

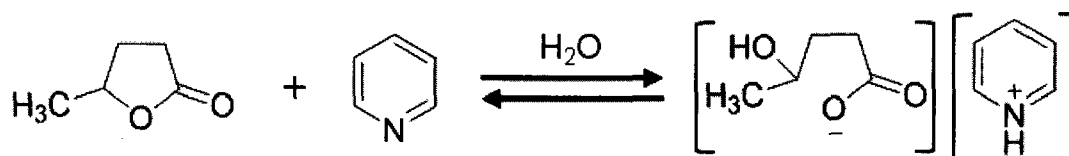
溶媒に可溶な超耐熱芳香族ポリイミドの合成

豊橋技科大院工¹・ソルピー工業² 白井 友貴¹・河内 岳大¹・竹市 力¹・板谷 博²

【緒言】

ポリイミド (PI) は耐熱性、絶縁性、機械特性に優れた高分子材料である。代表的な PI である Kapton-H は、ピロメリット酸二無水物 (PMDA) と 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル (DADE) から構成されている¹。一方、板谷はビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA) を合成し、その後、BPDA とパラフェニレンジアミンから合成される PI である Upilex-S を製造した。これらの PI は不溶不融であるため、可溶性前駆体であるポリアミド酸 (PAA) の段階で製膜してから高温熱処理をすることで PI フィルムを得る。このプロセスは製膜速度が遅いことや、PAA が不安定な化合物で、少量の水で容易に分解してしまうなど、プロセス上様々な問題がある。これらの問題は可溶性 PI を用いることで解決できる。

可溶性 PI はモノマーである酸二無水物およびジアミンの溶解性に依存する。そのため、モノマーを適切に選ぶことで可溶性 PI が合成できる。ここで、合成の反応触媒としてリン酸、トルエンスルホン酸などの酸触媒を用いることで、高分子量の PI 溶液を得ることができる²。しかし、これらの触媒は PI 溶液中に残留すると PI 劣化の原因となるため、再沈殿等による分離操作が必要になる。そこで板谷は分離作業を必要としない新規な触媒を開発した³。この触媒は、副生成物の水によって触媒作用を示し、イミド化反応を促進する (Scheme 1)。また、反応溶媒にトルエンやキシレンを少量添加することによって、水および触媒は系外に取り除かれ、無水状態の純粋な PI 溶液を得ることができる⁴。



Scheme 1. Catalytic reaction of γ -Valerolactone/Pyridine.

本研究では、特殊なモノマーを用いることなく、新規な 3 段重合法によってモノマーのシーケンス制御を行うことで、溶媒に可溶な超耐熱性芳香族ポリイミドを合成した (Scheme 2)。得られる PI の組成は Kapton-H 成分および Upilex 成分を導入した $[(PMDA)_4(DADE)_2(BPDA)_2(DAT)_4]_n$ である。モノマー、特にジアミンを適切に選ぶことで、様々な機能を有する PI を合成することができる。

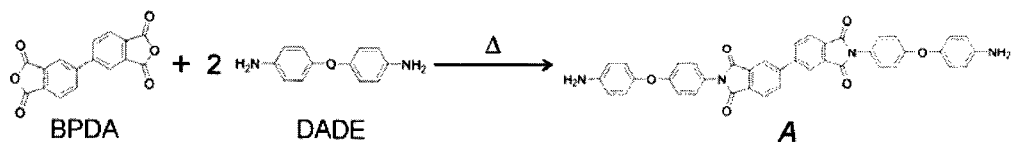
Synthesis and properties of soluble aromatic polyimides with excellent thermal properties

Yuki SHIRAI,¹ Takehiro KAWAUCHI,¹ Tsutomu TAKEICHI,¹ and Hiroshi ITATANI²

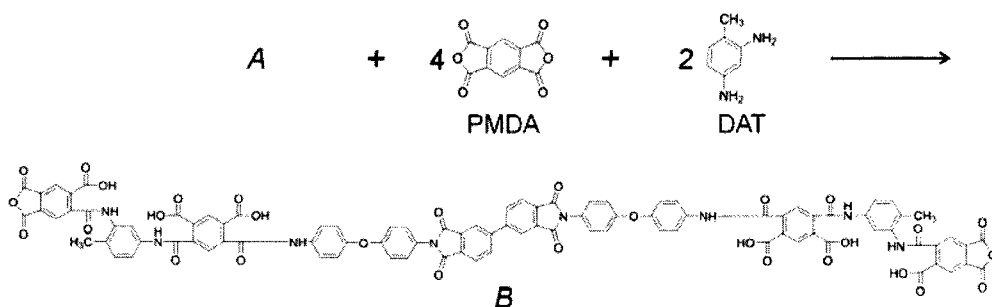
(¹Department of Environmental and Life Sciences, Toyohashi University of Technology, Tempaku-cho, Toyohashi, 441-8580, Japan, ²Solpit Industries, LTD., D-28, 2-1-6, Sengen, Tsukubashi, 305-0047, Japan)

Tel: +81-532-44-6815, Fax: +81-532-48-5833, E-mail: takeichi@ens.tut.ac.jp

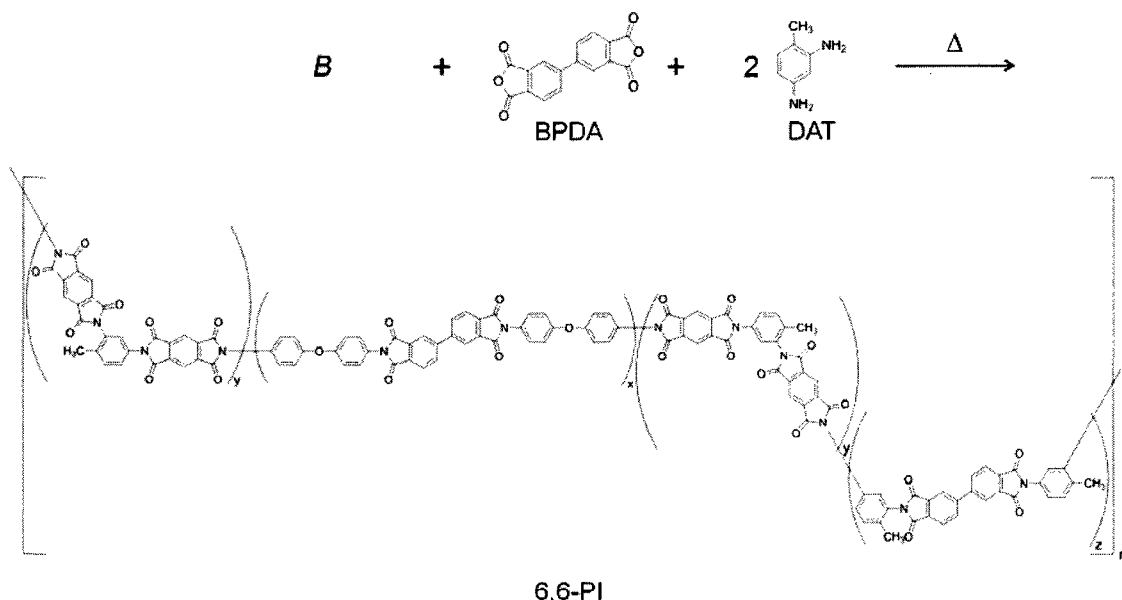
First step



Second step



Third step



Scheme 2. Synthesis of 6,6-PI.

【実験】

(1) 試薬

PMDA と DADE および 2,4-ジアミノトルエン (DAT) は東京化成工業株式会社のもを使用し、BPDA は宇部興産、1-メチル-2-ピロリドン (NMP)、トルエン、ピリジンおよび γ -バレロラクトンは和光純薬工業株式会社のもを使用した。

(2) PI の合成

第 1 段目の反応として、BPDA (10 mmol)、DADE (20 mmol)、NMP(80 g)、トルエン(25 g)、 γ -バレロラクトン(2.0 mmol)およびピリジン(2.0 mmol)を窒素雰囲気下、180

°C で 1 時間加熱攪拌を行い、イミドオリゴマー溶液を得た。得られた溶液を室温まで冷却後、第 2 段目の反応として、PMDA (40 mmol)、DAT (20 mmol) を添加し、室温で 30 分間攪拌した。第 3 段目の反応として、BPDA (10 mmol)、DAT (20 mmol) を添加し、180 °C で 3 時間加熱攪拌を行って PI 溶液を得た。その後、PI 溶液をガラス基板上にキャストし、150 °C で溶媒を除去し、さらに 300 °C で熱処理を行うことで PI フィルムを得た。

比較のため、Kapton-H 型の PI を PMDA と DADE から合成した。得られた PAA を 6,6-PI と同様に熱処理を行い、Kapton-H 型の PI(PMDA/DADE) フィルムを得た。

【結果と考察】

(1) 熱処理による重合挙動

Scheme 2 に従って得られた PI 溶液の組成は、 $[(\text{PMDA})_4 (\text{DADE})_2 (\text{BPDA})_2 (\text{DAT})_4]_n$ である。得られた PI を 6,6-PI と命名する。Fig. 1 に 150 °C および 300 °C 熱処理終了後のフィルムの IR スペクトルを示す。熱処理温度の違いによって、 1710 cm^{-1} のイミド環の C=O のピーク高さに変化はなく、また 1660 cm^{-1} の 2 級アミドの吸収も見られないことから、溶媒を乾燥させるための 150 °C での熱処理でイミド化反応が終了していることがわかる。そのほかの吸収にもほとんど変化が見られないことから、溶液およびフィルムの状態でも安定した構造を形成していることがわかる。

(2) 物性評価

ゲル浸透クロマトグラフィーにより求めた 6,6-PI の数平均分子量は 24,000、重量平均分子量は 88,000、多分散度は 3.5 だった。一方、PAA の数平均分子量は 21,000 で、重量平均分子量は 72,000、多分散度は 3.5 だった。

得られたフィルムの力学特性を引張試験により評価した (Fig. 2)。6,6-PI は、PI(PMDA/DADE) と比較して、高い弾性率を示した。また、破断強度と破断伸びは同程度の値を示した (Table 1)。

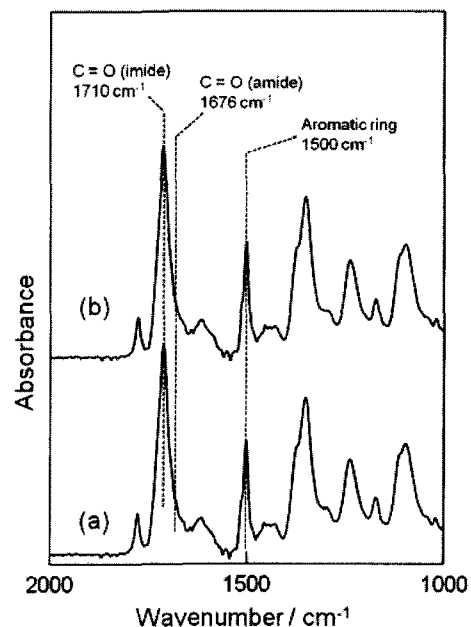


Fig. 1. IR spectra of 6,6- PI after 150 °C (a), and after 300 °C curing(b).

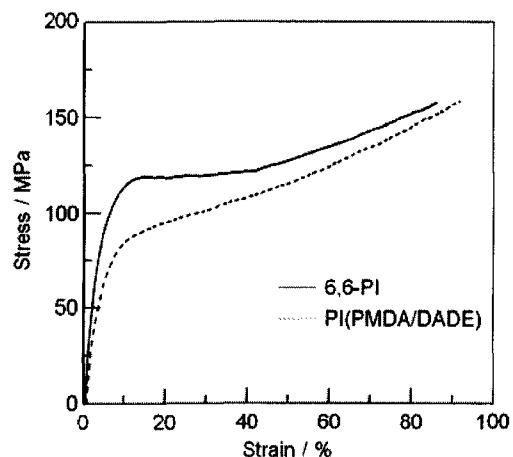


Fig. 2. Stress-strain curves of 6,6-PI and PI(PMDA/DADE).

次に、熱物性を動的粘弾性測定および熱重量減少測定により評価した (Table 1)。ガラス転移点 (T_g) は、427 °C と高耐熱のフィルムだった。6,6-PI の熱安定性は PI(PMDA/DADE) よりも僅かに劣っているが、これは 6,6-PI の成分に DAT を用いているため、DAT のメチル基部分が分解しているためと考えられる。

Table 1. Mechanical and Thermal properties of PIs.

	Mechanical properties			Thermal properties		
	E (GPa)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)	T_{d5} (°C)	T_{d10} (°C)	T_g (°C)
6,6-PI	2.68	160	86	532	556	427
PI(PMDA/DADE)	2.23	160	88	562	578	417

【まとめ】

新規な 3 段重合法で、汎用モノマーを用いて溶媒に可溶な超耐熱性芳香族ポリイミド、6,6-PI、を合成した。得られた 6,6-PI は、PI(PMDA/DADE) よりも高い弾性率を示し、破断強度と伸びは同程度だった。熱安定性は PI(PMDA/DADE) よりも僅かに劣るが、 T_g の高い高耐熱のフィルムだった。6,6-PI と PI(PMDA/DADE) との特性の比較を表 2 に示す。6,6-PI が優れた材料であることがわかる。

Table 2. Several Properties of PIs.

特性		6,6-PI		PI(PMDA/DADE)
製膜性	○	ポリイミド溶液から製膜	△	ポリアミド酸溶液からイミド化反応を経て製膜
保存安定性	○	ワニスは室温保存	×	ワニスは冷凍保存
反応溶媒	○	含水溶媒中で反応	×	無水溶媒中で反応
溶媒回収特性	○	回収溶媒は含水溶媒 (回収・再生が困難)	×	回収溶媒は含水溶媒 (回収・再生が困難)

【参考文献】

- [1] 福嶋邦彦, ポリイミドの高機能化と応用技術, サイエンス & テクノロジー株式会社, 176 (2008)
- [2] 板谷博, 特開平 6-192420
- [3] H. Itatani *U. S. Patent* 5,502,143 (1996).
- [4] T. Fukushima, K. Hosokawa, T. Oyama, T. Iijima, M. Tomoi, H. Itatani, *J. Polym Sci Part A: Poly Chem*, **39**, 934 (2001)