

重合結晶化による Kapton の調製 — 重合機構の検討 —

岡大環境理工 ○若林完爾、山崎慎一、木村邦生

Abstract Poly(4,4-oxydiphenylene pyromelliteimide) (Kapton) was prepared by using phase separation of oligomers during polymerization of pyromellitic dianhydride (PMDA) and 4,4'-oxydianiline (ODA) at 280°C and 0.5 % in poor solvent. Lath-like crystals and particles composed of plate-like crystals were obtained with high molecular weight and high yield. From MALDI-TOF MS analysis of the oligomer dissolved in solution, it was suggested that PMDA or ODA terminated oligomers were precipitated and formed oligomer crystals at the early stage of polymerization. Although the stoichiometry between oligomer end groups was out of balance in the crystals, the polymerization between the oligomers in the crystals proceeded with the elimination of ODA or PMDA and the molecular weight increased with time. The eliminated ODA or PMDA moved to the solution phase from the crystals and the stoichiometry was gradually adjusted in the solution leading to the precipitation of oligomers. Therefore, the high molecular weight polyamide was prepared as the crystals with high yield.

緒言

芳香族ポリイミドは、高性能高分子として航空・宇宙産業分野はもとよりエネルギー産業からエレクトロニクス分野まで広範な利用が期待されている。しかしながら、不溶不融性であり成形加工性に乏しいため、分子鎖配向も含めた多様なモルホロジーの制御には至っていない。これまで我々は、pyromellitic dianhydride(PMDA)と 4,4'-oxydianiline(ODA)を貧溶媒中高温下で重合することにより、オリゴマーの相分離を経由して Kapton の結晶性微粒子や鉋屑状結晶が生成することを見出した。^[1] この重合法は、オリゴマーの相分離を利用するために、これまで知られているポリアミド酸前駆体を利用した場合とは異なる高次構造を創り出すことが可能である。^[2] この方法で調製された Kapton 結晶は、高分子量体であった($\eta_{inh}=1.17$ dl/g)。このことから、生成した結晶内で固相重合が進行している可能性が示唆される。そこで、本研究ではオリゴマー相分離を経由して調製された Kapton の生成機構ならびに結晶内での固相重合挙動を詳細に検討した。

実験

PMDA とジベンジルトルエン混合物 Therm S-1000(TS10)を重合管に入れた。攪拌下、窒素気流下で 280°Cまで昇温し、ODA を添加し、均一溶液とした。その後攪拌を停止し、静置下で 6 時間重合を行った。濃度は 0.50%とした。重合終了後、重合懸濁液を熱時濾過し、生成物を得た。また、溶液中に溶解しているオリゴマーは、室温まで冷却し析出させた後に遠心分離により回収した。生成物の形態を走査型電子顕微鏡、結晶性を広角 X 線回折測定により評価した。粘度(η_{inh})は 97%硫酸中、濃度を 0.5g/dl とし、30°Cの条件で測定した。IR 測定により生成物ならびにオリゴマーの組成分析を行った。IR 吸収スペクトルから、イミド結合 C-N 伸縮振動 (1380cm^{-1}) と ODA の C=C 伸縮振動 (1500cm^{-1}) の強度比を用いてイミド化率を算出した。^[3] MALDI-TOF MS によりオリゴマーの構造解析を行った。

結果と考察

生成物の生成機構

ODA の添加直後に沈殿が生じ、6 時間後には鈹屑状の結晶と表面が板状の結晶に覆われた微粒子の混合物が得られた (Fig. 1(a))。これらの生成物は、重合開始直後は、表面の滑らかな球状

微粒子と長さがおおよそ $3\mu\text{m}$ 、幅は $1.5\mu\text{m}$ の小さな鈹屑状結晶であった。1 時間後、球状微粒子は表面が粗く結晶質なものに変化し、鈹屑結晶は長さが $6\mu\text{m}$ 程に大きくなった (Fig. 1(b), (c))。幅はほぼ一定であった。X 線回折の結果から、重合開始直後の生成物は結晶性が低い、時間とともに結晶性が高くなることがわかった (Fig. 2)。収率ならびにイミド化率を経時的に算出したところ、収率は初期に急激に増加し、1 時間にかけて徐々に増加した。イミド化率は重合開始直後から急激に上昇し 100% に達した (Fig. 3(a))。これらの結果から、球状微粒子は時間ならびにイミド化率の上昇とともに結晶化し、表面が板状結晶に覆われた微粒子を形成したと考えられる。鈹屑状結晶については一定方向への結晶成長を伴って形成されることが推察された。

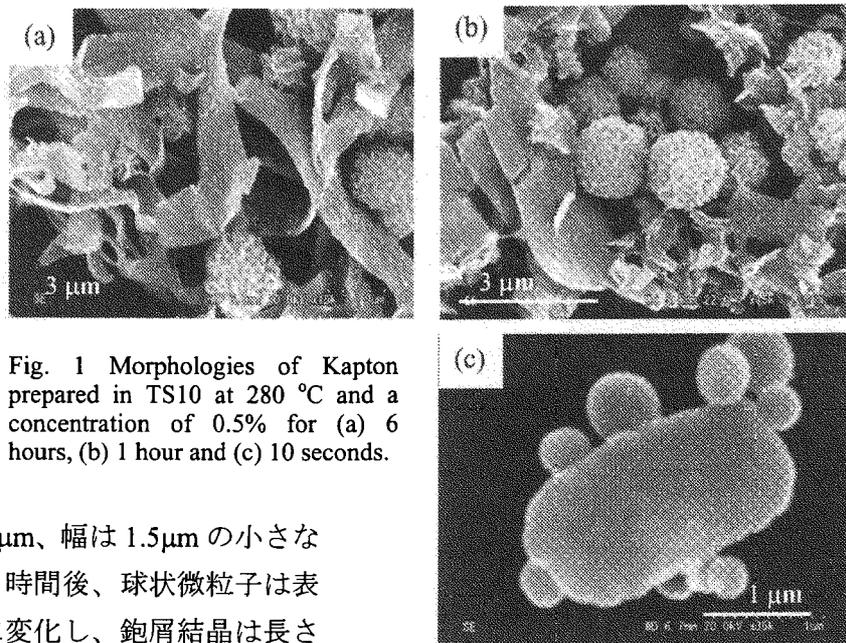


Fig. 1 Morphologies of Kapton prepared in TS10 at 280°C and a concentration of 0.5% for (a) 6 hours, (b) 1 hour and (c) 10 seconds.

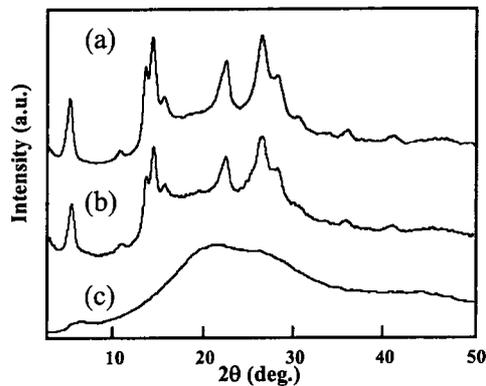


Fig. 2 WAXS intensity profiles of Kapton prepared for (a) 6 hours, (b) 1 hour and (c) 10 seconds

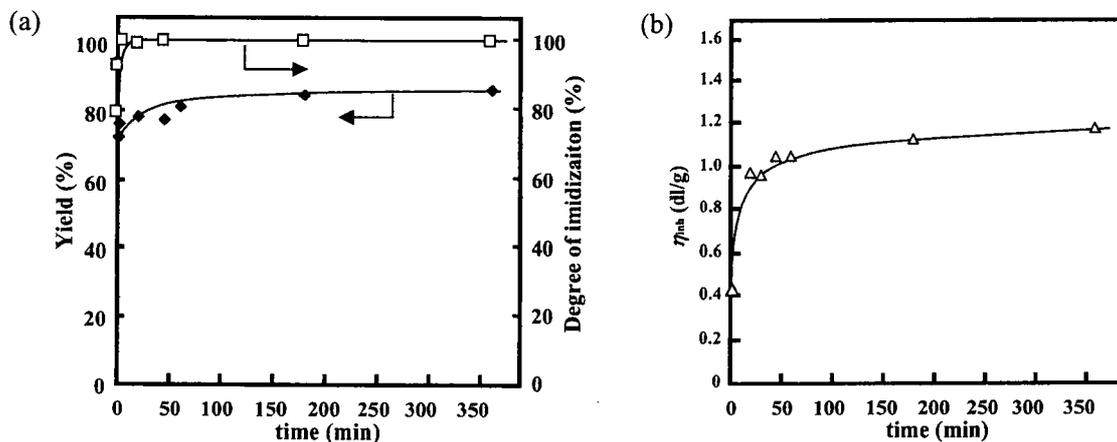


Fig. 3 Plots of (a) yields, degree of imidization and (b) inherent viscosity of Kapton as a function of polymerization time.

固相重合挙動 収率は重合開始直後に急激に増加し、その後ほぼ一定であった(Fig. 3(a))。これに対して、 η_{inh} は収率が一定になった後も、緩やかに増加し続けていることから、オリゴマー結晶内では固相重合が進行していることがわかった(Fig. 3(b))。そこで、重合開始直後の溶液中に溶解しているオリゴマーの構造をMALDI-TOF MSにより調べた(Fig. 4, Table)。

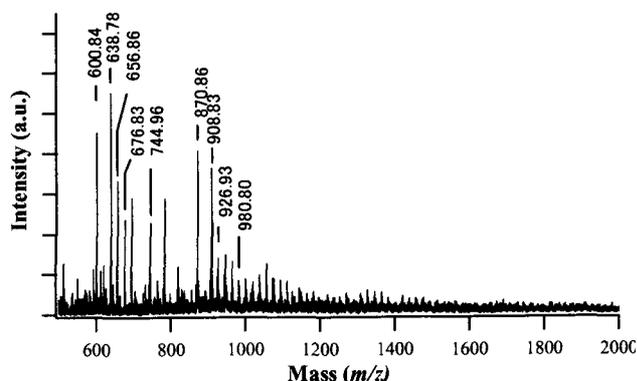


Fig.4 MALDI TOF mass spectrum of oligomer, which collected from solution after polymerization for 10 seconds, resulted by using 3-aminoquinoline as matrix and potassium trifluoroacetate.

2量体から4量体の低分子オリゴマーが検出され、それ以上の分子量のものは析出していることが分かる。特に、両末端が ODA あるいは PMDA 末端の低分子量オリゴマーが多く含まれていることがわかった。このことから、オリゴマー結晶内では末端基の等モル性は崩れており、固相後重合に不利な状態にあると考えられる。そこで、IR 測定より、アミノ基 N-H 伸縮振動(3380cm^{-1})の無水物 C=O 伸縮振動(1850cm^{-1})に対する赤外吸光強度比を経時的に算出し、オリゴマーの組成変化挙動を調べた(Fig. 5)。N-H 伸縮振動の相対的強度比は時間と共に増加するが、20分後は減少する傾向が確認された。この結果から、固相内では、ODA 末端オリゴマーが多く含まれており、末端交換反応によって ODA の脱離ならびに液相への移動を伴いながら重合が進行する。

Table Structural assignments of the peaks displayed in Fig.4.

Structure	Measured	Calculated
	600.84	601.57
	638.78	639.68
	656.86	657.70
	676.83	677.78
	744.96	745.76
	870.86	871.78
	908.83	909.88
	926.93	927.90
	980.80	981.90

液相では、固相から供給された ODA 成分により等モル性が確保される為オリゴマーが生成し、析出することによって結晶へ供給される。これらのことにより、結晶の成長と共に重合が進行し、高収率で高分子量 Kapton が生成すると理解できた(Fig. 6)。

結論

重合結晶化により、Kapton の鈹屑状結晶ならびに表面が板状の結晶に覆われた微粒子が調製された。生成物内での末端基の等モル性が崩れていても、固相内では末端基成分の脱離、液相内では固相から供給された脱離成分との反応によってオリゴマーが析出結晶化することによる固相への移動を伴った固-液相間移動重合により、高分子量 Kapton が調製されると推察された。

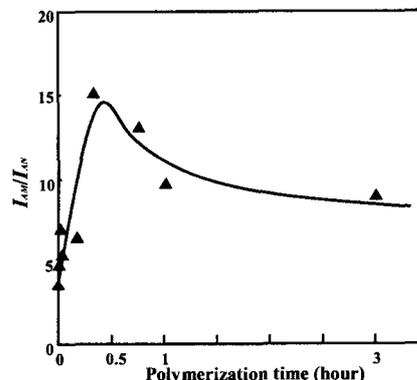


Fig. 5 Ratio of the i.r. absorption intensity of N-H stretching vibration (I_{AM}) to that of anhydride carbonyl stretching vibration (I_{AN}) as a function of polymerization time.

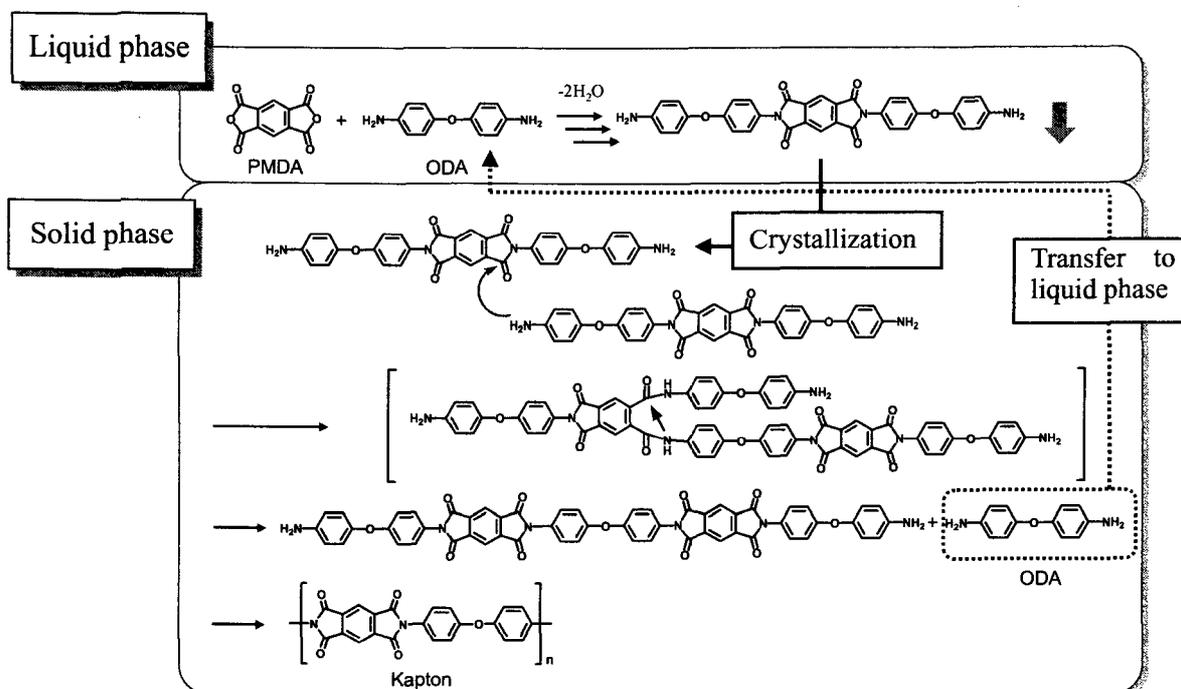


Fig. 6 Schematic drawing of the mechanism of solid-liquid phase-transfer polymerization by reaction-induced crystallization.

参考文献

- [1] K. Wakabayashi, S. Yamazaki, K. Kimura, *Polymer Preprints, Japan*, **2005**, 54, 599
- [2] K. Kimura, J-H. Zhuang, K. Wakabayashi, Y. Yamashita, *Macromolecules*, **2003**, 36(17), 6292
- [3] H. J.Lee, J.Won, H.C. Park, H. Lee, Y. S. Kang, *Journal of Membranes Science*, **2000**, 178, 35
- [4] A. P. Gies, W. K. Nonidez, M. Anthamatten, R. C. Cook, J. W. Mays, *Rapid Commun. Mass Spectrom*, **2002**, 16, 1903