

「AURUM™」の開発

三井東圧化学㈱大牟田研究所
玉井正司

1. はじめに

エレクトロニクス製品・各種産業機器・自動車・航空機などの分野で利用される高機能部品の開発には、エンジニアリングプラスチックの使用が不可欠である。厳密で過酷な使用環境のもとで、要求性能が高度化し精度もましてゆく流れのなかで、基礎材料としてのエンブラも、必然的に、より高性能な素材の開発が必要とされている。スーパーエンブラの中でも特にポリイミド樹脂は、最も優れた耐熱性、機械強度、電気的性質、耐環境特性、難燃性等を有していることから民生機器から産業機器、さらには原子力関連、航空宇宙領域に至る広範な分野で実用化されている。そしてその製品形態は精密成形品・フィルム・薄膜コーティング・ワニス・繊維・プリプレグ等、実に多様である。しかしながら、従来材料は熱硬化または非熱可塑性であるため、成形加工性に乏しく、より広範な応用展開を妨げる抑制要因となっていた。ポリイミド樹脂が本来有する優れた特性を損なうことなく、この点を克服することが、我々、化学・樹脂メーカーの長年にわたる技術的課題であった。当社は、伝統的に医薬・農薬・染料を中心とする有機合成化学に技術的基盤をおいており、これらを通じて培われた技術蓄積をもとに、上記課題を克服すべく熱可塑性ポリイミドの研究に着手し、AURUM™を開発するに至った。熱可塑性ポリイミド樹脂AURUM™を開発するにあたり、我々は、まずはじめに「ポリイミドの骨格構造と耐熱性および熔融流動性の関係を明らかにする。」ことを目的として研究を開始した。本日はその研究成果について概略報告する。

2. 実験

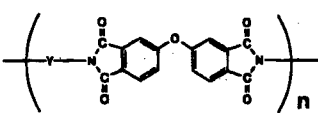
本研究に用いたジアミン化合物のうちパラ位にアミノ基を有するジアミン化合物はp-クロロニトロベンゼンとジフェノール類を縮合させジニトロ化合物を合成後、それを還元することにより合成した。またメタ位にアミノ基を有するジアミン化合物については、メタアミノフェノールとジクロロ化合物類を縮合させるか、またはジニトロベンゼンとジフェノール類を縮合させた後、還元する方法で合成した¹⁾。また各種テトラカルボン酸二無水物類は市場から購入またはサンプルとしていただいたものを使用した。ポリイミドは、塩基触媒存在下加熱m-クレゾール中でジアミン化合物とテトラカルボン酸二無水物とを反応させる通常の方法で合成した。ポリイミドの合成においては、その骨格構造の相違がポリイミド樹脂の耐熱性(Tg)や熔融流動性に極力反映される様にとの配慮から分子量(η)は0.45~0.54 dl/gの範囲に統一した。 η はテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とのモル比を適正に選択することによりコントロールした。また得られたポリイミドの分子末端は無水フタル酸を用いて末端封止し

た。 η は0.5 g/dl濃度で混合溶媒 (p-クロロフェノール/フェノール=9/1 wt/wt) に溶解した後35°Cで測定した。またポリイミドのガラス転移温度 (T_g) および融点 (T_m) はDSCを用い、16°C/minで加熱することにより測定した。溶融流動性は溶融流動開始温度を測定し目安とした。溶融流動開始温度は高化式フローテスターを使用し、1mm (直径) x 10mm (長さ) のオリフィスを用いて、樹脂をシリンダー内に装てんし、荷重100Kg/cm²下で5°C/minで加熱することにより樹脂が溶融流動しだす温度を読みとり溶融流動開始温度とした。

3. 結果と考察

ガラス転移温度 (T_g) ; 表1にODPAと各種エーテル系ジアミン化合物とから得られたポリイミドの η 、 T_g 、 T_m について纏めて示す。P2~P8いずれのポリイミドも η が0.45~0.54 dl/gの範囲にそろえられている。P1~P4はいずれもアミノ基の置換位置がパラ位のジアミンから得られたポリイミドであり、P1からP4になるに従いジアミンの分子鎖長は長くなっている。そしてポリイミド合成に使用したジアミン化合物の分子鎖長が長くなるに従いその T_g は326°Cから204°Cまで低下してゆくことが判る。この傾向はアミノ基の置換位置がメタ位であるジアミン化合物を用いたP5~P8においても同様であり、ジアミンの分子鎖長が長くなるに従って T_g は261°Cから181°Cへ低下してゆく。しかしながら、 T_m と用いたジアミン化合物の分子鎖長との間には明瞭な相関は見られない。図1に表1中のジアミンのベンゼン環の数と得られたポリイミドP1~P8の T_g の関係について示す。この結果よりジアミン中のベンゼン環の数が同じ場合、パラ位にアミノ基を有するジアミンから得られたポリイミドの T_g の方がメタ位にアミノ基を有するジアミンから得られたポリイミドの T_g よりも高いことがわかる。

(表1) 異なる分子鎖長を持つジアミンから得られるポリイミドの T_g



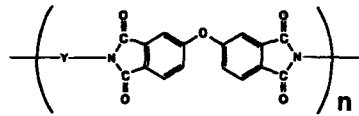
Polyimide	dianhydride	Y	η (dl/g) ^a	T_g (°C) ^b	T_m (°C) ^b
P1	ODPA		1.5 ^c	326	N.D. ^d
P2	ODPA		0.52	242	374
P3	ODPA		0.50	222	428
P4	ODPA		0.45	204	332
P5	ODPA		0.47	261	491
P6	ODPA		0.49	205	N.D.
P7	ODPA		0.45	189	318
P8	ODPA		0.54	181	N.D.

- a. Inherent viscosity (η) determined on 0.5% solutions in a solvent (p-chlorophenol/phenol=9/1 on the weight basis) at 35°C.
b. Differential Scanning Calorimetry at a heating rate of 16°C/min.
c. Insoluble in a solvent for η measurement.
d. Not detected.

表2にベンゼン環の数が2および3個のエーテル系ジアミンとODPAとから得られる

ポリイミドの η 、 T_g 、 T_m を纏めて示す。表中P2、P9、P10のポリイミドは構造型体の関係にある。またP11、P12、P8、P13も同様に構造異性体の関係にある。P2、P9、P10の比較より、用いたジアミン中のメタ結合の比率が増加するに従い得られたポリイミドの T_g は242°Cから205°Cまで低下することが判る。またこの傾向はベンゼン環数が3個のジアミンを用いたポリイミドP11、P12、P8、P13においても同様であることが判る。またP11とP12およびP11とP8の T_g 値の比較より、同じメタ結合比率のものであっても、メタ位にアミノ基が結合したジアミンを用いたものほど得られたポリイミドの T_g は低くなることが判る。

(表2) 構造異性体関係にあるポリイミドの T_g



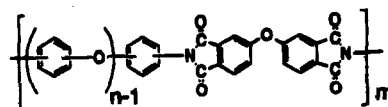
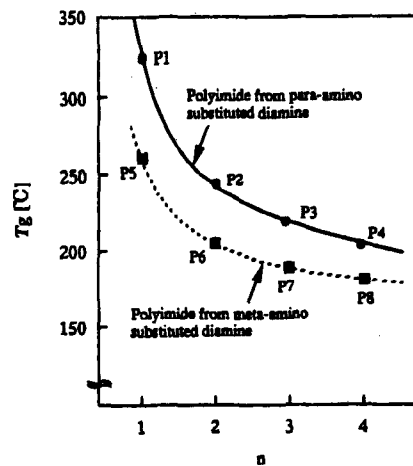
Polyimide	dianhydride	Y	η (dl/g) ^a	T_g (°C) ^b	T_m (°C) ^c
P2	ODPA		0.52	242	374
P9	ODPA		0.56	219	325
P10	ODPA		0.49	205	N.D. ^c
P11	ODPA		0.50	222	428
P12	ODPA		0.50	201	341
P8	ODPA		0.45	189	318
P13	ODPA		0.53	168	N.D.

a. Inherent viscosity (η) determined on 0.5% solutions in a solvent (p-chlorophenol/phenanthrene-9/1 on the weight basis) at 35°C.

b. Differential Scanning Calorimetry at a heating rate of 16°C/min.

c. Not detected.

表3にメタ位にアミノ基を有する各種エーテル系ジアミンと各種テトラカルボン酸二無水物から得られる分子量がほぼ同一であるポリイミドの T_g について纏めて示す。この結果よりメタ系エーテルジアミン中の結合種(X)のフレキシビリティおよびテトラカルボン酸二無水物中の結合種(R)のフレキシビリティが増加してゆくに従い得られるポリイミドの T_g は低下してゆくことが判る。そしてこの結果は、表中に示されているモノマーを適



(図1) ジアミン鎖長がポリイミドの T_g におよぼす影響

切に組み合わせることにより、Tgが254℃から169℃のポリイミドを自由に選択できることを示している。

(表3) ポリイミドの構造とTgの関係

X \ R		Tg (°C) ^a						
		PMDA	DSDA	BPDA	BPDA	BTDA	ODPA	HQDA
	↑	254	237	236	235	224	211	200
	↓	250	232	228	221	216	199	195
	↓	230	222	214	211	205	193	183
	↓	218	215	209	208	201	189	182
	↓	218	212	202	202	195	184	178
	↓	212	208	200	199	192	181	171
	↓	208	207	200	195	186	175	169

^a DMTA Thermal Scanning Calorimetry at a heating rate of 10°C/min

溶融流動性；表4には上記で述べてきたポリイミドの溶融流動性とその構造について纏めた概略図を示す。この表よりテトラカルボン酸二無水物成分としてPMDAを選択した場合、溶融流動性を有するポリイミドを得るためには、パラ系ジアミンの場合はベンゼン環数6以上の長鎖のジアミンが、またメタ系ジアミンの場合はベンゼン環数3以上のジアミンを用いる必要があることが判る。表3および表4の結果より高耐熱性（高Tg）でしかも溶融流動性を有するポリイミドとして、下図2の製造フローで製造されるビフェニル結合を含有するポリイミドを選択しAURUMTMと命名した。このAURUMTMの

(表4) ポリイミドの構造と溶融流動性

$H_2N(\text{C}_6\text{H}_4\text{X})_n\text{NH}_2$, X = -O-, -S-, -CH₂-, -, -CO-, -C(CH₃)₂-, -SO₂- etc.

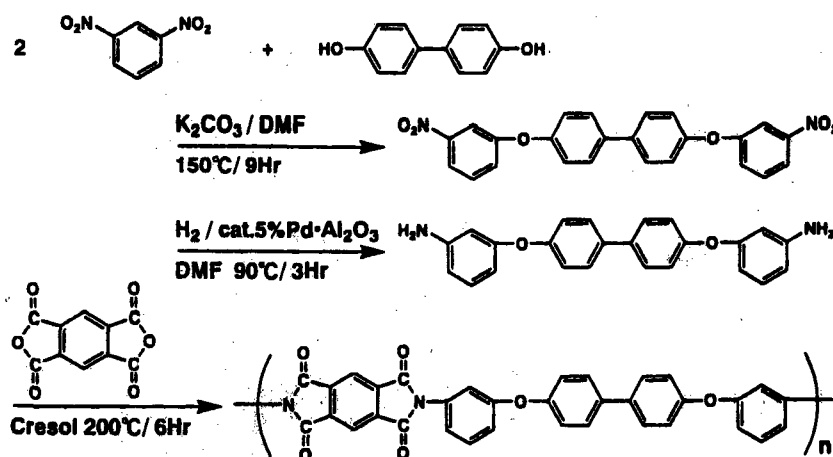
ジアミン		酸無水物				
		PMDA	BPDA	BTDA	ODPA	HQDA
p-位	1					
	2					
	3					
	4					
	5					
	6					
m-位	1					
	2					
	3					
	4	AURUM				

流動性無
 流動性有

(表5) AURUMTMの基本物性

項目	単位	AURUM TM	PEEK	ULTEM 1000	VESEL (SP-1)
ガラス転移温度	°C	250	143	215	-
融点	°C	368	334	-	-
密度	g/cc	1.33	1.30	1.27	1.36
引張強さ	kgf/mm ²	9.40	9.90	10.7	7.38
曲げ強さ	kgf/mm ²	14.0	14.8	14.8	9.84
曲げ弾性率	kgf/mm ²	300	380	337	253
圧縮強さ	kgf/mm ²	12.2	12.2	14.3	-
アイソット衝撃値 (ノッチ付き)	kgfcm/cm	9.0	7.0	5.0	-

基本物性を表5に示す。この結果よりAURUM™は他の耐熱性樹脂と比較しても優れた耐熱性と機械強度を有していることが判る。



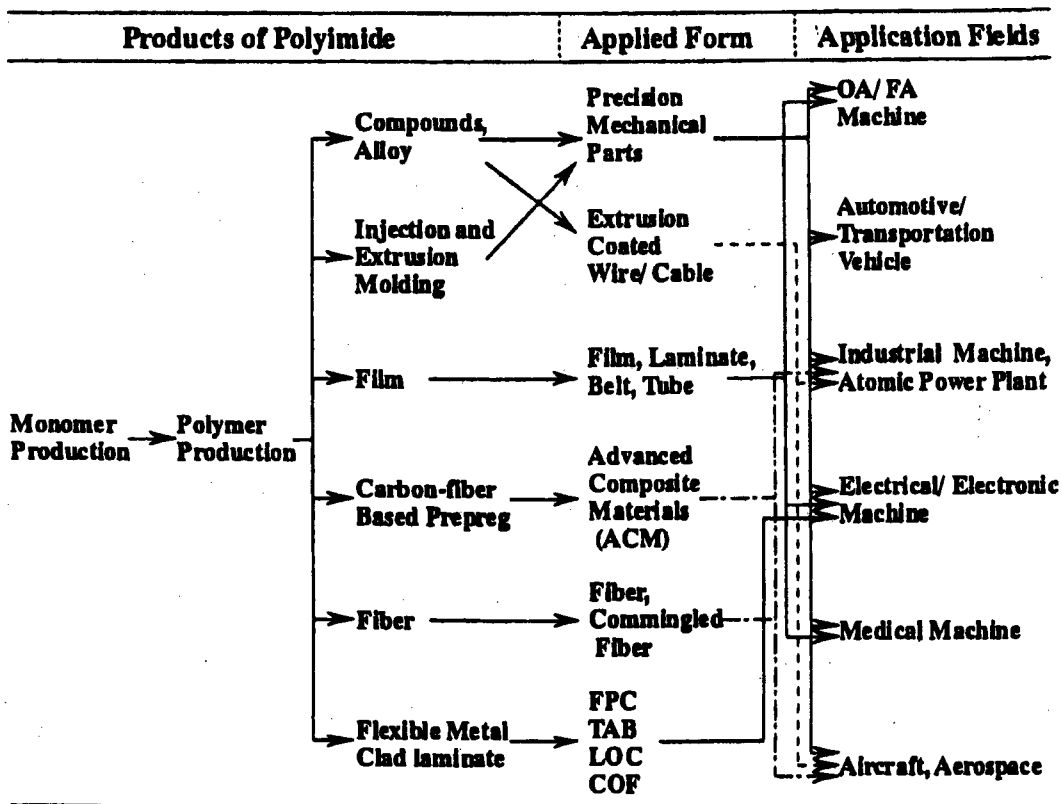
(図2) AURUM™の製造フロー

4. おわりに

この様にして開発してきたAURUM™は従来のポリイミドには無い「熔融成形可能」という特徴を有している為に表6に纏めた各分野での広範な用途展開が進められている。たとえば精密射出成形部品は、多くの場合、炭素繊維やセラミック粉末と複合化したコンパウンドを用いて高速射出成形することにより得られ、耐熱・耐磨耗・無潤滑・寸法精度・強度・耐薬品性などの諸特性を同時に満足する用途（自動車・航空機・産業機器）に既に実用化されている。フィルムは従来の溶液流延法とは異なり、ポリイミド樹脂では前例のない高温押出法（約400℃）で製造し、その生産可能自由度は5～400μmと大きく、生産性も高い。REGULUS™の名称で市場参入している。炭素繊維ブリプレグは、連続系炭素繊維へ当該ポリイミド樹脂を熔融含浸することにより製造され、次世代超音速航空機用一次構造材の候補材として富士重工業(株)、石川島播磨重工業(株)との共同研究（日本航空宇宙工業会の委託研究）、米国主要航空機メーカーおよびNASAでの評価が進められており、世界トップレベルの破壊靱性（CAI値；37kgf/mm²）、高い湿熱強度（177℃-wet時の強度保持率72%）が確認されている。繊維は熔融紡糸法により、繊維化に成功したものであり、4g/den以上の引張強度を有している。前述の先進複合材用途や特殊資材としての用途展開を図っている。フレキシブル基板材料は、熱可塑性ポリイミドの優れた耐熱接着性、電気特性、耐屈曲性などを利用した製品であり、銅箔や非熱可塑性のポリイミドフィルムに直接ポリイミドをラミネートした2層基板（製品名MT-NEOFLEX、米国商標FLEX-I-MID™）またそれにアルミやモリブデン・銅合金など放熱用金属プレートを張り合わせたメ

タルベース基板として製品化している。国内外のエレクトロニクスメーカーがコンピューター部品等に使用している。またAURUM™は日本原子力研究所の報告によれば、1万 μ Radsの γ 線照射後においてもほとんど強度低下が認められないという特に優れた耐放射線特性を有しており、原子炉機器、放射光施設、ウラン濃縮装置など、大量の放射線、電子線に暴露される機械部品に金属代替を目的として評価を行っている。

(表6) AURUM™の用途展開



5. 参考文献

- 1) S.Tamai, A.Yamaguchi, M.Ohta., Polymer 1996 in press.