

立体構造の異なる BPDA ポリイミドの力学的性質と分子運動性の研究

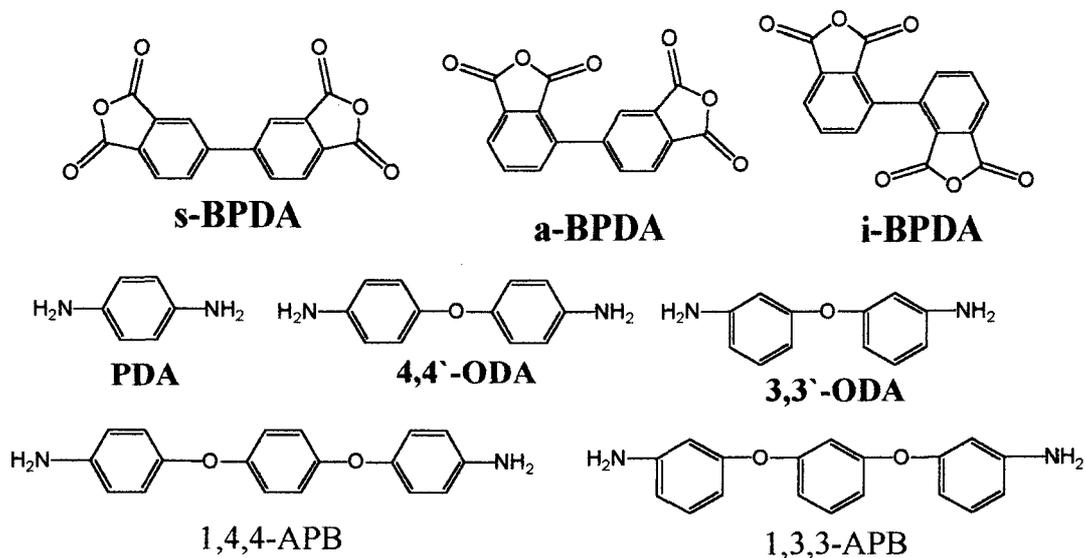
宇宙研 ○陳春海, 横田力男; 東邦大 長谷川 匡俊; 静岡理工科大 古知 政勝

[緒言]

芳香族酸二無水物と芳香族ジアミンを反応させてえられる縮合型ポリイミドは優れた耐熱性、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、非常に広範囲の分野で実用化されている。本研究では対称ビフェニル型構造(s-BPDA)の構造異性体である非対称ビフェニル型(a-BPDA)と(i-BPDA)から多種のポリイミド合成し構造と物性との関係をしらべた。その結果折れ曲がった構造をもった a-BPDA と i-BPDA は PI も一般的な屈曲構造高分子と類似な高い分子運動性を有することに加えて非常に優れた耐熱性をもつことが分った。

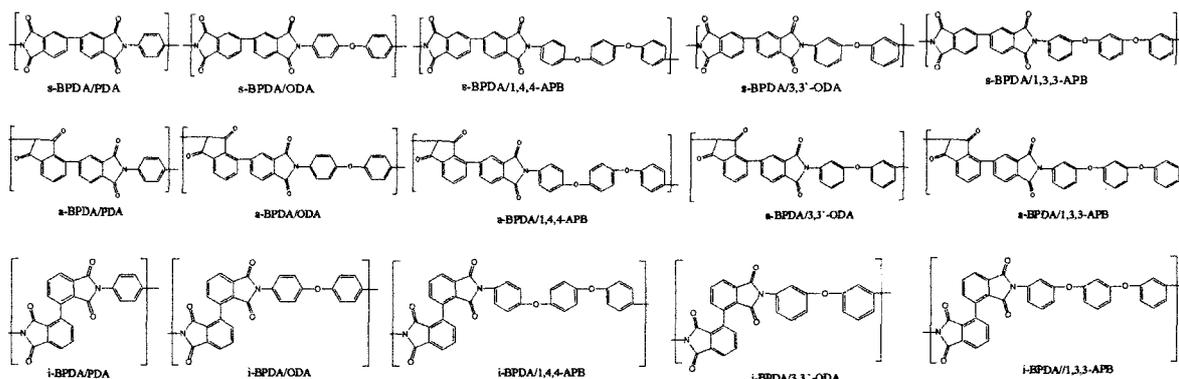
[実験]

モノマーの酸二無水物成分: 3,4, 3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(s-BPDA, mp.300⁰C)、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(a-BPDA, mp.198-200⁰C) (宇部興産から供給) と 2,3,2',3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(i-BPDA, mp.272-273⁰C, JSR 株式会社から供給)はいづれも真空中、170⁰C で 12hr 閉環処理して用いた。ジアミン成分としては、P-フェニレンジアミン(PDA、東京化成、mp.187⁰C)、4,4'-オキシジアニリン(4,4'-ODA 東京化成 mp.187⁰C)、3,3'-オキシジアニリン(3,3'-ODA 和歌山精化 mp.78-79⁰C)、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(1,4,4-APB、和歌山精化 mp.174⁰C)、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(1,3,3-APB、三井化学 mp.104⁰C)を使用した。これらモノマー類の構造式を Scheme 1 に示す。反応溶媒の N,N-ジメチルセトアミド(DMAc、東京化成)は減圧蒸留して用いた。



Scheme 1 モノマー類の構造式

ポリイミドフィルム(50 μ m程度)は、常法により合成したポリアミック酸のDMAc溶液(10重量%のモノマー濃度)を流延製膜、加熱脱水により得た。熱イミド化はガラス基板から剥したPAAをアルミホイルでつつみ環状炉を用いて真空中でステップ法で150 $^{\circ}$ C/1h + 200 $^{\circ}$ C/2h + 250 $^{\circ}$ C/1h + 300 $^{\circ}$ C/1h + 350 $^{\circ}$ C/1h行った。



Scheme 2 Polyimide Structures

[結果・考察]

1、合成と動的力学的性質

Table.1 に立体構造の異なるBPDAと5つジアミンの合成の重合条件と結果を示す。直線性の良いs-BPDAは反応やすいが折れ曲がり構造のa-BPDAはやや反応にくく、更に折れ曲がりが大きな構造i-BPDAの反応には高濃度を要した。

図1にはa-BPDAのDMA曲線を示す。図1の中で5つのPIは全部常温からほぼ一定の弾性率(E')を示すが、 T_g に対応する温度から急激に低下する。ゴム状流動域で(E')の低下が抑えられた後、更に弾性率は低下する。図2のs-BPDAは、3つのp-ジアミン(PDA, 4,4'-ODA, 1,4,4-APB)からのPIは T_g までは、ほぼ一定の弾性率 E' を示すが、 T_g 以上で(E')の低下は小さく、ゴム状流動域でもa-BPDAに比べて高い弾性率を持っている、すなわちこれらのPIは秩序(結晶)構造をもつことが示される。一方m-ジアミン(3,3'-ODA, 1,3,3-APB)とs-BPDAから合成の2つのPIも T_g まではほぼ一定の弾性率を示すが、 T_g に対応する温度から急激に低下する。ゴム状流動域の E' はp-型アミンに比べ1.5倍も低く無定形状態であることを示す。貯蔵弾性率(E')から求めた T_g をTable.1に示す。

2、ガラス転移点(T_g)分子運動性の関係

一般的にポリマー鎖の構造が折れ曲がっているものは結晶性の低下などの理由から T_g は低くなることが知られている。しかし本研究3つの異性体BPDAと4,4'-ODAガラス転移点(T_g)をみると(図3)。直線性の良いs-BPDA/ODAは262 $^{\circ}$ Cに T_g を示すが、折れ曲がり構造のa-BPDA/ODAの T_g はこれよりも低くなるという予想に反してs-BPDA/ODAよりも50 $^{\circ}$ C高温の310 $^{\circ}$ Cに T_g を示した。更に折れ曲がりが大きな構造PI(i-BPDA/ODA)の T_g は、s-BPDA/PDAよりも70 $^{\circ}$ C高温の330 $^{\circ}$ Cに T_g となっている。

また T_g での弾性率の変化の大きさをくらべると秩序形成能の高い s-BPDA/ODA の低下は小さいのに対し、a-BPDA/ODA と i-BPDA/ODA では急激で2倍も大きい弾性率の低下を示した。またこれら非対称ポリイミドは T_g で貯蔵弾性率(E')を急激に低下するのばかりではなくて、20-200 $^{\circ}$ C 範囲内の E'' 曲線からの β 分散のピックが小さいことが示され分子鎖間の重なり合いにする秩序構造と密接に関係することが推測される。

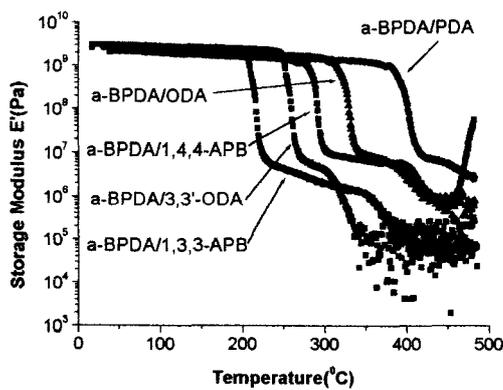


Fig1. DMA curves of a-BPDA based PI films

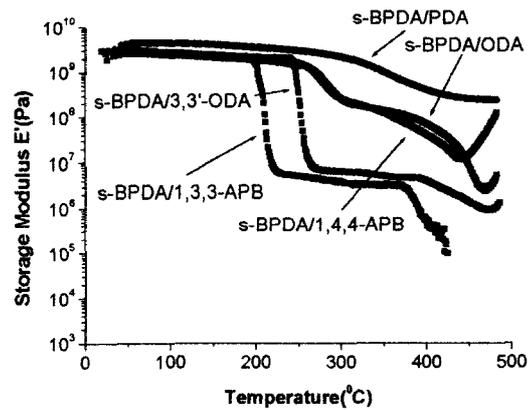


Fig2. DMA curves of s-BPDA based PI films

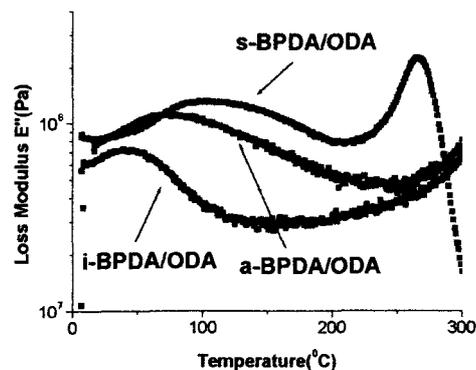
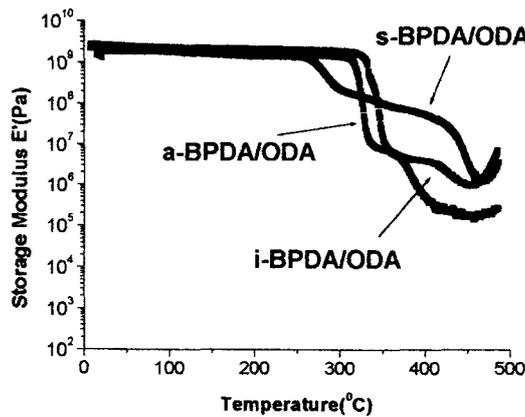


Fig3. DMA curves of a-BPDA based PI films

s-と a-および i-BPDA を酸二無水物成分として用いたポリイミドの特性については、種々の報告例^[1~3]がある。DMA 測定によって得られたガラス転移温度(T_g)の結果は、検討のアミンの範囲内では、同種のジアミンを用いた場合常に、a-と i-BPDA 系のポリイミドの T_g が高く、この傾向は高温の T_g を与えるジアミンを用いた場合ほど顕著となっている。高 T_g を与えるジアミンは、分子構造がより剛直であり、一般的には分子運動のしやすく、自由体積、分子間力等の因子にて T_g の高低は説明されている。a-と i-BPDA は屈曲構造を持った分子であり、得られるポリイミドの密度は s-BPDA を用い

た場合と比較して小さい。以上からの直感的推察では、a-と i-BPDA を用いたポリイミドの Tg が低いことが予想される。しかし、a-と i-BPDA を用いたポリイミドは、屈曲構造ではあるが、主鎖骨格が大きく、剛直なジアミンを用いたポリイミドほどビフェニル骨格まわりの回転運動が制限を受けるため、a-と i-BPDA ベースのポリイミドの Tg が高くなったものと考えられる。

Table.1 The Properties of polyimides from isomeric BPDA

	重合条件	PAA フィルム	最終イミド化温度(°C)	Tg(°C) (DMA)	ϵ_b (%)	E'(100°C) (GPa)	β -relaxation (peak °C)
s-BPDA/PDA	10%	○	400	354	55	4.53	160
s-BPDA/ODA	10%	○	350	262	92	2.40	105
s-BPDA/3,3'-ODA	10%	○	350	243	36	2.76	96
s-BPDA/1,4,4-APB	15%	○	350	257	57	2.84	89
s-BPDA/1,3,3-APB	15%	○	350	200	18	2.81	98
a-BPDA/PDA	15%	○	400	405	46	2.27	
a-BPDA/ODA	15%	○	350	310	76	2.20	68
a-BPDA/3,3'-ODA	15%	○	350	245	4.7	2.79	51
a-BPDA/1,4,4-APB	15%	○	350	281	43	2.10	74
a-BPDA/1,3,3-APB	20%	○	350	205	5.7	2.89	43
i-BPDA/PDA	20%	△	400	-			
i-BPDA/ODA	20%	○	350	330	7.2	2.24	39
i-BPDA/3,3-ODA	20%	○	350	246	4.5	2.45	-
i-BPDA/1,4,4-APB	15%	○	350				
i-BPDA/1,3,3-APB	25%	○	350	206	4.2	3.40	-

Table.1 に各種ジアミンを用いたポリイミドフィルムの引張弾性率の測定結果を示した。s-BPDA タイプのポリイミドは、主鎖骨格の直線性が良好であることより、流延製膜フィルムは面配向しやすく、そのため高弾性率、低線膨張係数である特徴を有する。一方、i-BPDA より得られるポリイミド主鎖骨格の直線性が良好でなく、そのため弾性率や伸び率は s-BPDA 系のそれより小さい。

参考文献

- 1) I.Rozhanskii, *Polymer*, **41**, 7057-7065, (2000)
- 2) Hasegawa et al., *Macromolecules*, **32**, 387-396, (1999)
- 3) P.M.Hegonrother, et al, *Polymer* **43**, 5077-5093, (2002)