

ポリイミド／長鎖アルキル基含有ビニルポリマー系のブレンドフィルムへの紫外線照射による表面濡れ性の制御

久留米高専・久留米高専専攻科 津田祐輔・山口優

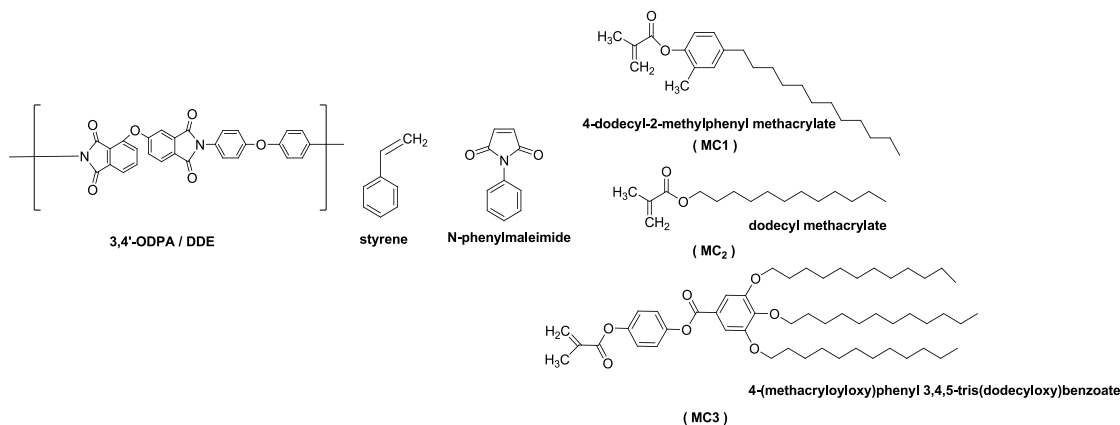
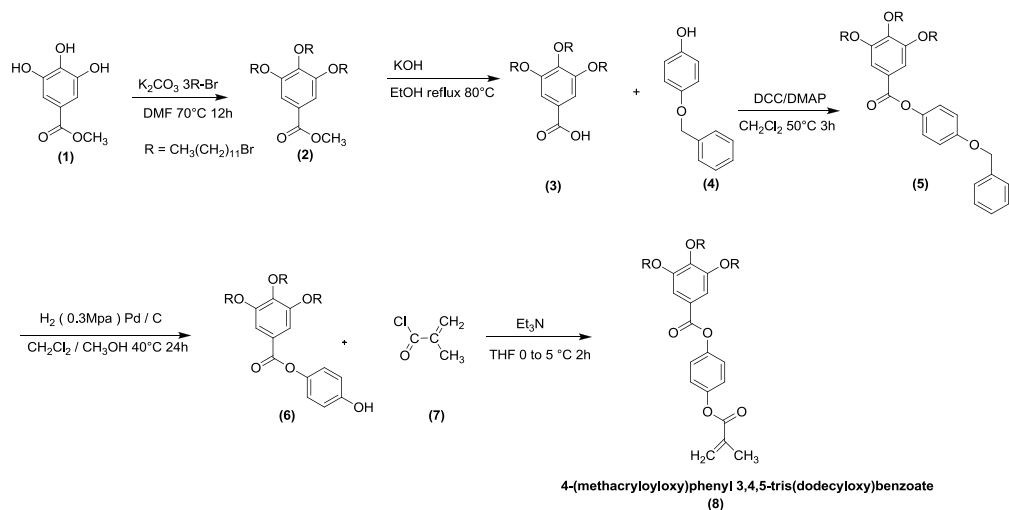
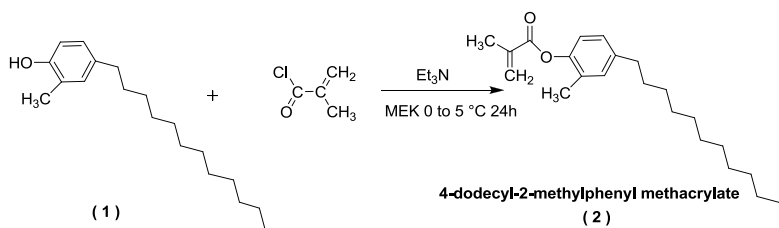
要旨: メタクリル酸クロリドを用いた長鎖アルキル基を有する新規ビニルモノマーの合成、それらの新規ビニルモノマーを用いた3元共重合体の合成に成功した。重合した各ビニルポリマーは、それぞれ十分な分子量、耐熱分解性、成膜性を有していた。また汎用ポリイミドとのブレンドフィルムは長鎖アルキル基含有ビニルポリマーを10wt%と低濃度でブレンドしたにも関わらず、単独フィルムと同等の撥水性が得られることが判明し、長鎖アルキル基の表面移行が確認された。一方、UV(254nm)照射による表面濡れ性の制御は確認できなかった。

1. 諸言

本研究室では長鎖アルキル基含有ポリイミドを合成し、紫外線照射による表面濡れ性の制御を系統的に研究している。本研究では、モノマー種が豊富で重合が容易なビニルポリマーに着目し、ポリイミドと長鎖アルキル基含有ビニルポリマーのブレンド系における紫外線照射による表面濡れ性の制御について検討を行った。骨格ビニルポリマーは耐熱性、ポリイミドとの相溶性を考慮してスチレン/N-フェニルマレイミド共重合体に設定した。長鎖アルキル基を含有する新規に合成したビニルモノマーを用いビニルポリマーをラジカル重合で合成し、汎用ポリイミドとのポリマーブレンドにおける紫外線照射による表面濡れ性の制御について検討を行った。

2. 実験

メタクリル酸クロリドを用いて長鎖アルキル基を有する新規ビニルモノマーの合成を行った。モノマー(2, MC1)は長鎖アルキル基1本を持ち、出発原料として4-ドデシル-*o*-クレゾールを用いて1ステップで合成を行った(Scheme 1)。モノマー(8, MC3)は長鎖アルキル基を3本持ち、出発原料としてガリック酸メチルを用いて5ステップで合成を行った(Scheme 2)。尚、メタクリル酸ドデシル(MC2)は市販品を用いた。次に、Scheme 3に示すように各ビニルモノマー、開始剤(AIBN)を用いたラジカル重合によりNMP中、60°C、4hで共重合体を合成した。重合した各ビニルポリマー(共重合体)はGPCによる分子量測定、TGAによる熱重量減少温度測定を行った。また、各ビニルポリマー単独フィルム、汎用ポリイミド[3,4'-oxydiphthalic anhydride(3,4'-ODPA)/diaminodiphenylether(DDE)]/ビニルポリマー=90/10wt%の組成のブレンドフィルムをキャスト法により作成し、紫外線(254nm, 0, 2, 4, 6, 8J)を照射し、水に対する接触角変化を測定した。また、ATRを用いた表面分析を行った。



3. 結果と考察

重合した各ビニルポリマーの物性を下記 (Table 1.) に示す。

Table 1. Properties of vinyl polymers

Monomer					Polymer				
					Molecular Weight ^a			Td ₁₀ ^b	
mol%					Mn	Mw	Mw/Mn	^o C(in Air)	^o C(under N ₂)
PMI	Styrene	MC1	MC2	MC3					
50	50	-	-	-	16,404	56,554	3.4	388	403
33	33	33	-	-	16,486	34,520	2.1	349	347
40	40	20	-	-	13,767	43,814	3.2	397	390
33	33	-	33	-	29,098	71,397	2.5	358	387
40	40	-	20	-	23,215	54,396	2.3	360	389
33	33	-	-	33	36,189	81,337	2.2	364	382
40	40	-	-	20	33,385	82,427	2.5	359	380

a) Determined by GPC in CHCl₃ with a series of polystyrenes as a standard at 40°C. b) 10% weight loss temperature measured by TGA at a heating rate of 10°C/min.

重合した7種類のビニルポリマーは、10%熱重量減少温度が350℃から400℃と十分な耐熱性を有していた。DSCによるガラス転移温度は、現時点では判別し難くTMA(針侵入)など他の手法を検討予定である。ポリマーの分子量に関しては、一般的なビニルポリマーと比較すると低い値を示しているが、重合系の粘度を抑えるため反応を4時間で止めたことが原因と考えられ、反応時間の延長等で高分子量化を図ることも可能であると考えられる。尚、今回得られたビニルポリマーはいずれも十分な成膜性を有している。ビニルポリマーフィルム及び汎用ポリイミド/ビニルポリマー = 90/10wt%の組成でブレンドしたフィルムの水に対する接触角の測定結果を下記 (Table 2. Table 3.) に示す。

Table 2. Water contact angles of vinyl polymer films after UV light irradiation

Monomer					Water contact angle after UV irradiation ^{a)}				
mol%					0J	2J	4J	6J	8J
PMI	Styrene	MC1	MC2	MC3					
50	50	-	-	-	83.0	85.8	87.1	83.7	81.0
33	33	33	-	-	92.1	86.9	85.7	90.3	90.2
40	40	20	-	-	100.4	98.8	97.4	97.5	98.8
33	33	-	33	-	87.0	86.6	86.7	85.8	86.1
40	40	-	20	-	85.0	88.2	86.4	88.5	86.9
33	33	-	-	33	96.4	96.0	95.2	91.8	90.5
40	40	-	-	20	93.7	93.6	92.2	88.2	88.0

^{a)} Water contact angles (deg) using contact angle meter (Excimer inc., SImage mini) at 25°C after irradiation of UV light (254nm, 0, 2, 4, 6, 8 J).

Table 3. Water contact angles of polymer blend films after UV light irradiation

Polyimide		Monomer		Water contact angle after UV irradiation ^{a)}				
3,4'-ODPA/DDE		Vinyl polymers		0J	2J	4J	6J	8J
1	90wt% [100/100]	Styrene/N-PMI/Vinyl 10wt% [50/50/0]		83.0	83.5	82.8	81.5	75.8
2	90wt% [100/100]	10wt% [33/33/33 (MC1)]		86.3	84.6	85.7	86.2	87.0
3	90wt% [100/100]	10wt% [40/40/20 (MC3)]		90.5	89.9	89.5	85.4	85.4
4	90wt% [100/100]	10wt% [33/33/33 (MC3)]		96.7	94.2	92.7	94.7	93.9

^{a)} Water contact angles (deg) using contact angle meter (Excimer inc., SImage mini) at 25°C after irradiation of UV light (254nm, 0, 2, 4, 6, 8 J).

ビニルポリマーフィルム及びブレンドフィルムの水に対する接触角の紫外線照射エネルギーに対する変移を下記の図 (Figure 1, Figure 2)に示す。

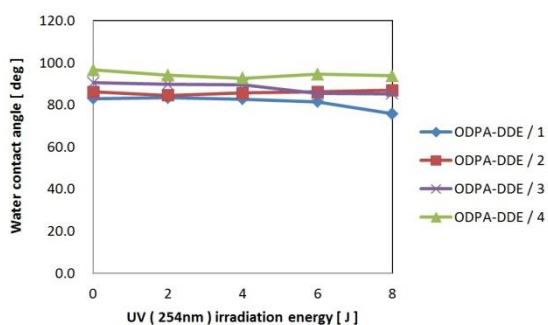


Figure 1. Water contact angle traces of vinyl polymer

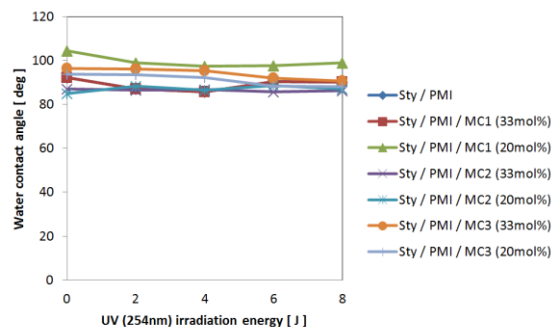


Figure 2. Water contact angle traces of polymer blend

単独フィルムの水に対する接触角測定の結果、長鎖アルキル基を含む系はスチレン / N-フェニルマレイミドと比較して初期接触角の向上が見られた。ブレンドフィルムに

関しても、長鎖アルキル基含有ポリマーが 10wt%と少量にもかかわらず初期接触角の向上が見られた。その一方で、期待していた UV (254nm) 照射における接触角の低下は見られなかった。これまでの研究により、ポリアミド系のフィルムではフェニルエステル基を含むものは紫外線照射後に接触角の大きな低下が見られているが、ビニルポリマー系ではその効果は見られなかった。これは、ポリアミドとビニルポリマーでは表面官能基の出現状態(モルフォロジー)が異なることが原因であると推測される。

ATR を用いた表面分析の結果を下記 (Figure 3, Figure 4) に示す。

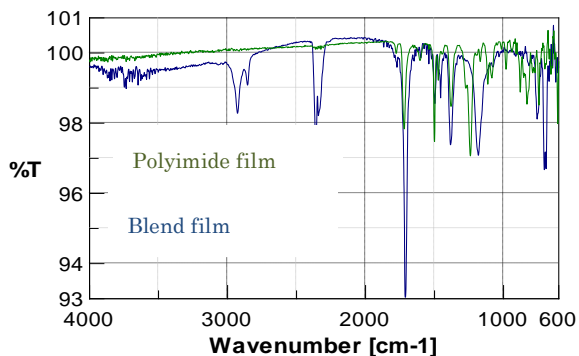


Figure 3. ATR of blend and Polyimide film by solvent casting

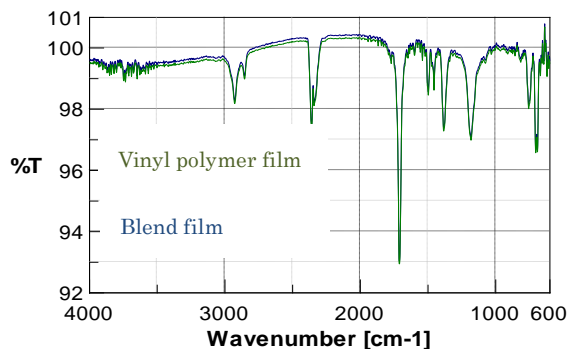


Figure 4. ATR of vinyl polymer and blend film by solvent casting

Figure 3 に示した結果より、ブレンドフィルム (3,4'-ODPA/DDE ポリアミドに ST/N-PMI/MC-3 (40/40/20) を 10 wt% ブレンド) においては表面における長鎖アルキル基の存在が確認された。また、Figure 4 に示した結果より、ビニルポリマー単独フィルム (ST/N-PMI/MC-3 = 40/40/20) とブレンドフィルムは同等の表面組成を持つと考えられ、ブレンドフィルムにおける長鎖アルキル基の表面移行が推測された。

4. 結論

重合した各ビニルポリマーは、それぞれ十分な分子量、成膜性、耐熱分解性を有していた。接触角測定の結果より、各ビニルポリマー単独フィルムの接触角は、長鎖アルキル基を導入することで約 100°C となり高い撥水性を示した。また、ブレンドフィルムにおいては長鎖アルキル基含有ビニルポリマーの量が 10wt% と少量にも関わらず単独フィルムと同等の撥水性が得られることが判明し、長鎖アルキル基の表面移行が推測された。一方、UV (254nm) 照射による表面濡れ性の制御は確認できなかった。これは、表面のモルフォロジーがポリアミドと異なることが原因であると推測される。

5. 参考論文

- 1) Y. Tsuda, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **Vol. 26**, pp. 345-350 (2013).
- 2) 津田祐輔, 橋本有紀, 松田貴暁, *高分子論文集*, **68** 巻, pp. 24-32 (2011)
- 3) Y. Tsuda, "Polyimides Bearing Long-Chain Alkyl Groups and Their Application for Liquid Crystal Alignment Layer and Printed Electronics" in *INTECH Book, "Liquid Crystal Displays"*, pp. 3-24, 2011.