g)	Remarks
BisA	IPC	180 / 12	10	> 99	0.68	Homogeneous
	PTDAC	180 / 12	10	93	0.70	
BisAF	IPC	180 / 12	10	> 99	0.75	Homogeneous
	PTDAC	180 / 12	10	89	0.66	
<i>m</i> -DHP	IPC	180 / 12	15	95	0.52	Homogeneous
	PTDAC	180 / 12	15	57	0.44	Precipitation

a) Diacid chloride = 2.5 mmol, Diol = 2.5 mmol. Solvent : Nitrobenzene. b) Measured in conc. H₂SO₄ at 30 °C.

2-3. 熱特性

ポリアリレートは NMP、DMAc、THF などの有機溶媒に不溶となり高い耐溶剤性を示したため、ホットプレスを用いて黄色から褐色で透明なフィルムを作製した。Table 2 にポリアリレートの熱特性を示す。PTDAC から得られるポリアリレートの空気中における 5%重量減少温度 (T_{d5}) は 439~481°C であった。IPC から得られるポリアリレート ($T_{d5} = 450\sim 463^\circ\text{C}$) と比較して同等の値を示したことから、従来のポリアリレート同様に高い熱安定性を有していることを確認した。また、PTDAC 系ポリアリレートのガラス転移温度 (T_g) は 258~278°C (DSC) であり、IPC 系ポリアリレート ($T_g = 148\sim 202^\circ\text{C}$) と比較して 80~110°C ほど高い値となった。剛直で平面構造のトリフェニルトリアジン骨格を主鎖に導入したために、ガラス転移温度が大きく向上したことがわかる。また、TMA 測定によって得られた熱膨張係数 (CTE) は 70~77 ppm/°C であり、IPC 系ポリアリレートの 78~103 ppm/°C と比較して小さい値であった。平面構造のトリフェニルトリアジン骨格の部分的な分子間 π - π スタッキングにより PTDAC 系ポリアリレートの寸法安定性が向上したと考えられる。

Table 2. Thermal properties of polyarylates ^{a)}

diol	acid chloride	T_g ^{a)} (°C)			T_{d5} ^{b)} (°C)		T_{d10} ^{b)} (°C)		Cy ^{c)} (%)	CTE ^{d)} (ppm / °C)
		DSC	TMA	DMA	Air	N ₂	Air	N ₂		
BisA	IPC	189	196	183	463	480	484	492	26	103
	PTDAC	271	269	251	439	483	477	497	34	77
BisAF	IPC	202	197	181	459	497	471	514	43	102
	PTDAC	278	281	265	481	519	512	531	59	70
<i>m</i> -DHP	IPC	148	157	145	450	482	470	497	39	78
	PTDAC	258	264	255	454	479	480	503	46	70

a) By DSC, TMA, and DMA in N₂ at a heating rate of 20 °C/min, 10 °C/min, and 2 °C/min, respectively. b) By TGA measurement in air and N₂ at a heating rate of 10 °C/min. c) Char yield at 800 °C. d) Measured by TMA.

2-4. 機械特性

Table 3 に引張試験によって評価したポリアリレートの機械特性の結果を示す。PTDAC 系ポリアリレートの引張破断強度 (T_s) は 74~87 MPa、破断伸び (E_b) は 6.0~7.5%、引張弾性率 (T_m) は 2.0~2.3 GPa であり、IPC 系ポリアリレート ($T_s = 43\sim 103$ MPa、 $E_b = 3.6\sim 8.1\%$ 、 $T_m = 1.7\sim 2.3$ GPa) と同程度の機械特性を有していることが確認された。

Table 3. Mechanical properties of polyarylate films

diol	diacid chloride	Thickness (μm)	T_s ^{a)} [MPa]	E_b ^{b)} [%]	T_m ^{c)} [GPa]
BisA	IPC	104	43	3.6	1.8
	PTDAC	120	- ^{d)}	- ^{d)}	- ^{d)}
BisAF	IPC	96	63	8.1	1.7
	PTDAC	143	74	7.5	2.0
<i>m</i> -DHP	IPC	100	103	5.9	2.3
	PTDAC	155	87	6.0	2.3

a) Tensile strength. b) Elongation at break. c) Tensile modulus. d) Not measured (Brittle).

2-5. 誘電特性

ポリアリレートの 20 GHz の高周波数帯における誘電特性を空洞共振法により測定した (Table 4)。PTDAC 系ポリアリレートの誘電率 (D_k) は 2.62~2.92 であり、IPC 系ポリアリレートと比較すると、同等の値 ($D_k = 2.62 \sim 3.06$) であった。特に、フッ素含有の BisAF 系ポリアリレートが最も低い誘電率を示した。また、PTDAC 系ポリアリレートの誘電正接 (D_f) は 0.0047~0.0049 の低い値を示した。剛直な *m*-DHP からの IPC 系ポリアリレートの誘電正接 (D_f) は 0.0049 と低い値を示したが、嵩高いヘキサフルオロイソプロピリデン構造を有する BisAF からの IPC 系ポリアリレートの誘電正接 (D_f) は 0.0072 と高くなっている。BisAF からの PTDAC 系ポリシアヌレートの誘電正接 (0.0047) が低いのは、剛直で平面性のトリフェニルトリアジン構造の導入によって主鎖の分子運動性が低下したためであると考えられる。

Table 4. Dielectric properties of polyarylate films ^{a)}

diol	diacid chloride	Thickness (μm)	D_k ^{a)}	D_f ^{a)}
BisA	IPC	94	2.81	0.0055
	PTDAC	-	-	-
BisAF	IPC	90	2.62	0.0072
	PTDAC	153	2.62	0.0047
<i>m</i>-DHP	IPC	104	3.06	0.0043
	PTDAC	135	2.92	0.0049

a) Measured by cavity resonator at 20 GHz (TE Mode). D_k : Dielectric constant, D_f : Dissipation factor.

3. 結論

本研究では、剛直で平面性のトリフェニルトリアジン骨格を導入したポリアリレートを高温溶液重縮合法により合成し、その特性を評価した。合成したポリアリレートは有機溶媒に不溶であった。濃硫酸溶液の対数粘度は 0.4~0.7 dL/g であり高分子量体で得られ、FT-IR により構造を確認した。トリフェニルトリアジン含有ポリアリレートは、高いガラス転移温度と低い熱膨張係数を有し、高耐熱性で寸法安定性に優れていた。また、トリフェニルトリアジン構造を有するポリアリレートの分子運動性が低下するために、高周波数帯において比較的良好な低誘電特性を示した。

4. 参考文献

- 1) 高分子学会編, 高性能芳香族系高分子材料, 丸善, pp.136-141 (1990).
- 2) 高分子学会編, 新高分子実験学 3, 高分子の合成・反応 (2) 縮合系高分子の合成, 共立出版, pp.87-95 (1996).
- 3) G. Yu, B. Li, J. Liu, S. Wu, H. Tan, C. Pan, X. Jian, *Polym. Degrad. Stab.*, **97**, 1807 (2012).