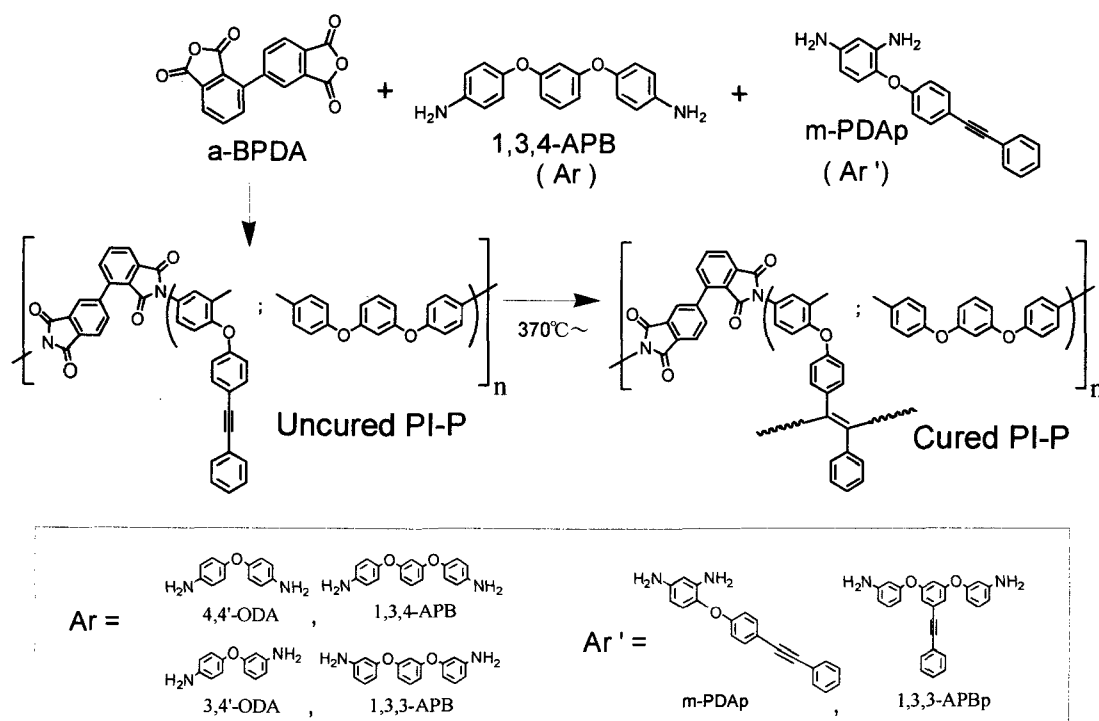


側鎖にフェニルエチニル基を有する 熱可塑・熱硬化ポリイミドの研究

(日大院理工) ○森内宏幸・矢野彰一郎, (宇宙機構) 石田雄一・横田力男

【要旨】 非対称酸二無水物 **a-BPDA** と種々のジアミンから成る熱可塑性ポリイミドの側鎖に熱硬化基を導入し、硬化前は熱可塑性を有し、熱硬化後に高耐熱性となる側鎖付加型ポリイミド「PI-P」の研究を行った。その結果、未硬化 PI-P は T_g を越えると貯蔵弾性率が 10^9Pa から $10^6\text{Pa}\sim 10^5\text{Pa}$ に低下する高温流動性を示し、硬化後の T_g は $20^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$ 上昇する耐熱性の向上が確認できた。また、硬化 PI-P フィルムの機械強度は、最も高いもので破断伸び 22%の高靱性を示すフィルムとなった。

【1 緒言】 我々は、非対称酸二無水物 **a-BPDA** を用いたポリイミド (PI) は対称性 **s-BPDA** を用いた PI よりも高い T_g と優れた高温流動性を示すことを発見し、その末端にフェニルエチニル基を有する **a-BPDA** イミドオリゴマー ($T_g=245^\circ\text{C}$) は熱硬化すると高耐熱・高靱性ポリイミド「TriA-PI」樹脂 ($T_g=343^\circ\text{C}$) となることを報告した[1-2]。この優れた高温流動性を有する **a-BPDA** と芳香族ジアミンから成る PI は、 300°C 以上の T_g を示しつつ熱可塑性を有する PI と期待されたが、未だ達成できていない。そこで、非対称熱可塑性 PI の耐熱性を向上させる目的で、あらかじめ PI 側鎖に熱硬化性フェニルエチニル基を一部導入し、これを成膜後 370°C 以上の高温熱硬化することで熱可塑性と高耐熱性を併せ持つ側鎖付加型ポリイミド「PI-P」の研究を行った[3]。



Scheme. Synthetic route of thermoplastic-thermosetting polyimide with pendent phenylethynyl group

【2 実験】 a-BPDA と熱硬化性フェニルエチニル基をペンダントに有するジアミン Ar' (mPDAP または 1,3,3-APBp : 和歌山精化工業より提供) を極性溶媒 (DMAc または NMP) に溶解させ 1 時間攪拌後、屈曲性芳香族ジアミン Ar (4,4'-ODA, 3,4'-ODA, 1,3,4-APB, 1,3,3-APB のいずれか) を等モルとなるよう加え、一晚反応させ共重合した。この時、ジアミンに対するペンダントジアミンの導入率は 20%, 40%, 44% とした。得られたポリアミド酸 (PAA) 溶液をガラス基板上にキャストし、60°C / 1h~で乾燥させ PAA フィルムを作成した。これを真空または窒素下 150°C/0.5h→200°C/0.5h→250°C/1h (→300°C/10min) のイミド化を行い膜厚約 20~60 μ m の未硬化 PI-P フィルムを得た。熱硬化条件は真空下 370°C/1h を基準とし、さらに熱硬化が必要な PI-P については 370°C+400°C/10min, 370°C+430°C/10min 熱処理を行った。

【3 結果・考察】

3-1 ポリアミド酸とポリイミドのフィルム成形

TriA-PI(n=4) と同等のフェニルエチニル含有率となる m-PDAP を 44% 導入した 3 種 PAA の還元粘度 η_{inh} はいずれも 0.38~0.61 と小さく、PAA フィルムを十分乾燥させるとヒビ割れが起こった (Table 1)。しかし、250°C/1h または 300°C/10min の熱イミド化を行うことで高分子量化し、丈夫な未硬化 PI-P フィルムとなった。m-PDAP を 20% 導入 PAA は $\eta_{inh}=0.93\sim 1.16$ の値を示し、丈夫な PAA フィルムとなったことから、m-PDAP は反応性が低く、分子量が上がりにくいものと考えられる。一方、1,3,3-APBp を用いた PAA は 1,3,3-APBp の導入率に関係なく、すべて $\eta_{inh}=1.30\sim 1.95$ と高い溶液粘度となり、PAA, 未硬化 PI-P 共に丈夫なフィルムで、硬化 PI-P も m-PDAP 44% 導入 PI-P を除いて、優れた強度を有するフィルムとなることがわかった (Table 2)。

3-2 未硬化 PI-P の高温流動挙動

m-PDAP を用いた未硬化 PI-P の貯蔵弾性率 (E') は T_g を境に 10^9 Pa から 10^6 Pa と 10^3 Pa の低下にとどまったのに対し、屈曲性の高い 1,3,3-APBp を用いた PI-P は $E'=10^9$ Pa から 10^5 Pa まで 10^4 Pa 低下し、より高い高温流動性を示した (Fig. 1-2)。1,3,3-APBp の場合、40% 導入 PI-P は 20% より E' の低下が大きく、嵩高い側鎖を多く導入したことにより分子鎖の自由体積が増加し、 E' の大きな低下に至ったと推測できる。

3-3 熱硬化過程

硬化の進行は、フェニルエチニルの赤外活性が弱いことや硬化後 PI-P が溶媒に不溶のため溶液的手法を用いた分析が難しく、的確な分析方法は未だ見出されていない。そこで、今報告は DSC を用いフェニルエチニル基の硬化発熱が消失した時点で硬化完了とした。硬化前 PI-P の DSC 曲線は、300°C 以下の T_g による吸熱と 450°C 付近の側鎖フェニルエチニル基の解裂による発熱ピークを示した。一方、370°C~430°C の熱硬化 PI-P は明瞭な T_g 吸熱変化を示さず、高温処理したもののほど硬化発熱ピークが消失し硬化反応が完了した。一般に熱硬化反応は分子鎖の運動性・系の粘性に支配される。特に側鎖に熱硬化基を有する PI-P は、主鎖の剛直性によって硬化基の反応性がより大きく規制されると予測される。実際、主鎖骨格が剛直な 44ODA/mPDAP 系と屈曲性の 133APB/133APBp 系を比較すると、前者は 430°C の高温硬化条件で発熱ピークが消失するのに対し、後者は 370°C で硬化が完了し、系の屈曲性が高いほどより低温側で硬化が完了することが判明した。

3-4 硬化後 PI-P の耐熱性

硬化 PI-P の T_g は、硬化前に比べ $20^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ も上昇し、側鎖硬化基の架橋による効果が実証された (Table1)。また、m-PDAp を用いた硬化 PI-P の 5% 熱重量減少温度 (T_{d5}) は、 $540^\circ\text{C} \sim 560^\circ\text{C}$ となり高い耐熱性を有することが明らかになった。

硬化の T_g 上昇に関して、133APB/133APBp-20 は $T_g=203^\circ\text{C} \rightarrow 224^\circ\text{C}$ と約 20°C の T_g 上昇を示すのに対して、硬化基を二倍量導入した 133APB/133APBp-40 は、 $T_g=203^\circ\text{C} \rightarrow 250^\circ\text{C}$ となり、硬化基導入率と T_g の上昇はよく対応した結果となった。一方、架橋基濃度が等しい 134APB/mPDAp-44 と 133APB /mPDAp-44 の硬化による T_g 上昇値を比較すると、前者は約 100°C の T_g 上昇に対し、屈曲性の高い後者は約 65°C の T_g 上昇に留まり、主骨格の屈曲性が高くなれば網目構造形成の寄与が相対的に小さくなることを示唆している。

Table 1. Thermal properties of uncured and cured PI-P

sample	Ar^a (%)	η_{inh} (dlg^{-1})	$T_g(^{\circ}\text{C}), \text{DMA}$				Td_5^b ($^{\circ}\text{C}$)
			uncured	cured			
				370 $^{\circ}\text{C}$	400 $^{\circ}\text{C}$	430 $^{\circ}\text{C}$	
1 34ODA/mPDAp-44	44	0.38	279	359	373	379	555
2 134APB/mPDAp-44	44	0.61	265	336	350	364	555
3 133APB/mPDAp-44	44	0.45	223	280	290	-	540
4 134APB/mPDAp-20	20	0.93	260	278	285	293	547
5 44ODA/mPDAp-20	20	1.16	300	349	366	376	560
6 133APB/133APBp-40	40	1.30	203	250	251	-	-
7 133APB/133APBp-20	20	1.42	203	224	226	-	-
8 44ODA/133APBp-20	20	1.95	280	335	338	-	-

a : phenylethynyl concentration

b : 5% weight loss temperature in N_2 flow

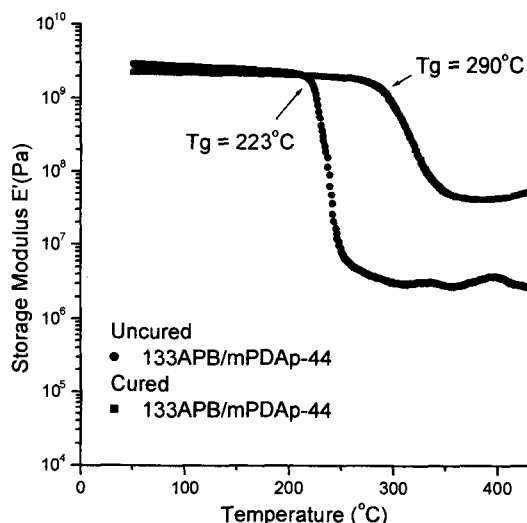


Fig.1 DMA curves of uncured and cured PI-P prepared from 133APB/mPDAp-44

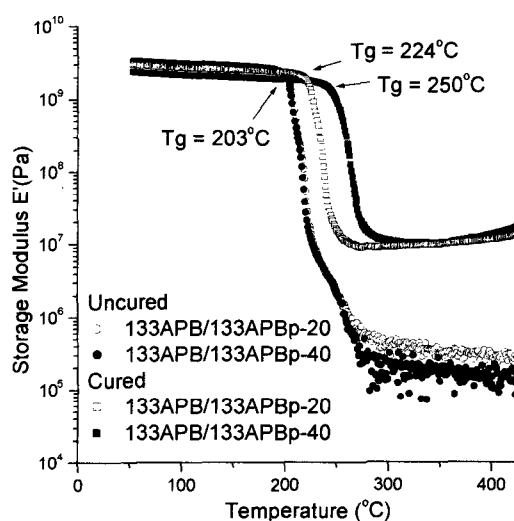


Fig.2 DMA curves of uncured and cured PI-P prepared from 133APB/133APBp-20 and 133APB/133APBp-40

3-4 機械的性質

硬化 PI-P は架橋構造を形成するため硬化前に比べ靱性が低下する。mPDAP44%導入未硬化 PI-P は十分な強度を有するフィルムとなるが、硬化後に非常に脆くなった (Table1)。一方、m-PDAP20%導入した硬化 PI-P は破断伸び 14%~22%の高靱性フィルムとなることが明らかになった。

133APB/133APBp の未硬化フィルムは、Table2 で最も屈曲性の高い主骨格を有するにも関わらず、破断伸び 5%の低い値を示した。ホモポリマーにおいても同様の結果となることが報告がされており [1]、高い屈曲性主鎖が環状化合物を形成し、他の PI-P よりも低分子量であることが推測される。一方、硬化後フィルムは硬化基濃度 20%,40%の相違に関わらず、6~7%の破断伸びを示し、同等の靱性を有するフィルムが得られた。この原因は分子内架橋や疎架橋部分による伸びの寄与が考えられ、今後、さらに架橋構造と靱性の関連を明らかにすることが必要である。

Table 2. Tensile properties

sample	Ar' (%)	Modulus (GPa)	Strength (MPa)	Elongation (%, max)	
				cured	uncured
1 34ODA/mPDAP-44	44	- ^a	- ^a	(brittle) ^a	(tough) ^a
2 134APB/mPDAP-44	44	3.3	38	2	(tough) ^a
3 133APB/mPDAP-44	44	- ^a	- ^a	(brittle) ^a	(tough) ^a
4 134APB/mPDAP-20	20	2.8	109	14	111
5 44ODA/mPDAP-20	20	2.9	126	22	21
6 133APB/133APBp-40	40	3.5	131	7	5
7 133APB/133APBp-20	20	3.4	133	6	5
8 44ODA/133APBp-20	20	2.7	113	17	63

a : not measured

【4 結言】非対称 a-BPDA ポリイミドに熱硬化性フェニルエチニル基を有するジアミン「m-PDAP」を用いた側鎖付加型ポリイミド「PI-P」は、T_g の高温側で貯蔵弾性率 E'₁₀=10⁹Pa から E'₁₀=10⁶Pa に低下する高温流動性を示し、370℃~430℃硬化後に 30℃~100℃の T_g を上昇し、耐熱性が大幅に向上した。一方、m-PDAP より屈曲性の高い熱硬化性ジアミン「1,3,3-APBp」と屈曲性ジアミン 1,3,3-APB から成る PI-P は、貯蔵弾性率が E'₁₀=10⁹Pa から E'₁₀=10⁶Pa に低下し、より高い高温流動性を示した。しかし、硬化による T_g 上昇は約 20℃~60℃にとどまり、主骨格の高い屈曲性が T_g 上昇を抑制する結果となった。

m-PDAP 導入 PI-P フィルムは架橋による靱性の低下が起こるものの、m-PDAP 導入率 20%PI-P は破断伸び 14~22%の高靱性フィルムとなった。一方、1,3,3-APBp を用いた PI-P は硬化基導入率 20%,40%の相違にも関わらず、6~7%の破断伸びを示し、同等の靱性を有するフィルムが得られた。

以上のことから、a-BPDA、新規熱硬化ジアミン、屈曲性ジアミンの 3 種の構造と組成の最適化により、熱可塑-熱硬化、高耐熱性、高靱性を有するポリイミドフィルムが得られるものと期待できる。

【5 参考文献】

- [1]Chen C, Yokota R, High Performance Polymer 17 :317-333 2005
- [2]Yokota R, Yamamoto S, Polyimides and Other High Temperature Polymer p101 2001
- [3]Sasaki T, Moriuchi H, Yano S, Yokota R, Polymer 46 :6968 2005