

側鎖に芳香環を有する非対称ジアミン p-ODA、p-TPEQ を用いたポリイミドの構造と物性 The Relationship of Chemical Structure and Properties of Polyimides Derived from Asymmetric Diamines

日大院理工 ○安藤あゆみ 澤口孝志、(株)カネカ 宮内雅彦、宇宙機構 石田雄一 横田力男

【緒言】 Kapton に代表される芳香族ポリイミド(PI)は、剛直で対称平面構造のため、耐宇宙環境性、耐熱性に優れた高性能高分子である。しかし、上記の PI は不溶・不融のため加工性に乏しいことが問題とされる。一方、Ultem に代表される熱可塑性ポリイミドは溶解性、高い透明性を有するが、分子構造に脂肪鎖を含むため放射線に弱く耐宇宙環境性が低いという問題を有す。これに対して我々は、非対称構造を有する 3,4,3',4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride (a-BPDA)と 4,4'-oxy dianiline(4,4'-ODA)を用いて作成したポリイミド(PI)は、対称構造 s-BPDA を使用した PI に比べ高いガラス転移温度(Tg)を示すだけでなく、Tg の高温側では活発な分子運動を示すことを見出した。また、より屈曲な oxydiphthalic dianhydride(ODPA)の非対称体(a-ODPA)と 4,4'-ODA を用いたフィルムにおいても対称 s-ODPA-PI と比べ、高 Tg、良高温流動性(熱可塑性)を示した^{1,2)}。これらの非対称効果は、非対称酸二無水物の向き合う 2つのフタルイミド環の立体障害のために、内部回転が拘束され、非平面構造をとり、無定形となるためである。しかし、ジアミン側に非対称構造を導入した PI に関する研究はあまりなされていない。そこで、本研究では、化学構造と PI の熱的・力学的特性との関係性を明らかにするため、従来知られる非対称ジアミン 2-phenyl-1,4-bis(4-aminophenoxy) benzene(p-TPEQ)と、新たに 4,4'-ODA の側鎖にペンダントフェニル基を有する非対称ジアミン 2-phenyl-4,4'-diaminodiphenyl ether(p-ODA)を分子設計し、PI フィルムを作成し非対称効果の検討を行った。また、フィルムの成膜条件(熱処理温度)及び、分子量が、熱的・力学的性質に与える影響についても検討を行った。

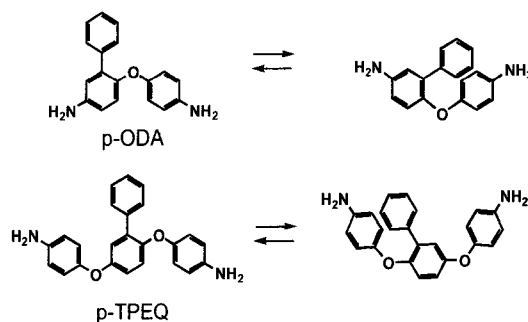


Fig.1. 非対称ジアミンの化学構造

【実験】 ポリアミド酸(PAA)の合成は DMAc 中にて常法により行った。また、末端封止剤(フタル酸無水物)を用い、分子量調節した PAA の合成も行った。得られた PAA 溶液は、ガラス板に薄く塗布し、乾燥(70°C/1h/in Air)後、真空中にて、150°C/0.5h+200°C/0.5h+240°C/0.5h ステップ熱イミド化を行い PI フィルムを作成した。その後、ガラス板より剥がし、250°C/0.5h (+300°C/0.5h+350°C/0.5h)にて熱処理を行い熱処理温度の異なるフィルムを得た。得られたフィルムについては主に動的粘弾性測定(DMA)を行い熱的・機械的性質と分子運動性を検討した。なお、p-ODA,p-TPEQ は和歌山精化より、a-BPDA は宇部興産より提供された。

【結果】

Table.1. 非対称ジアミンを用いた PI の化学的、物理的性質

酸二無水物	ジアミン	粘度 _{PAA} [dL/g]	Tg [°C]	Td5 [°C]
s-BPDA	p-ODA	2.96	285	546
s-BPDA	p-TPEQ	3.60	252	541
a-BPDA	p-ODA	2.63	288	550
a-BPDA	p-TPEQ	2.49	262	523
s-ODPA	p-ODA	2.67	253	532
s-ODPA	p-TPEQ	2.75	229	534
a-ODPA	p-ODA	0.98	256	531
a-ODPA	p-TPEQ	1.27	235	521

Table.1は合成した PI の組成と化学的、物理的性質である。はじめに Tg の関係を酸無水物について比較すると、従来同様に非対称酸無水物 PI は対称酸無水物 PI に比べ、いずれも高 Tg を示したのに対して、ジアミン側では非対称構造による Tg への影響傾向は観測されず、顕著な Tg への非対称効果は示されなかった。また、5%重量減少温度(T_{d5})はすべての PI で >500°C と高く、優れた化学的耐熱性を有していた。Fig.2,3 は s,a-BPDA-PI, s,a-ODPA-PI の動的粘弾性(DMA)の温度依存性である。DMA 曲線を見ると対称構造の s-BPDA/4,4'-ODA、s-BPDA/1,4-bis (4-aminophenoxy)

benzene(1,4,4-APB)は Tg に於ける E'の低下は小さく、対称平面構造のため秩序構造が形成されたことを示す。一方、非対称ジアミン p-ODA、p-TPEQ を導入した PI の E'は Tg より高温側で 10^7 Pa まで大きく低下した。この原因は、Fig.1.のように非対称ジアミンのペンダントフェニル基により回転障害が生じ、非平面構造をとり、無定形となるためと考えられる。この結果、酸側同様に非対称ジアミンも Tg 後の分子運動性を活発にする非対称効果を与えることがわかった。一方、非対称酸無水物とジアミンに 1,4,4-APB、p-TPEQ を用いた PI について比較すると p-TPEQ ではゴム状プラトー領域が減少し、その後熔融状態となり、より活発な分子運動を示すことがわかった。しかし、4,4'-ODA と p-ODA を比較すると、いずれも顕著なゴム状域を示さずに熔融状態となり、非対称ジアミンによる効果を示さなかった。また、対称ジアミン 4,4'-ODA、1,4,4-APB を用いたいずれの PI においても、E'は Tg より高温側で大きく低下し、その後熔融状態となっていることより、非対称性が PI の無定形化に与える影響は、酸側の非対称の効果はジアミン側の非対称効果より有効なことが明らかにされた。

Fig.4.5.に s-BPDA/p-TPEQ、a-BPDA/p-TPEQ の動的粘弾性(DMA)の温度依存性を熱処理温度で比較した結果を示す。熱処理温度は 250°C、300°C、350°C 3種類である。一般に、分子鎖が対称平面性

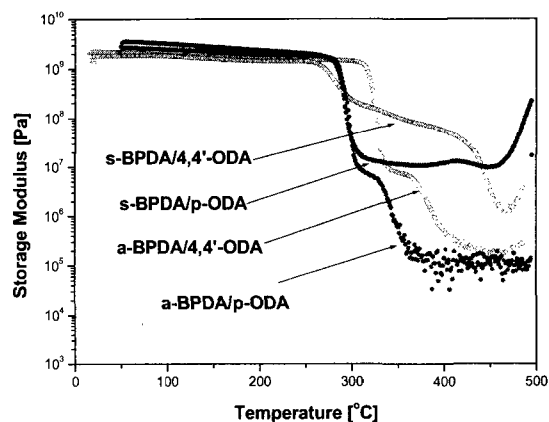


Fig.2. BPDA-PI の DMA 曲線(1) cure Temp. 350°C

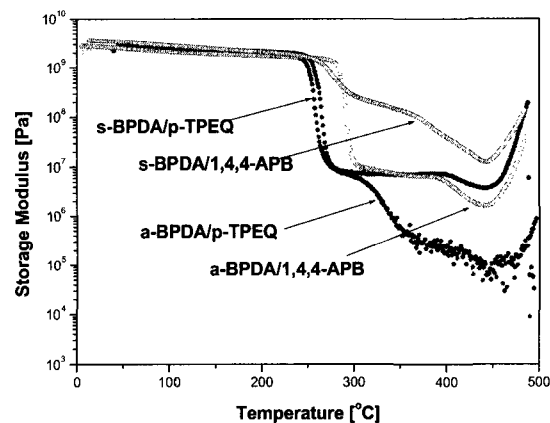


Fig.3. BPDA-PI の DMA 曲線(2) cure Temp. 350°C

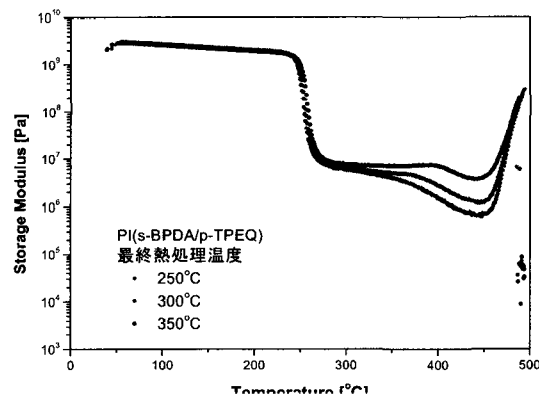


Fig.4. s-BPDA/p-TPEQ の DMA 曲線

の高いPIは熱処理により秩序形成が促進される。それに対し、非対称構造PIは非平面のため熱処理による構造形成は小さいと予想される。しかし、Fig.4.5.からもわかるように、s-BPDA/p-TPEQは貯蔵弾性率の低下を抑え 10^7 Paを維持した。a-BPDA/p-TPEQは熱処理温度に拘らず E' は 10^5 Pa付近まで低下した。一方、s-BPDA/p-TPEQ、a-BPDA/p-TPEQ共に、より高温熱処理を行うとゴム状プラトー領域の伸びを与えた。このような熱処理によるゴム状プラトー領域の伸びは、作成したすべてのPIで共通して確認された。一般にゴム状プラトー領域の伸びを与える原因としては、①高分子量化による物理的な絡み合い点の増加 ②化学架橋による絡み合い点の増加に起因すると考えられる。しかしここでのゴム状プラトー領域を与える原因としては新たに③無定形の中の局所的秩序形成を要因として推定した。Fig.6.にs.a-ODPA/p-TPEQ, s-BPDA/p-PDAの広角X線回折の結果を示す。 E' が 10^5 Paまで低下するa-BPDA/p-TPEQではピークは観測されず無定形であった。 E' の低下が 10^7 Paまでであるs-BPDA/p-TPEQは $2\theta=20^\circ$ 付近にピークが観測され、ローカルな秩序構造が確認された。しかし、Fig.1.に示すs-BPDA/p-ODAは E' の低下は 10^7 Paであるがピークは観測されず無定形である。p-TPEQはペンダントフェニル基を有する主鎖のベンゼン環の両側にパラ結合であるフェニルを有するため、直線的な構造となり秩序を形成したと考えられる。一方、p-ODAはWAXDで無定形にも拘わらず E' の低下を 10^7 Paにとどまる理由は、p-ODAの構造より3種の結合様式を与えパラ結合は減少するが、局所的な分子の重なりが絡み合い点になるためと考えられる。

【結言】

側鎖にペンダントフェニルを導入した非対称ジアミン、p-TPEQとp-ODAは対称酸二無水物を用いたポリイミドの無定形・高熔融流動化に有効であることが分かった。特にp-ODAは典型的な平面構造を有する酸無水物PMDAにおいても、分子運動を活発にしPIの無定形化に非常に有効であることがわかった。耐熱性の向上(高Tg)については酸側の非対称・回転障害による非対称ポリイミドの高耐熱化に比べて有効性は見られなかった。 E' の低下の度合い・非対称効果は相対的に小さく、酸側の回転障害に比べて限界があると推定された。高熱処理温度ほど、ゴム状域が高温まで伸び、絡み合い点の増加、非晶構造の形成が推定され、広角X線回折により裏付けられた。

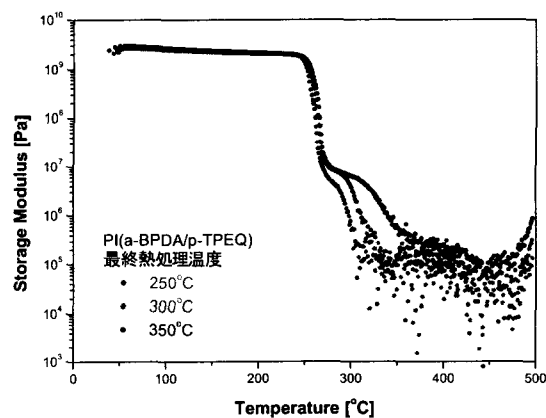


Fig.5. a-BPDA/p-TPEQ の DMA 曲線

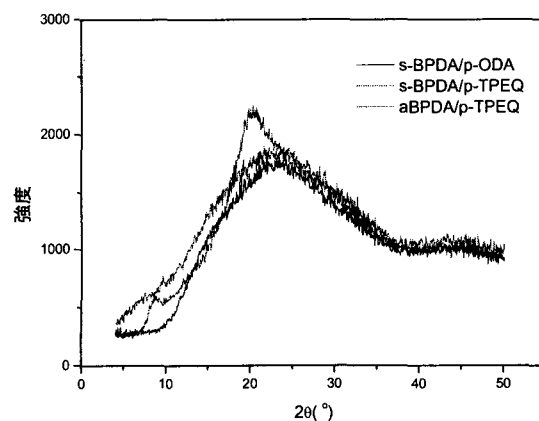


Fig.6. 広角 X 線回折反射型図形

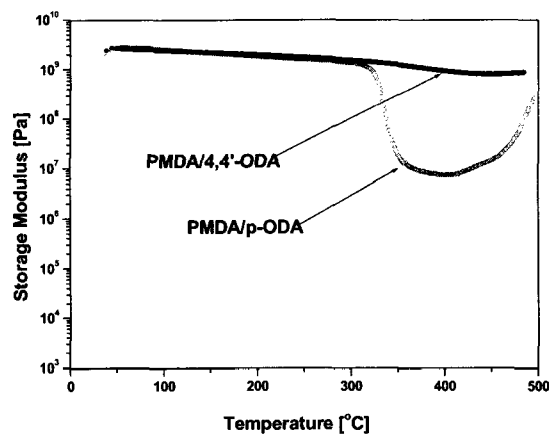


Fig.7. PMDA/p-ODA の DMA 曲線

【参考文献】

- 1) Yokota R. *高分子*, **2008**, 57, 747-751.
- 2) Chen.C. et al. *High Performance Polymers*, **2005**, 17, 317.
- 3) Yokota R. et al. *新訂 最新ポライミド-基礎と応用-*, 194-209.
- 4) Andoh A *第59回高分子討論会予稿集 2010*, 3620-3621