

# ポリイミドの結晶性発現の構造要因

(JSR(株) 特別研究室 (筑波)) 後藤幸平\*, 秋池利之, 松原 稔

〒305-0841 つくば市御幸が丘 25

TEL; 029-856-1001, FAX; 029-856-1002, \*E-mail; kouhei\_gotou@jsr.co.jp

## 要旨

イミド骨格を含む剛直芳香族連鎖に分子運動性の高い屈曲性基を導入し、融点を制御した結晶性ポリイミド構造を得るためのモノマーの構造要因について考察した。結晶性ポリイミドは配列しやすい構造のテトラカルボン酸 2 無水物の選択が必要十分条件で、併せてアミノ基と置換基が p-配位となる芳香族ジアミンとの組み合わせで得られることを明らかにした。また、屈曲性基の選択によって、融点 300 °C 以下の芳香族ポリイミドの設計が可能となった。

## 1. 緒言

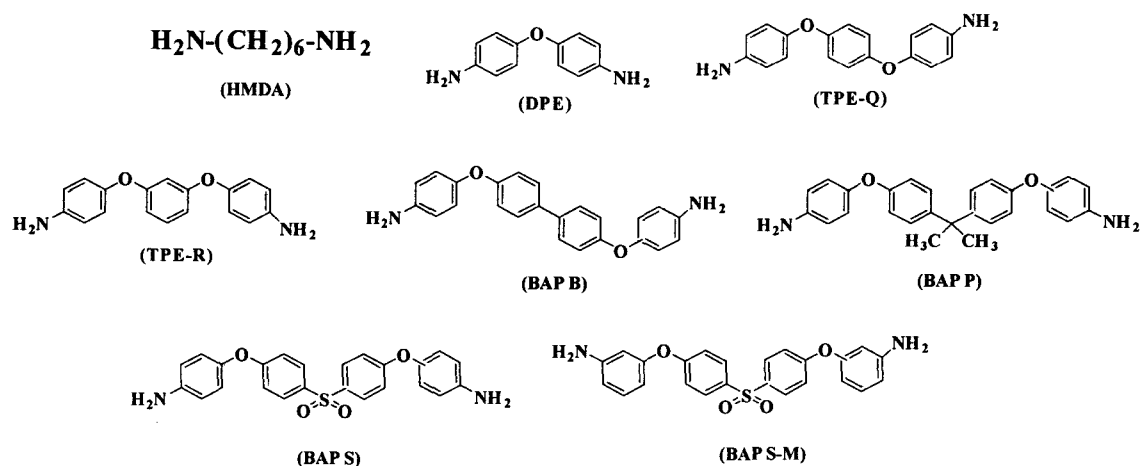
Kapton® (Du Pont)で代表されるように耐熱性の優れた芳香族ポリイミドの多くは非晶性である。一方、結晶性のポリイミドは、Aurum® (三井化学) (T<sub>m</sub> 388 °C)、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸 2 無水物/1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン (TPE-R) からのポリイミド (T<sub>m</sub> 395 °C)<sup>(1)</sup> など、その例は比較的数少なく、しかもその融点は 300 °C 以上を示すのが通常である。加工適性を改良するために融点を下げることができれば、ポリイミドの応用展開の拡大も期待できる。そういう観点から、直鎖脂肪族単位を導入した結晶性ポリイミドの例、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸 2 無水物/テトラメチレンジアミン (T<sub>m</sub> 290 °C) からのポリイミド<sup>(2)</sup>、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸 2 無水物<sup>(3)</sup>、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸無水物<sup>(4)</sup> からのポリエステルイミド (それぞれ、T<sub>m</sub> 156-191 °C<sup>(3)</sup>、T<sub>m</sub> 300-330 °C<sup>(4)</sup>)、トリメリット酸無水物からのポリアミドイミド (T<sub>m</sub> 285-344 °C)<sup>(5)</sup> などが報告されている。しかしながら、これらの系では耐熱性の高いポリイミド構造を有するものの、脂肪族モノマーに起因する化学的耐熱性の低下は避けられないという構造上の課題が残る。

本報告では、イミド骨格を含む剛直芳香族連鎖の鎖長調節を行うための屈曲性基としてエステル基を導入したテトラカルボン酸 2 無水物と芳香族鎖を屈曲性基で連結した芳香族ジアミンをポリイミドの融点制御の観点から選んでポリイミドを合成した。また、得られたポリイミドの特性評価の結果から、ポリイミドを結晶性構造とするための高分子設計上の構造要因について考察した。

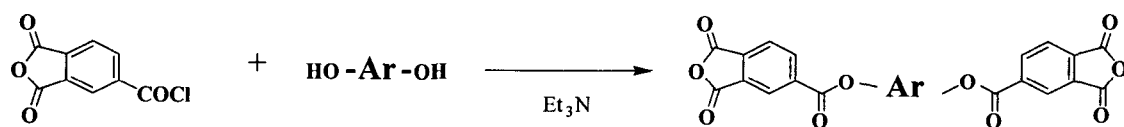
## 2. 実験

### 2.1. 原料

ジアミンは脂肪族ジアミンとしてヘキサメチレンジアミン (HMDA) を用いた。芳香族ジアミンは、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル (DPE), 1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン (TPE-Q), 1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン (TPE-R), 4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル (BAPB), 2,2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン (BAPP), ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン (BAPS), ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン (BAPS-M) を用いた。



テトラカルボン酸 2 無水物 (1), はトリメリット酸無水物と対応するビスフェノール, それぞれハイドロキノン (1a), レゾルシノール (1b), 2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン (Bisphenol A) (1c), 4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン (Bisphenol K) (1d), 4,4'-ジヒドロキシフェニルスルホン (Bisphenol S) (1e) から, THF 溶媒, 受酸剤にトリエチルアミンを用い合成した (Scheme 1)。



Scheme 1 テトラカルボン酸 2 無水物の合成

### 2.2. ポリマー合成

ポリイミドはジアミンとテトラカルボン酸 2 無水物との重付加からポリアミック酸を経由し, 化学的イミド化, または加熱イミド化によって調製した。

### 2.3. 分析・評価

ポリアミック酸の  $\eta_{inh}$  (NMP, 30 °C,  $c = 0.5$  g/dL) を測定し, 相対分子量を求めた。得られたポリイミドの熱分解温度 Td (Air 下 5% 熱分解温度) は, TGA を用いて, 昇温速度 10 °C/分で測定した。転移温度の Tg (ガラス転移温度) と Tm (融点) は, DSC

を用い、N<sub>2</sub>雰囲気下の昇温速度 20 °C/分で測定した。なお、ΔH (結晶化エンタルピー) は DSC を用い、融点以上に昇温後、N<sub>2</sub>雰囲気下の降温速度 20 °C/分で測定した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1. 結晶性ポリイミドを得るためのテトラカルボン酸 2 無水物の構造要因

緒言で示した結晶性ポリイミド、ポリエステルイミド、ポリアミドイミドの例は主鎖に直鎖脂肪族ユニットを導入した例である。これらポリイミドの結晶化の構造要因として、脂肪族直鎖の連鎖に基づく可能性がある。それでは、脂肪族直鎖構造のジアミンを使用すれば、結晶性ポリイミドが必ず得られるかという疑問が生じる。そこで脂肪族ジアミン HMDA を用い、エステル型のテトラカルボン酸 2 無水物 (**1a**~**1e**) と組み合わせてポリイミドを合成して検証した (Table 1)。

Table 1. 脂肪族直鎖ジアミンとテトラカルボン酸 2 無水物 (**1**) を用いたポリイミドの合成

Entry No.	Tetracarboxylic		PAA				
	Dianhydride (bisphenol unit)	Diamine	$\eta$ inh (dL/g)	Td (°C)	Tg (°C)	Tm (°C)	$\Delta$ H (J/g)
A1	<b>1a</b>	H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH <sub>2</sub>	0.62	407	n.d.	353	26
A2	<b>1b</b>	H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH <sub>2</sub>	0.51	338	135	n.d.	-
A3	<b>1c</b>	H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH <sub>2</sub>	0.95	410	155	n.d.	-
A4	<b>1d</b>	H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH <sub>2</sub>	0.31	368	104	266	15
A5	<b>1e</b>	H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH <sub>2</sub>	0.26	358	103	n.d.	-
文献(2)	BTDA	H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>			180	290	

脂肪族ジアミンの HMDA を用いても、全ての系で結晶性ポリイミドが得られず、テトラカルボン酸 2 無水物の構造に依存する結果が得られた。結晶性ポリイミドを与えるテトラカルボン酸 2 無水物の構成ビスフェノールは p-置換構造の (**1a**)、立体的に小さい置換基を連結基にもつ (**1d**) であった。一方、非晶性となったのは、m-置換構造の (**1b**)、嵩高い置換基を連結基にもつ (**1c**)、(**1e**) であった。結晶性構造には配列性の高い構造のビスフェノール、非晶性は配列性の劣る構造のビスフェノールといえそうである。

得られた結晶性ポリイミドの融点は (**1a**) (353 °C) > (**1d**) (266 °C) であり、イミド基濃度の高さに対応している。屈曲性基導入の効果が反映された (**1d**) で、300 °C 以下の融点を持つ結晶性ポリイミド (Tm 266 °C) が得られた。

#### 3.2. 結晶性ポリイミドを得るための芳香族ジアミンの構造要因

次の課題は結晶性ポリイミドを得るための芳香族ジアミンの構造要請になる。前節の知見の結晶性ポリイミドを与えると考えられるテトラカルボン酸 2 無水物 (**1d**) を用

い、種々の構造の芳香族ジアミンを組み合わせて、結晶性ポリイミドが得られるか検討した (Table 2)。

Table 2. テトラカルボン酸 2 無水物 (**1d**) と芳香族ジアミンを用いたポリイミドの合成

Entry No.	Tetracarboxylic		PAA				
	Dianhydride (bisphenol unit)	Diamine	$\eta$ inh (dL/g)	Td (°C)	Tg (°C)	Tm (°C)	$\Delta H$ (J/g)
B13	<b>1d</b>	DPE	1.50	446	n.d.	>350	測定不可
B14	<b>1d</b>	TPE-Q	1.51	479	n.d.	>350	測定不可
B15	<b>1d</b>	TPE-R	1.60	440	n.d.	>350	測定不可
B17	<b>1d</b>	BAPB	1.69	461	n.d.	>350	測定不可
B9	<b>1d</b>	BAPP	1.20	439	191	282	36
B16	<b>1d</b>	BAPS	1.37	444	217	354	17
B19	<b>1d</b>	BAPS-M	1.23	439	193	n.d.	-

結果を整理すると、結晶性を与えると選択したテトラカルボン酸 2 無水物 (**1d**) と芳香族ジアミンからのポリイミドは、アミノ基が結合している芳香環が p-置換 (DPE, TPE-Q, TPE-R, BAPB, BAPP, BAPS) からは結晶性が得られ, m-置換構造 (BAPS-M) のみが非晶性となった。4-アミノフェニル基の置換基が立体的に嵩高いジフェニルスルホン-4,4'-ジイルや 2,2-ビスフェニルプロパン-4,4'-ジイルであっても、アミノ基との置換位置が p-置換構造であれば、結晶化発現に寄与するのは興味深い。

また、検討した系から、(**1d**)/BAPP で 300°C 以下の融点をもつ結晶性ポリイミド (Tm 282°C) が得られた。なお、この系の熱分解温度 Td は 439 °C で、脂肪族連鎖を導入した結晶性ポリイミド(**1d**)/HMDA の Td 368 °C と比べても著しく改善されており、芳香族ユニット導入の効果が発現している。

Table 3. 芳香族ジアミン(BAPP)とテトラカルボン酸 2 無水物 (1) からのポリイミド

Entry No.	Tetracarboxylic		PAA				
	Dianhydride (bisphenol unit)	Diamine	$\eta$ inh (dL/g)	Td (°C)	Tg (°C)	Tm (°C)	$\Delta H$ (J/g)
B7	<b>1a</b>	BAPP	2.00	436	209	356, 380	22
B8	<b>1c</b>	BAPP	2.12	433	231	n.d.	-
B9	<b>1d</b>	BAPP	1.20	439	191	282	36
B10	<b>1e</b>	BAPP	1.89	428	211	n.d.	-

芳香族ジアミンを用いた系でも結晶性ポリイミドを与えるテトラカルボン酸 2 無水

物に脂肪族ジアミンと同様な結晶性発現の構造選択性が維持されているのかという疑問が残る。そこでジアミンに p-置換ジアミンの BAPP を用い、テトラカルボン酸 2 無水物 (1a, 1c, 1d, 1e) の組み合わせで構造の選択性の有無についてさらに検討した (Table 3)。

検討結果から、芳香族ジアミンに BAPP を用いた系でも、結晶性ポリイミドを生成するテトラカルボン酸 2 無水物構造は (1a), (1d)、非晶性は (1c), (1e) であり、ジアミンが脂肪族、芳香族に関わらず、共通の構造要請があることがわかった。

上記の一連の実験結果から、結晶性ポリイミドを得るためにはテトラカルボン酸 2 無水物の構造が支配的因子の可能性が強くなってきた。さらにテトラカルボン酸 2 無水物が支配的因子で、ジアミンの選択が 2 次的な因子であることを検証するために、1) 結晶性を与えるテトラカルボン酸 2 無水物と非晶性となる芳香族ジアミン、2) 非晶構造となるテトラカルボン酸 2 無水物と結晶性となる芳香族ジアミンからのポリイミド合成を試みた。テトラカルボン酸 2 無水物が支配的因子なら、いずれも結晶性ポリイミドは得られず、非晶性ポリイミドとなるはずである。具体的には 1) は、1a/BAPS-M, 1d/BAPS-M の組み合わせ、2) では 1c/BAPB, 1c/TPE-R の組み合わせである。結果を Table 4 に示す。

Table 4. テトラカルボン酸 2 無水物とジアミンモノマーの結晶性ポリイミド発現の支配性

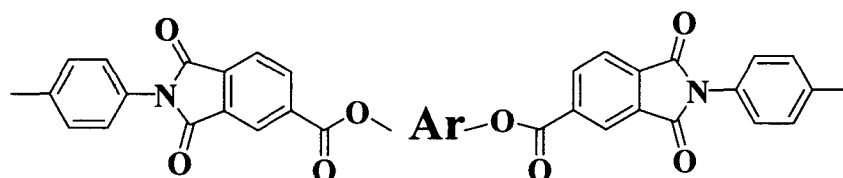
Entry No.	Tetracarboxylic		PAA			
	Dianhydride (bisphenol unit)	Diamine	$\eta$ inh (dL/g)	Td (°C)	Tg (°C)	Tm (°C)
B18	1a	BAPS-M	1.78	456	208	n.d.
B19	1d	BAPS-M	1.23	439	193	n.d.
B20	1c	BAPB	1.90	457	235	n.d.
B21	1c	TPE-R	1.86	428	214	n.d.

いずれの結果も非晶性ポリイミドが得られ、テトラカルボン酸 2 無水物の選択が支配的因子であり、ジアミンの選択が 2 次的な因子であることが確認できた。

#### 4. 結論

以上の一連の結果から、結晶性ポリイミドの発現に有効と考えられる脂肪族直鎖のユニットの導入は必ずしも必要条件ではなく、配列性の良いテトラカルボン酸構造の選択が必要十分条件であることがわかった。配列性の良いテトラカルボン酸 2 無水物としては、p-置換のヒドロキノンや立体的に小さな置換基構造のビスフェノール、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、から得られる屈曲性基にエステル構造を持つテトラカルボ

ン酸 2 無水物構造が挙げられる。結晶性の芳香族ポリイミドを得るためには、配列性の良いテトラカルボン酸 2 無水物と p-置換構造の芳香族ジアミンと組み合わせて得られる。ただし、このジアミンの選択は必要条件である。言い換えると以下の Ar の構造で支配される構造が結晶性を発現する単位となる。



融点 300 °C 以下に制御した芳香族ポリエステルイミドは上式の Ar がベンゾフェノン構造のテトラカルボン酸 2 無水物と芳香族ジアミン BAPP の組み合わせで得ることができた。

## 5. 参考文献

- (1) V. Ratta, E. J. Stancik, A. Ayambem, H. Pavatareddy, J. E. McGrath, G. L. Wilkes, *Polymer*, **40**, 1889 (1999).
- (2) D. F. Loncrini, *J. Polym. Sci., Part A*, **4**, 1531 (1966).
- (3) H. R. Kricheldorf, P. Jahnke, *Eur. Polym. J.*, **26**, 1009 (1990).
- (4) G. Karayannidis, D. Stamelos, D. Bikiaris, *Makromol. Chem.*, **194**, 2789 (1993).
- (5) C. Koning, L. Teuwen, B. Lacra-Goffin, J. P. Mercier, *Polymer*, **42**, 7247 (2001).