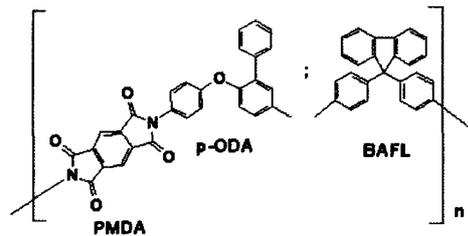


非対称ポリイミドの構造と熱的・機械的性質

—2-フェニル-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(p-ODA)の特異性—

日大院理工 ○風間健一・澤口孝志 (株)カネカ 宮内雅彦 宇宙機構総研本部 石田雄一
宇宙機構宇宙研 横田力男

【緒言】 これまでに、我々は酸二無水物に非対称構造を有する 2,3,3',4'-Biphenyltetracarboxylic dianhydride (a-BPDA)と、ジアミンに 4,4'-Oxydianiline (4,4'-ODA)を用いたポリイミド(PI)は、対称構造の 3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylic dianhydride (s-BPDA)に比べてビフェニル間の回転障害のため、ガラス転移温度(T_g)が高くなり、分子鎖が振れて非平面となってアモルファス構造をとるために熱可塑性を示すことを見出した¹⁾。次いでこれを主構造とし、熱硬化末端剤



Scheme 1. Structure of PI(PMDA/p-ODA;BAFL)

に 4-Phenylethynylphthalic anhydride (PEPA)を用いたイミドオリゴマー-TriA-PIを開発した。TriA-PIはこれまでにない高溶融流動性を有し、370°Cで成形した硬化 PI 樹脂は、高耐熱($T_g=340^\circ\text{C}$)・高靱性(破断伸び>21%)を有することがわかった²⁾。さらに我々は、ジアミンに 4,4'-ODA の側鎖にフェニル基を有する非対称構造ジアミン 2-Phenyl-4,4'-diaminodiphenyl ether (p-ODA)を用いると、平面・対称構造の酸二無水物 s-BPDA を使用した PI フィルムは無定形であり、そのイミドオリゴマー(s-BPDA/p-ODA/PEPA) ($n=4$)は成形性が良好で、その末端硬化樹脂は高耐熱・高靱性となることを見出した³⁾。そこで本研究では、この非対称ジアミン p-ODA の特異性を明らかにするために、最も典型的な平面・対称構造の酸二無水物である PMDA を主骨格とした PI(PMDA/p-ODA)フィルムを作成し、その熱的・機械的性質を調べ、高溶解性付加型イミドオリゴマーの主構造への適用性を検討した。さらに、これを用いたイミドオリゴマーの主構造の最適化のために、立体的にかさ高い 9,9-Bis(4-aminophenyl) fluorine (BAFL)を共重合させた PI(PMDA/p-ODA;BAFL)フィルムを製作し、同様に検討を行った。

【実験】 ポリイミドの合成は *N*-Methyl-2-pyrrolidone (NMP)溶媒中、常法により行った。得られたフィルムは真空減圧下で 150°C・200°C・250°C・300°C・350°C/各 30 分と 400°C/10 分の熱処理を行った。 T_g が 400°C以上のサンプルはさらに 450°Cで熱処理を行った。なお、p-ODA は和歌山精化工業(株)から提供された。

Structure and Thermal Mechanical Properties of Asymmetric Polyimide

—Specificity of 2-Phenyl-4,4'-diaminodiphenyl ether (p-ODA)—

Ken-ichi, KAZAMA¹, Masahiko MIYAUCHI², Yuichi ISHIDA³, Takashi SAWAGUCHI¹, and Rikio YOKOTA⁴ (¹Graduate School of Science and Technology, Nihon University,1-8-14, Kandasurugadai, Chiyoda-ku Tokyo 101-8308; ²Corporate Research & Development Division, Kaneka Corporation, 5-1-1, Torikai-nishi, Settu OSAKA 566-0072; ³Institute of Aerospace Technology, JAXA, 6-13-1 Ohsawa, Mitaka city, Tokyo 181-0015; ⁴Institute of Space and Astronautical Science, JAXA, 3-1-1 Yoshinodai, Sagami-hara city, Kanagawa 229-8510; Tel:+81-42-759-8056, Fax: +81-42-759-4251, E-mail: yokota.rikio@jaxa.jp)

Key word: Polyimide, Asymmetric, High Heat-resistance

【結果と考察】 Table 1 に各 PI フィルムの熱的・機械的性質をまとめた。まず、Kapton で知られる PI(PMDA/4,4'-ODA)と、ジアミン残基の側鎖にフェニル基を 1 つ有する PI(PMDA/p-ODA)について、Fig.1 にこの 2 つの TGA 曲線を示した。熱分解開始温度はどちらも 500°C 以上で十分高い耐熱性を有するが、5%重量減少温度(T_{d5})は PI(PMDA/p-ODA)より PI(PMDA/4,4'-ODA)の方が 30°C 程度高いことが分かる。ここで 2 種類の PI のどちらも化学的耐熱性はほぼ同じと推定される。しかし Fig.2 の DMA 曲線から分かるように、PI(PMDA/ 4,4'-ODA)は分子鎖が対称・平面構造をとるために分子鎖間で秩序を形成し分子鎖の運動が抑制され、非可塑性で E' も 10^9 Pa 程度の固体状態にとどまる。これに対して、PI(PMDA/p-ODA)は Scheme 2 のように p-ODA の側鎖フェニル基の立体障害により非平面となり秩序形成が抑制され、 T_g より高温側では活発な分子鎖運動により低い熔融粘度とることが分かる。この結果、PI(PMDA/p-ODA)は PI(PMDA/4,4'-ODA)よりも熱分解温度付近でフィルムが軟化して、低分子分解成分の系外への飛散が容易になるので、見かけ上 T_{d5} が低下したものと考えられる。一方、800°C での残炭率は PI(PMDA/p-ODA)の方が大きい。これは芳香族ポリイミドの熱分解残渣・炭化が分子構造に含まれる芳香環の含有率と相関するとの指摘のように、p-ODA が側鎖にフェニル基を有する分、分子鎖中の芳香環の濃度が高く、残炭率の増加したと考えられる⁴⁾。

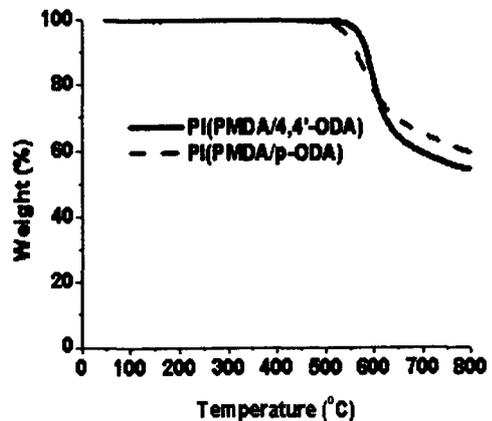


Fig.1. TGA curves of PI(PMDA/4,4'-ODA) and PI(PMDA/p-ODA)

次に、力学的性質と分子運動性について Fig.2 の DMA 曲線から検討すると、PI(PMDA/p-ODA)は $T_g = 325^\circ\text{C}$ と高耐熱性であるが、 T_g の高温側では E' が 10^7 Pa 程度まで急激に低下し、無定形となることが示されている。このことは、対称な PI(PMDA/4,4'-ODA)ではエーテル酸素を除いた部分が約 16 Å の長い棒状の平面構造をとり、分子間が秩序を形成し、分子鎖の運動が抑制され非可

Table 1. Thermal and mechanical properties of PIs(PMDA/p-ODA;BAFL)

Diamines p-ODA /BAFL	Annealing Temp. (°C)	T_g (°C)		T_{d5}^d (°C)	CTE ^{e)} (ppm)	E'^f	σ_b^f	ϵ_b^f	
		DSC ^{a)}	DMA ^{b)}			(GPa) Ave.	(MPa) Ave.	(%) Ave.	(%) Max.
PMDA/4,4'-ODA	-	n.d.	360 ^{c)}	571	30.2	3.2	279	68.6	70.4
100/0	400	333	325	542	61.4	3.3	158	38.5	42.1
90/10	400	374	365	550	63.5	3.2	135	22.8	32.0
75/25	450	405	400	550	59.5	3.2	116	12.9	22.2
50/50	450	n.d.	467 ^{c)}	552	64.1	3.2	115	13.4	16.3
25/75	450	n.d.	470 ^{c)}	557	60.7	3.3	62	2.2	2.6
0/100	450	n.d.	477 ^{c)}	560	60.3	3.0	109	9.8	11.8

a) Determined at a heating rate of 20°C/min under nitrogen. b) Determined by storage modulus (E') onset at a heating rate of 5°C/min under air. c) Determined by loss modulus (E'') peak at a heating rate of 5°C/min under air. d) Determined by TGA at a heating rate of 5°C/min under nitrogen. e) Determined by TMA at a heating rate of 10°C/min. f) Obtained by tensile tests. E; tensile modulus σ_b ; tensile strength ϵ_b ; elongation at break

塑性となることと併せて極めて特異である。ここで PI(PMDA/p-ODA)の場合、Scheme 2 の立体障害により PMDA/4,4'-ODA に特徴的な秩序形成が阻害され、分子運動性が著しく向上するものと考えられる。加えて、p-ODA は側鎖フェニル基が片側にしか存在しないので、Head-to-Head と Head-to-Tail、Tail-to-Tail の3つの結合様式の混在からよりランダムになり、分子鎖の運動性をさらに向上させるものと看做される。Fig.3 に示した PI(PMDA/p-ODA)の広角X線回折(WAXD)の結果も PI(PMDA/p-ODA)が無定形なことを示す⁵⁾。実際、TriA-PI の主構造に PMDA/p-ODA を用いると、低熔融粘度で易成形性を有し、なおかつ高耐熱、高靱性の樹脂となる事が明らかにされている⁶⁾。

一方、フィルムの線膨張係数(CTE)をみると、秩序を形成し非可塑性の PI(PMDA/4,4'-ODA)の CTE は 30.2ppm であるのに対し、PI(PMDA/p-ODA)は 61.4ppm と大きくなっている(Table 1)。これも側鎖フェニル基の立体障害が分子鎖の充填度を低下させて、 T_g の高温側における活発な分子運動を裏付けている。また、この PI フィルムの機械的性質は、PI(PMDA/p-ODA)は PI(PMDA/4,4'-ODA)と比較して破断強度や破断伸びが若干低下しているが、フィルムとしての十分な強度を有することが示されている。

以上から p-ODA を用いた PMDA/p-ODA は、PMDA ポリイミドの耐熱性を損なうことなく易成形性を付与し、樹脂開発に新しい分子設計を拓くジアミンであることが明らかにされた。次にこのモノマーを用いたポリイミドの耐熱性、溶解性、熔融特性等を拡張するために、さらにかさ高いフルオレン環を持つ BAFL を共重合し、熱的・機械的性質を検討した。

この結果、BAFL を共重合することにより、予想通り T_g が上昇するが、共重合割合が 50%以上となると明確な T_g は観測されないことが示されている(Table 1)。これは屈曲なエーテル結合が減少し、さらに BAFL が非常にかさ高いフルオレン環が T_g を上昇させたと考えられる。

また、Fig. 4 の DMA 曲線より、BAFL の共重合割合が 25%までは、 T_g の高温側で E' が 10^7 Pa 程度まで急激に低下し、無定形であることが示された。一方、BAFL の共重合割合が 50%以上となると E' の低下がほとんど観測されなかった。これは、Fig.5 に示した WAXD の結果では BAFL を 50%共重合した PI が無定形である⁵⁾ことから、分子鎖間の秩序によって分子鎖の運動が抑制されたのではなく、PI フィルムの T_g が非常に高温で、 T_g に達する前にフィルムの酸化劣化が生じたために E' の低下が観測できなかつたと推定される。

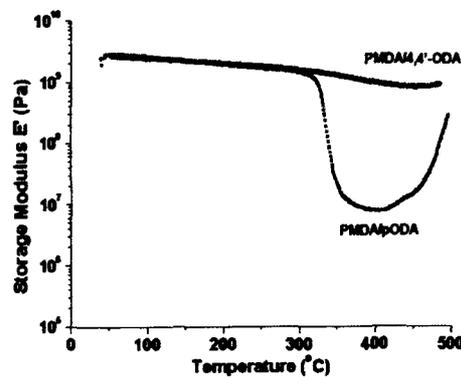
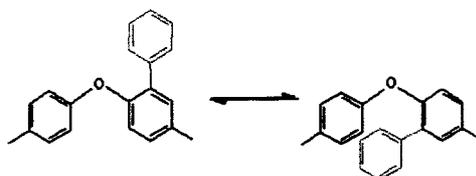


Fig. 2. DMA curves of PI(PMDA/4,4'-ODA) and PI(PMDA/p-ODA)



Scheme 2. Steric hindrance of p-ODA

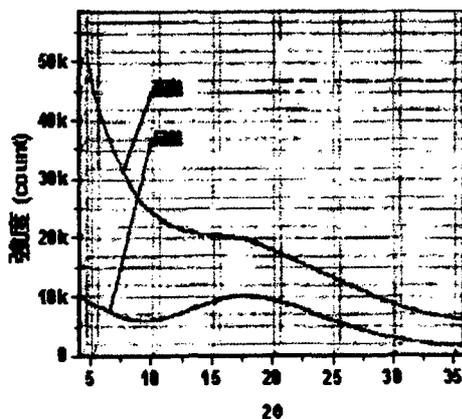


Fig.3. WAXD curves of PI(PMDA/p-ODA)

また、この系の機械的性質では BAFL が増加するにつれて脆く、サンプルを切り出しにくくなるために破断伸びの評価が難しいことが分かった。しかし、PI(PMDA/BAFL)の場合には切れ目を入れた後折り曲げる試料作りにより、エッジに欠陥のないサンプルを得ることが可能となり、BAFL の 75%共重合体よりも高い破断伸びとなった。

この PMDA/p-ODA;BAFL を主構造とする TriA-PI イミドオリゴマーは BAFL の共重合割合が 50%以下のとき高溶解性と易成形性を有し、その硬化 PI 樹脂は高耐熱性となることが分かり、特に BAFL の共重合割合が 10%のとき高靱性となることが明らかにされた⁶⁾。

【結言】4,4'-ODA の非対称型ジアミン p-ODA と最も典型的な平面・対称酸二無水物である PMDA を用いて PI フィルムを作製した。その結果、PI(PMDA/p-ODA) は高耐熱性かつ十分な機械強度を示し、PMDA/4,4'-ODA の秩序形成を抑制して無定形となることがわかった。さらに PI(PMDA/p-ODA)に BAFL を共重合すると、BAFL の共重合割合が増加するに従い T_g が上昇し、BAFL が 50%以上ではフィルムが無定形であっても T_g に達する前に酸化劣化が生じるため、 E' の低下がほとんど観測されなかった。これらの知見を元に作成した PI(PMDA/p-ODA)を主構造とする TriA-PI は、易成形性と高耐熱性を両立した高靱性な樹脂となり、さらに BAFL を共重合することによりオリゴマーの溶解度や硬化 PI 樹脂の耐熱性の向上が可能であることが明らかになった。以上のことから、p-ODA は PI(PMDA/4,4'-ODA) の優れた耐熱性を損なうことなく易成形性を付与しポリイミド樹脂に新しい分子設計を拓くことが期待される。

【謝辞】 p-ODA を提供していただいた和歌山精化工業株式会社と、WAXD の測定をしていただいた静岡理科大学、古知研究室にそれぞれ深く感謝いたします。

【参考文献】

- 1) Chen. C. et al. *High Performance Polymers*, **2005**, *17*, 317.
- 2) 横田力男 ネットワークポリマー, Vol.27 No.4 (2006), 221-230
- 3) 宮内、石田、小笠原、横田 高分子討論会予稿集, 2008, P2004
- 4) 横田、崎野、三田 高分子論文集, Vol. 47, No. 3, pp. 207-214
- 5) 中込建彦 静岡理科大学 平成 20 年度卒業論文
- 6) 宮内、石田、小笠原、横田 ポリマー材料フォーラム予稿集, 2009, pp. 113

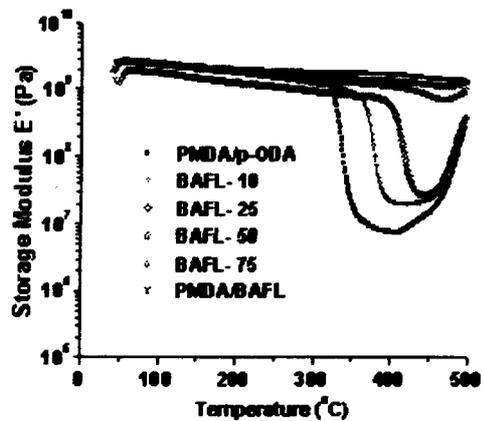


Fig.4. DMA curves of PIs (PMDA/p-ODA;BAFL)

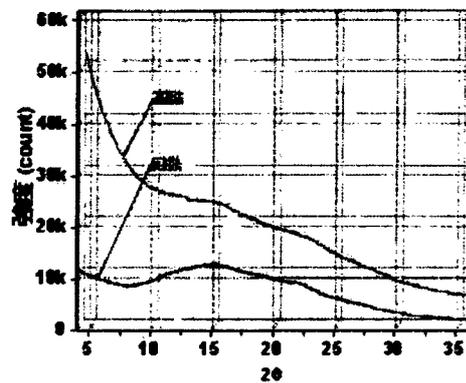


Fig.5. WAXD curves of PI(PMDA/p-ODA;BAFL)=(1:0.5:0.5)