

# 非対称ジアミン p-ODA を用いた新規付加型ポリイミドの構造と物性

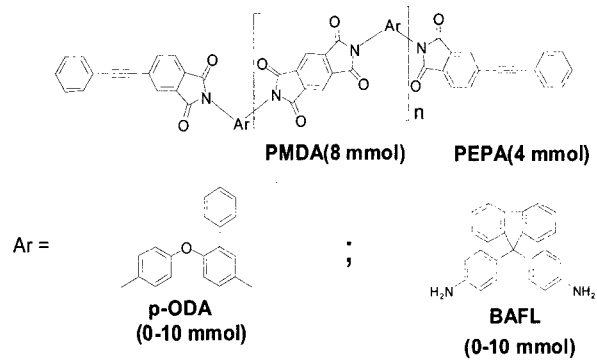
(日大院理工) ○風間健一、澤口孝志、(株式会社カネカ)宮内雅彦

(宇宙機構研究開発本部) 石田雄一、小笠原俊夫、(宇宙機構宇宙研)横田力男

## 【緒言】

これまでに、酸二無水物に非対称構造を有する 2,3,3',4'-Biphenyltetracarboxylic dianhydride (a-BPDA) を、ジアミンに 4,4'-Oxydianiline(4,4'-ODA)を用いたポリイミド(PI) フィルムが、対称構造の 3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylic dianhydride (s-BPDA)を用いたときよりも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、さらに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<sup>1)</sup>。これを主構造とし、熱硬化末端剤に 4-Phenylethynylphthalic anhydride (PEPA)を用いてイミドオリゴマー-TriA-PIを開発した。TriA-PIはこれまでにない高溶解流動性を有し、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<sup>2)</sup>。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'-diaminodi-phenyl ether (p-ODA)を用いると、平面・対称構造の酸二無水物の中でも最も典型的な PMDA を使用した PI フィルムは無定形であり、その付加型ポリイミドである(PMDA/p-ODA/PEPA) (n=4)は易成形性と高耐熱性、高破断伸びを兼ね備えた樹脂となることを見出した<sup>3)</sup>。そこで本研究では、(PMDA/p-ODA/PEPA)イミドオリゴマーの n を変化させて作製し、その溶解性と成形性および熱的・機械的性質を調べることで n の最適化を行った。さらに、この付加型ポリイミド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 (PMDA/p-ODA;BAFL/PEPA)イミドオリゴマー(n=4)を作製し、その溶解性と成形性、硬化PI樹脂の熱的・機械的性質について調べた。



Scheme 1. Structures of novel imide oligomers(n=4)

## Structure and Properties of Novel Addition-type Polyimides Derived from PMDA and Asymmetric Diamine p-ODA

Ken-ichi KAZAMA<sup>1</sup>, Masahiko MIYAUCHI<sup>2</sup>, Yuichi ISHIDA<sup>3</sup>, Toshio OGASAWARA<sup>3</sup>, Takashi SAWAGUCHI<sup>1</sup>, and Rikio YOKOTA<sup>4</sup> (<sup>1</sup>Graduate School of Science and Technology, Nihon University, 1-8-14, Kandasurugadai, Chiyoda-ku Tokyo 101-8308; <sup>2</sup>Frontier Material Development Laboratories, Corporate Research & Development Division, Kaneka Corporation, 5-1-1, Torikai-nishi, Settu OSAKA 566-0072; <sup>3</sup>Aerospace Research and Development Directorate, Japan Aerospace Exploration Agency(JAXA), 6-13-1 Ohsawa, Mitaka city, Tokyo 181-0015; <sup>4</sup>Institute of Space and Astronautical Science, JAXA, 3-1-1 Yoshinodai, Sagami-hara city, Kanagawa 229-8510Tel: +81-50-3362-5710, Fax: +81-42-759-4251, E-mail: yokota.rikio@jaxa.jp)

## 【実験】

PI フィルムの作製: 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<sub>g</sub> が 400°C 以上のサンプルはさらに 450°C で熱処理を行った。

イミドオリゴマー(n=4)及び硬化PI樹脂の作製: 窒素気流下でジアミン(10mmol)をNMPに溶解させた後、酸無水物(8mmol)を加え、室温にて2時間攪拌して溶解させた。その後PEPA(4mmol)を添加し、室温にて17時間反応させて33wt%のアミド酸オリゴマー溶液を得た。この溶液を195°Cで5時間攪拌し、溶液イミド化を行った。得られた均一溶液は純水中に投入し再沈殿させ、減圧乾燥することによりイミドオリゴマーの粉末を得た。成形試料はイミドオリゴマー粉末を370°C、2MPaで1時間プレスしてフィルム状の硬化PI樹脂を得た。

## 【結果・考察】

まず、nを変化させて重合した(PMDA/p-ODA/PEPA)イミドオリゴマーとその硬化PI樹脂の熱的性質をTable 1に示した。いずれのイミドオリゴマーもNMPに33wt%溶解し、特にイミドオリゴマーの分子量が小さいn=1,2では長期間の安定溶液となることが分かった。また、イミドオリゴマーはn=6までは特に低い溶融粘度を示し、n=10でも硬化PIフィルムがプレス成形可能な溶融粘度を有していた。通常、Kapton構造を主鎖に有するイミドオリゴマーは、剛直・平面構造により顕著な分子間秩序を形成するため、不溶・不融となりやすく、これらの高溶解性や低溶融粘度を示すことは極めて特異である。この原因としては、非対称ジアミンp-ODAの側鎖フェニル基により回転障害が生じ、非平面構造をとることに加えて、側鎖フェニル基による溶媒和の向上、3種の結合様式(head-to-head, head-to-head, tail-to-tail)の存在による分子鎖のランダム化などが考えられる。

これらの硬化PI樹脂の耐熱性はいずれも高耐熱(T<sub>g</sub>>337°C)かつ高破断伸び(ε<sub>b</sub>>11.7%)の樹脂となることがわかった。一方、化学的耐熱性ではnの増加に伴い5%重量減少温度(T<sub>d5</sub>)も上昇し、n=6以上でPIフィルムとほぼ同等となった後は一定となった。このことからPEPA

Table 1. Thermal and mechanical properties of PMDA/p-ODA/PEPA imide oligomers and cured resins

n	non cure			cured		
	Solubility in NMP (wt%)	T <sub>g</sub> <sup>b)</sup> (°C)	Min.melt viscosity (Pa·s)	T <sub>g</sub> <sup>c)</sup> (°C)	T <sub>d5</sub> <sup>d)</sup> (°C)	ε <sub>b</sub> <sup>e)</sup> (%)
1	>33	152	1	356	528	11.7
2	>33	178	30	349	530	12.1
4	>33 <sup>a)</sup>	226	208	347	539	17.4
6	>33 <sup>a)</sup>	226	2239	343	543	24.6
10	>33 <sup>a)</sup>	252	11100	337	543	15.4

a)Gel after 1day. b) Determined by DSC at a heating rate of 20°C/min under nitrogen. c) Determined by DMA at a heating rate of 5°C/min under air. d) Determined by TGA at a heating rate of 5°C/min under nitrogen.

末端の濃度が高いと  $T_{d5}$  が低下すると予想される。以上の結果から  $n=4$  のとき、TriA-PI に匹敵する成形性と耐熱性、高破断伸びを兼ね備えた樹脂となることがわかった。しかしながら、 $n \geq 4$  では室温で放置すると 1 日後にゲル化してしまうため、イミドオリゴマー溶液から複合材料用プリプレグを作製するには、樹脂量や溶媒量の調節が困難となることが予想される。

そこで、この樹脂の耐熱性を低下させずに、イミドオリゴマーの溶解性を向上させるために、かさ高いフルオレン環を側鎖に有する BAFL との共重合を試みた。まず、主構造の熱的・

機械的性質を調べた。Table 2 に主骨格に用いた PI(PMDA/p-ODA;BAFL) の熱的性質をまとめた。また、Fig.1 にこれらのフィルムの DMA 曲線を、Fig.2 に TGA 曲線をそれぞれ示した。BAFL を少量共重合するだけで  $T_g$  が著しく上昇し、なおかつ  $T_g$  より高温側では  $\Delta E'$  が大きく、活発な分子運動がみられた。しかし、50%以上では  $\Delta E'$  が非常に小さくなった。本来これらのフィルムも BAFL のフルオレン環の立体障害により無定形となり、 $\Delta E'$  は大きいと予想される。

しかし、PMDA の両側に BAFL が結合したユニットが非常に剛直であるため、 $T_g$  が酸化劣化領域まで上昇し、 $\Delta E'$  が観測できなかったものと推定される。また、 $T_{d5}$  と  $800^\circ\text{C}$  での残炭率は、BAFL の増加と共に上昇した。ここで残炭率は分子構造中の芳香環の含有率と相関すると仮定すると、芳香環の含有率が PI(PMDA/p-ODA) では 62.9%、PI(PMDA/BAFL) では 67.9% となり仮説を支持する結果となった<sup>4)</sup>。

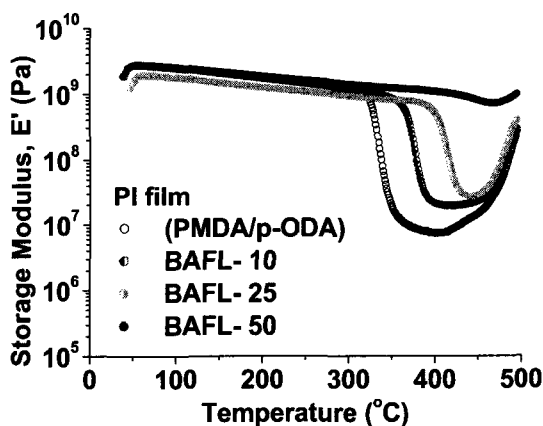


Fig.1. DMA curves of PIs(PMDA/p-ODA;BAFL)

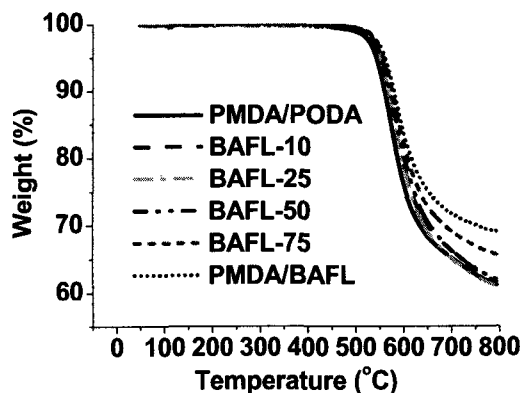


Fig.2. TGA curves of PIs(PMDA/p-ODA;BAFL)

Table 2. Thermal properties of PIs(PMDA/p-ODA;BAFL)

p-ODA/BAFL in molar ratio	annealing temp. ( $^\circ\text{C}$ )	$T_g^{\text{a)}$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_{d5}^{\text{b)}$ ( $^\circ\text{C}$ )	Residual Wt $_{800^\circ\text{C}}$ <sup>b)</sup> (%)
100/0	400	325	542	59.8
90/10	400	364	550	61.6
75/25	450	400	550	61.1
50/50	450	424	552	62.0
25/75	450	418	557	65.7
0/100	450	n.d.	560	69.1

a) Determined by DMA at a heating rate of  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  under air.

b) Determined by TGA at a heating rate of  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  under nitrogen.

この知見に基づき、イミドオリゴマー( $n=4$ )を合成した。Table 3 に IO(PMDA/p-ODA;BAFL/PEPA)( $n=4$ )の溶液安定性と最低熔融粘度、およびその硬化 PI 樹脂の熱的・機械的性質を示した。BAFL を少量共重合するだけで、熔融粘度を低く保ったまま溶液安定性を高めることが可能であることがわかった。これは BAFL のかさ高いフルオレン環による溶解度の向上と、共重合により分子鎖の規則性がさらに乱されたことが予想される。一方、BAFL の共重合割合が 75%以上となると、イミドオリゴマーは不溶・不融となった。これはイミドオリゴマーが BAFL と PMDA で連続した、非常に剛直な構造となったためと考えられる。

また、硬化 PI 樹脂は BAFL の共重合割合が増加するに従い、主構造 PI フィルムと同様に Tg が上昇した。特に BAFL の共重合割合が 10%までは高溶解かつ高耐熱・易成形性を両立し、10%以上の高破断伸びを有するこれまでにない樹脂となることがわかった。

Table 3. Properties of PMDA/p-ODA;BAFL/PEPA imide oligomers ( $n=4$ ) and cured resins

p-ODA/BAFL in molar ratio	non cure		cured	
	Solution Stability <sup>a)</sup>	Min. melt viscosity <sup>b)</sup> (Pa.sec)	Tg <sup>c)</sup> (°C)	$\epsilon_b$ <sup>d)</sup> (%)
100/0	△	208	346	17.4
95/5	○	226	350	15.2
90/10	○	154	356	13.2
75/25	○	1323	369	8.2
50/50	○	731	n.d.	6.2
25/75	insoluble	not melt	unprocessable	

a) 33wt% in NMP at 2 week. b) Determined by rheometer. c) Determined by DMA at a heating rate of 5°C/min under air. d) Elongation at break.

### 【結言】

非対称ジアミン p-ODA を用いた付加型ポリイミド (PMDA/p-ODA/PEPA)の  $n$  を変化させて、イミドオリゴマーの溶解性と成形性、および硬化 PI 樹脂の熱的・機械的性質を検討した。その結果、 $n \leq 6$  では易成形性(<2300Pa·s)と高耐熱性( $T_g > 337^\circ\text{C}$ )・高破断伸び( $\epsilon_b > 11.7\%$ )の樹脂となり、特に  $n=4$  のとき、TriA-PI に匹敵する易成形・高耐熱・高破断伸びを有することを明らかにした。このイミドオリゴマー( $n=4$ )に高溶解性を付与するため、BAFL による共重合を行った。その結果、BAFL を少量共重合するだけで、耐熱性や成形性を損なうことなく溶液安定性が向上することがわかった。特に BAFL の共重合割合が 10%のとき、高溶解性と易成形性、高耐熱性および高破断伸びを兼ね備えた、これまでにない樹脂となることを見出した。

### 【参考文献】

- 1) Yokota R et al. *High Performance Polymers*, **2001**, 12, S61.
- 2) Yokota R et al. *Network Polymers*, **2006**, 27(4), 221-230
- 3) Kazama et al. *Polymer Preprints, Japan*, **2010**, 59(1), 1390.
- 4) Yokota R et al. *Kobunshi Ronbunshu*, **1990**, 47(3), 207-214.