

新規非対称熱可塑性ポリイミドの構造と性質(V)

(日大院理工) 鈴木 基妥、(宇宙航空研究開発機構 総合技術研究本部) 石田 雄一

(宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究本部) ○宮内 雅彦・横田 力男

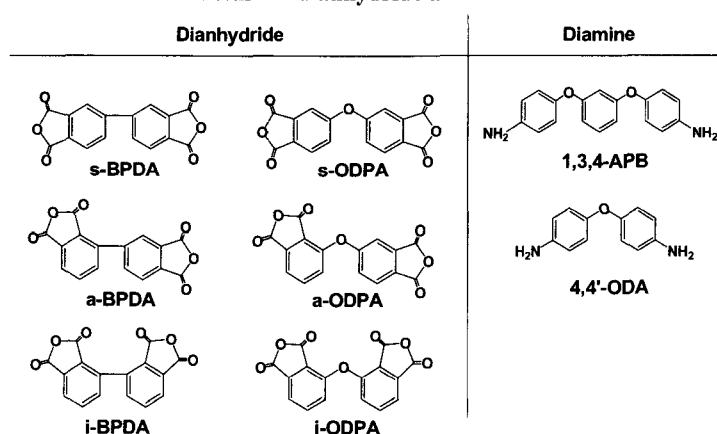
[要旨]

酸無水物に3種(s-, a-, i-体)の Oxydiphthalic dianhydride (ODPA)を、ジアミンに 1,3-Bis(4-aminophenoxy)benzene(1,3,4-APB)や 4,4'-Oxidianiline(4,4'-ODA)を用い、異なるイミド化法(熱イミド化法、溶液イミド化法)により作成したポリイミド(PI)フィルムの熱的・機械的物性について比較検討を行った。その結果、a-ODPA および 4,4'-ODA を用い、急速熱イミド化法を使用することで、非常に安定した高分子量体が得られることが分かった。また、得られた非対称 PI は、 T_g = 約 270°Cの高い耐熱性と、有機溶媒に対する高い溶解性を有しており、さらに製膜後のフィルムは加工温度領域(～400°C)において十分な熱可塑性を有していることが分かった。

1. 緒言

我々はこれまでに、酸無水物に Biphenyltetracarboxylic dianhydride の非対称体(i-BPDA、a-BPDA)と、ジアミンに 1,3,4-APB、4,4'-ODA を用いて作成した PI フィルムは、対称構造を有する s-BPDA に比べ、biphenyl 間の大きな回転障壁のために、高いガラス転移温度(T_g)を示すだけでなく、アモルファス構造をとるために優れた高温流動性を示すことを明らかにした(Table 1)。¹⁾ また、より高い屈曲性の構造を有する ODPA の非対称体(i-ODPA、a-ODPA)と 1,3,4-APB を用いた PI フィルムにおいても、s-ODPA を用いた場合に比べ、高い T_g 、良高温流動性(熱可塑性)、NMP に対する高い溶解性を示すことを報告した。そこで本研究では、熱可塑性発現と化学構造との関係を明らかにするために、酸無水物に 3 種(i-, a-, s-)の ODPA を、ジアミンにはより高い T_g が期待される 4,4'-ODA を用い、イミド化法(熱イミド化法、溶液イミド化法)の違いによって得られたフィルムの熱的・機械的性質について比較検討を行った。

Table 1. Structure of dianhydride and diamine monomer



2. 実験

ポリイミドフィルムの作成は、以下の4種類の方法で行った。

- (1) ポリアミド酸(PAA)の NMP 溶液を作成した後に製膜し、乾燥・熱処理する方法(熱イミド化法)
- (2) NMP 中で調製した PAA 溶液を約 180°C、5 時間反応させた後に、再沈殿で得られた PI 粉末を

再度溶解させて製膜する方法(溶液イミド化 2 step 法)

(3)モノマーを *m*-cresol に溶解させた後、約 180°C、5 時間反応させ、再沈殿で得られた PI 粉末を再度溶解させて製膜する方法(溶液イミド化 1 step 法)

(4)ポリアミド酸(PAA)溶液を作成した後に急速熱イミド化させた後、イミド化物を再度溶解させて製膜する方法(急速熱イミド化法)

尚、それぞれの方法において得られた PAA もしくは PI 溶液は、ガラス基板上に流延し、約 70°C で 2 時間乾燥させてフィルム化し、その後 150°C+200°C+250°C(+350°C)で熱処理を行った。

3. 結果・考察

3-1. 熱イミド化法にて作成した PI フィルムの熱的・機械的特性

フィルムの熱的・機械的物性への熱イミド化温度が及ぼす影響について検討したところ、250°C まで熱処理を行うことで、いずれの組み合わせにおいても製膜可能なことが分かったが、最も屈曲性な *i*-ODPA を用いたフィルムは、非常に脆いことが分かった(Table 2)。しかし、このフィルムも 350°C まで熱処理することで、強靱なフィルムを得ることが出来た。このことは、 T_g よりも高い 300°C 以上の温度で熱処理を行うことで、PI 鎖間で再結合が起こり、より高分子量化したためと推測される。一方、250°C で熱処理した非対称 PI フィルムは、NMP 等の有機溶媒に対し高い溶解性を有していることが分かった。

Table 2. Thermal and mechanical properties of PIs prepared from thermal imidiation(1).

ODPA	Diamine	PAA		PI					
		[η] (dl/g)	Annealing temp. (°C)	[η] (dl/g)	solubility in NMP wt%	$T_g^{1)}$ [°C]	Modulus [GPa]	Elongation at break[%]	
								Ave.	max.
s-	1,3,4-APB	1.6	250	不溶	-	212	3.2	83	105
			350	不溶	-	215	3.1	73	93
2.1		250	1.7	>20	220	3.1	58	114	
		350	不溶	-	225	3.1	83	115	
1.6		250	0.37	>20	210 ²⁾	Brittle			
		350	不溶	-	232	3.0	50	136	
s-	4,4'-ODA	1.0	250	不溶	-	259	3.4	65	72
			350	不溶	-	266	3.1	70	92
1.6		250	0.78	>20	270	3.2	30	42	
		350	不溶	-	280	2.8	70	92	
1.6		250	0.28	>20	256 ²⁾	Brittle			
		350	不溶	-	283	2.7	55	111	

1)measured by DMA 2)measured by DSC

Figure 1 に 350°C で熱処理を行ったそれぞれの PI フィルムの DMA 曲線を示す。対称構造の *s*-ODPA を使用した場合、いずれのジアミンを使用しても、高温領域まで($T_g \sim 450^\circ\text{C}$)ゴム状プラトウ領域が観測され、秩序構造の形成を確認した。一方、非対称構造の *i*-ODPA または *a*-ODPA を用いた場合、 T_g はより高く、さらにその高温側で貯蔵弾性率の急激な低下が観測された。このことから、非対称構造の *i*-ODPA または *a*-ODPA を用いることにより耐熱性が向上するとともに、加工領域($\sim 400^\circ\text{C}$)において十分な熱可塑性を有する PI が得られることが分かった。以上のことより、熱イミド化1法で得られた非対称 PI フィルムは、十分な熱可塑性と機械的物性を有

することが明らかとなった。しかし、厚さが均一な薄膜(7.5 μm)フィルムを得るためには、製膜中に閉環脱水反応を伴う熱イミド化法よりもイミド化溶液からの製膜方法がより有利であると考えられ、以下の3つの方法を検討した。

3-2. 溶液イミド化 2 step 法にて作成した PI フィルムの熱的・機械的特性(NMP 溶媒)

いずれの組み合わせにおいても、得られた PI の還元粘度は、PAA の場合と比較して、大きく減少していることが分かった (Table 3)。このことは非対称 PAA を用いた場合、イミド化により生成する水が PAA 鎖内に強く取り込まれ、系外に除去しにくく、逆反応が優先され、分子量の低下をもたらすためと考えられる (Table 3)。また、水への再沈殿にて得られた粉末を NMP に溶解させた後に製膜したフィルムは、非常に脆く、低分子量化したことが分かった。

3-3. 溶液イミド化 1 step 法にて作成した PI フィルムの熱的・機械的特性(*m*-cresol 溶媒)

いずれの組み合わせにおいても、酸無水物、ジアミンの添加直後に生成した PAA は *m*-cresol に難溶なために沈殿が形成されたが、加熱することにより均一溶液となった。*i*-ODPA 系では、水への再沈殿により得られた PI 粉末の還元粘度は、3-2項の溶液イミド化 2step 法を用いた際にイミド化時に大きく分子量が低下したが、溶液イミド化 1 step 法を用いることにより、 $[\eta] = 0.6 \text{ dl/g}$ 以上を有する高分子量体の非対称 PI を得ることが出来た。これは、水と混合しない *m*-cresol を用い

ることで、イミド化の際の副生成物である水を系外に容易に除去できるため、逆反応が抑制された結果だと考えられる。しかし、*i*-ODPA 系ではいずれもイミド化時に一部、*m*-cresol に不溶の沈殿が形成されることが分かった。濾別後に不溶物の MALDI-TOF Mass 測定を行った結果、環状体のオリゴマーの分子量に相当するピークが観測された。*i*-ODPA は、極端な屈曲構造をとるモノマーゆえに、環状体オリゴマーを形成しやすいと考えられ、高 T_g ・高流動性・高溶解性等の要求物性実現のために詳細な分子設計の必要性を示唆する。²⁾以上の結果から、溶液イミド化 1 step 法は、高分子量体の非対称 PI を得るのに最適であると考えられるが、イミド化時に一部の環状体のオリゴマーが形成されること、*m*-cresol を溶媒として用いているために、大量合成時、使用環境 (人体への影響) への配慮が必要であることが分かった。

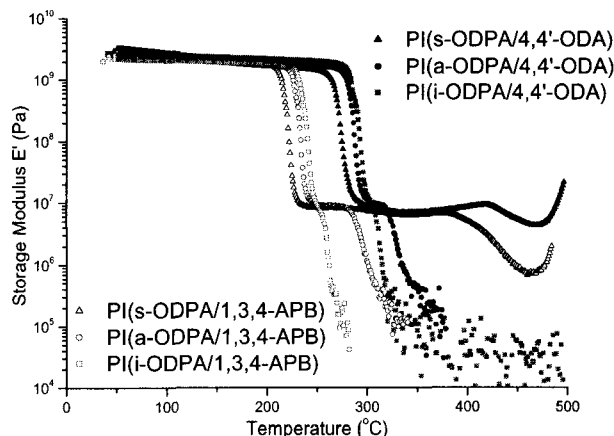


Figure 1. DMA curves of PI films prepared from thermal imidation(1)

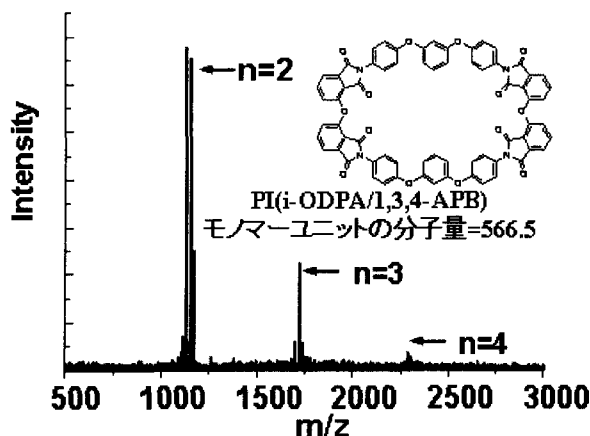


Figure 2. MALDI-TOF Mass spectrum of the powder precipitated from *m*-cresol during the imidation process (*i*-ODPA/4,4'-ODA)

3-4. 急速熱イミド化法にて作成した PI フィルムの熱的・機械的特性 (DMAc 溶媒)

まず、1,3,4-APB を用いた場合、a-ODPA 系と比較して i-ODPA 系ではイミド化後の粘度が低く、イミド化時の安定性が低い傾向があることが分かり、得られたフィルムは非常に脆いことが分かった。一方、4,4'-ODA を用いた場合では、i-ODPA 系ではイミド化後に高分子量体を得ることができたが、NMP への溶解性は低く、製膜後のフィルムは非常に脆いものであった。このことから、全項の結果と合わせて極端な非平面・屈曲構造をとる I-ODPA/PI 鎖では、鎖成長にさいして副反応が進行する可能性が高いことが示唆している。一方、a-ODPA 系においては、安定して高分子量体を得ることができ、有機溶媒に対する高い溶解性を有していることが分かった。また、得られた熱可塑性 PI フィルムは、 T_g 約 270°C と高い耐熱性を有し、熱融着試験の結果 340°C で容易に可能であることも分かった。さらに、藤森工業(株)の協力により、急速熱イミド化法にて得られた PI 溶液を用いた薄膜(7.5 μ m)製造が可能であることが分かった。

Table 3. Thermal and mechanical properties of PI films prepared from method(2), (3) and (4).

ODPA	Diamine	method	$[\eta]_{PAA}$ [dl/g]	$[\eta]_{PI}$ [dl/g]	T_g^1 [°C]	Modulus [GPa]	Stress at break [MPa]	Elongation at break [%]
a-	1,3,4-APB	(2)	2.1	0.21	193 ⁴⁾	-----	brittle	-----
		(3)	—	0.96	212	3.2	105	91
		(4)	2.2	1.0	214	3.4	120	60
i-	1,3,4-APB	(2)	1.6	0.07	153 ⁴⁾	-----	brittle	-----
		(3)	—	0.76	225	3.0	103	91
		(4)	2.0	0.33	222	-----	brittle	-----
a-	4,4'-ODA	(2)	1.4	0.07	201 ⁴⁾	-----	brittle	-----
		(3)	—	0.73	271	2.9	110	90
		(4) ²⁾	1.5	0.84	264	3.5	129	75
i-	4,4'-ODA	(2)	1.5	0.12	164 ⁴⁾	-----	brittle	-----
		(3)	—	0.62	267	2.9	113	6
		(4)	1.7	0.97 ³⁾	264	-----	brittle	-----

1)measured by DMA 2)casted by Fujimori Co. 3)partially soluble 4)measured by DSC

4. まとめ

非対称 ODPA を使用することでこれまでにない耐熱性と熱可塑性を兼ね備えた新規ポリイミドを作成することに成功した。特に、熱イミド化方法2を用いることで、安定して高分子量体を得ることが明らかになり、PI(a-ODPA/4,4'-ODA)は、NMP に再溶解させ、製膜することで、薄膜(7.5 μ m)化が可能であることが分かった。また、得られた熱可塑性 PI 薄膜は、 T_g 約 270°C を有し、340°C で容易に熱融着が可能であることが分かった。尚、本研究は、2010 年 5 月に HIIA ロケットにて金星探査機(Planet-C)と共に打ち上げられる小型の Solar/solar cell hybrid sail 用大型薄膜 PI の製造に向け、株式会社カネカ、藤倉航装株式会社、藤森工業株式会社、マナック株式会社、和歌山精化株式会社(50音順)に、ご協力いただいております。

5. 参考文献

- 1) Chen, C. and Yokota, R. *High Performance Polymers*, 2005, 17, 317.
- 2) Ding, M. *Prog. Polym. Sci.*, 2005, 32, 623-668.