

# 側鎖にフェニル基を有する全芳香族ポリイミドの 化学構造と高温特性

(日大院理工) ○一倉慎二, 青柳隆夫, 澤口孝志・(カネカ) 宮内雅彦  
(宇宙機構航空部門) 石田雄一・(宇宙機構航空部門/カネカ) 横田力男

## <要旨>

非対称の化学構造がポリイミドの高温特性 (耐熱性・分子運動性) に及ぼす影響を明らかにするために、側鎖にフェニル基を有する種々の非対称ジアミンを用いた全芳香族ポリイミドを合成し、その耐熱性・分子運動性について検討した。まず検討方法①として、側鎖フェニル基を有しアミノ基の置換位置が異なるジアミンを用いたポリイミドの耐熱性は、メタ位 < オルト位 < パラ位の順に向上し、一方、分子運動性は屈曲性の増加に伴いパラ位 < メタ位 < オルト位の順に向上することがわかった。次に、検討方法②として、側鎖フェニル基の置換位置が異なるジアミンを用いた PMDA 系ポリイミドの耐熱性・分子運動性は、それぞれほぼ等しい値を示した。さらに、s-BPDA 系ポリイミドの分子運動性もほぼ同等な値を示す一方、耐熱性では、DSC 測定による  $T_g$  が約 10 °C 異なる値を示すことがわかった。

## <緒言>

芳香族ポリイミド (PI) : (例 pyromellitic dianhydride (PMDA) / 4,4'-oxydianiline (4,4'-ODA)) は剛直・平面構造を有し、容易に秩序構造を形成するため優れた耐熱性や高寸法安定性の利点を持つが、不溶不融となり成形加工性に乏しい難点を持つ。しかし、酸二無水物に非対称構造の 2,3,3',4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride (a-BPDA) を用いた PI (a-BPDA/4,4'-ODA) は、対称構造 PI (3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride (s-BPDA) / 4,4'-ODA) に比べ高いガラス転移温度 ( $T_g$ ) を示すだけでなく優れた高温熔融流動性を発現することが見出された<sup>1)</sup>。これは、a-BPDA の立体障害のため、内部回転が抑制され分子鎖が非平面となる非対称効果によることが明らかにされた。さらに、ジアミン側についても 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) を用いた PI (PMDA/p-ODA) は、側鎖フェニルの干渉によるエーテル結合回りの回転障害により、酸無水物と同様に、分子間秩序形成を抑制し、 $T_g$  以上の高温域の分子運動性を著しく向上させることが見出された<sup>2)</sup>。このように、非対称構造の導入は酸無水物ばかりでなくジアミンに対しても PI の成形加工性・高熔融流動性の付与に有効なことがわかった。

本研究では p-ODA の知見に基づき、種々の非対称ジアミンを用いた PI を合成し、その非対称ジアミンの立体構造が PI の耐熱性・分子運動性に及ぼす影響について検討した。

## <実験>

本研究で使用したモノマーは対称構造の酸二無水物 PMDA または s-BPDA、非対称ジアミンとして、①アミノ基の置換位置がメタ位 2-phenyl-3',4'-diaminodiphenyl ether (2p-3',4'-DPE)、オルト位 2-phenyl-2',4'-diaminodiphenyl ether (2p-2',4'-DPE)、②側鎖フェニル基の置換位置が異なる 3-phenyl-4,4'-diaminodiphenyl ether (3p-DPE)、2,4-diaminobiphenyl (p-2,4-DAB) を検討した (Figure 1)。ポリアミド酸 (PAA) の合成は、溶媒 DMAc 中にて 25 ~ 30 wt.%濃度で常法により行った。得られた PAA 溶液をガラス基板上に流延塗布し 60 °C / 1.5 h (空气中) 乾燥後、ガラス基板から剥し PAA フィルムを得た。PAA フィルムは 150 °C (空气中) + 200 °C + 250 °C / 0.5 h (真空中) にてステップ熱イミド化し、さらに 300 °C + 350 °C / 0.5 h + 400 °C (+ 430 °C) / 10 min (真空中) にて段階的に熱処理を行い、PI フィルムを得た。

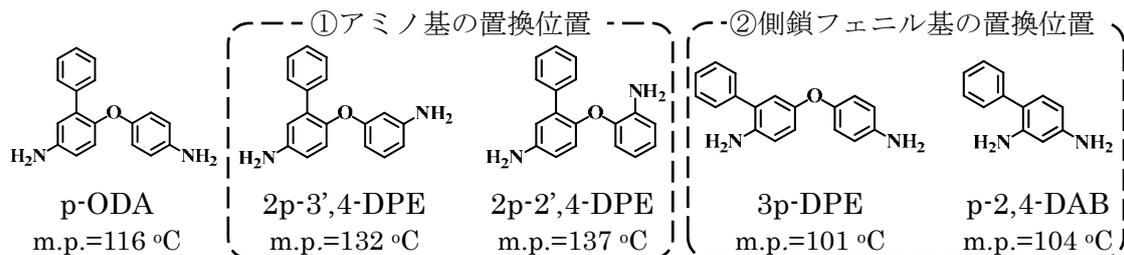


Figure 1. Chemical structure of asymmetric aromatic diamines

## <結果と考察>

### I. PMDA 型ポリイミドの膜物性

Table 1 に種々の非対称ジアミンを用いた PMDA 型ポリイミドの熱的・機械的物性評価結果を示す。

Table 1. Physical, thermal and mechanical properties of PMDA PIs

diamine	$[\eta]_{\text{PAA}}^c$ (dL/g)	$T_g$ (°C)		CTE (ppm/K)	$T_{d5}$ (Ar) (°C)	$\epsilon_b$ (%) <sub>Ave.</sub>	Solubility <sup>d</sup> in NMP
		DSC	DMA				
p-ODA <sup>a</sup>	0.57	344	332	63	542	32.1	×
2p-3',4-DPE <sup>a</sup>	0.46	301	298	61	542	52.5	×
2p-2',4-DPE <sup>a</sup>	0.43	322	317	72	535	Brittle	⊙
3p-DPE <sup>a</sup>	0.77	344	338	62	540	38.3	○
p-2,4-DAB <sup>b</sup>	0.30	416	Brittle	55	537	Brittle	△

a) PIs were annealed at 400 °C, b) PIs were annealed at 430 °C, c) Measured by Ubbelohde viscometer in DMAc at 30 °C  
d) PIs were annealed at 300 °C; ⊙:soluble at RT, ○:soluble by heating, △:partly soluble by heating, ×:insoluble

#### I-①. アミノ基の置換位置の効果

アミノ基の置換位置に関わらず、PAA の固有粘度  $[\eta]_{\text{PAA}}$  は 0.43~0.57 dL/g を示し、すべて柔軟な PAA フィルムとなった (Table 1)。次に、DSC、DMA 測定結果から耐熱性は、メタ位 2p-3',4-DPE < オルト位 2p-2',4-DPE < パラ位 p-ODA の順に  $T_g$  が上昇することがわかった。ここで、一般的に分子鎖の屈曲性の向上に伴い、 $T_g$  は低下する。しかし、本結果ではメタ位よりもオルト位の方が約 15 °C 高い  $T_g$  を示している。これは、オルト結合の極度に長い棒状屈曲構造により長周期に分子鎖内部回転が拘束されたためと推測される (Figure 2)。

また、Figure 3 の DMA 測定から  $T_g$  の高温域における  $E'$  の低下幅 ( $\Delta E'$ ) を調べた結果、屈曲性の増加に伴い、系統的にパラ位 p-ODA < メタ位 2p-3',4-DPE < オルト位 2p-2',4-DPE の順に  $\Delta E'$  が増加した。特にオルト位の PMDA/2p-2',4-DPE は  $E'$  が  $10^5 \sim 10^6$  Pa まで低下し、優れた高温溶融流動性を示し、分子間の重なりが疎となり凝集構造が抑制された結果によると推測させる。また、300 °C で熱処理した PMDA/2p-2',4-DPE フィルムは NMP に容易に溶解したが、機械的性質の破断伸び  $\epsilon_b$  は小さく非常に脆い結果となった。

#### I-②. 側鎖フェニル基の置換位置の効果

p-ODA の側鎖フェニル基はエーテル結合回りの立体障害を誘起し、3p-DPE と p-2,4-DAB の側鎖フェニル基はイミド環のカルボニル酸素との立体障害を誘起すると予測される (Figure 4)。まず、3p-DPE や p-2,4-DAB を用いた PAA は側鎖フェニル基の置換位置によらず柔軟な PAA フィルムを与えた。また、耐熱性においては PMDA/p-ODA と PMDA/3p-DPE の  $T_g$  は同じ値 ( $T_{g,DSC} =$

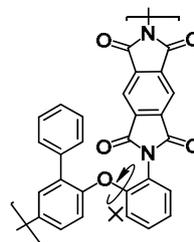


Figure 2. The rotational hindrance for 2p-2',4-DPE

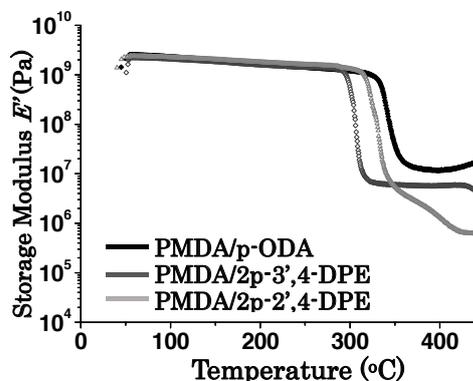


Figure 3. DMA curves of PMDA PIs derived from asymmetric diamines with different site of amino substituent

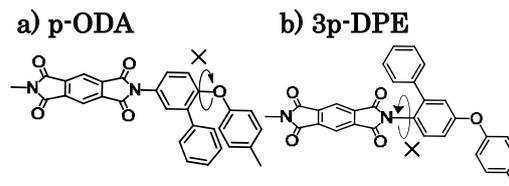


Figure 4. The rotational hindrance of PIs for a) p-ODA, and b) 3p-DPE

344 °C) を示した。この結果から、エーテル結合回りの干渉による立体障害 (p-ODA) とイミド環の干渉による立体障害 (3p-DPE) が分子鎖の内部回転を拘束する効果はほぼ等しいことを推定させる。一方、PMDA/p-2,4-DAB は非常に剛直な分子鎖を形成する結果、高い  $T_{g,DSC}=416$  °C を示すと推定される。また、Figure 5 の DMA 測定結果から PMDA/p-ODA と PMDA/3p-DPE の  $E'$  低下幅はほぼ等しい値を示した。このことからフェニル基によるエーテル結合回りの干渉とイミド環への干渉が凝集構造の抑制に及ぼす効果はほぼ等しいことが裏付けられる。また、破断伸びは PMDA/3p-DPE、PMDA/p-ODA とほぼ同じ値を示し、 $\epsilon_b$  が側鎖フェニル基の置換位置の影響よりも主鎖骨格の直線性に依存することを推定させる。一方、NMP への溶解性においては 300 °C で熱処理した PMDA/p-ODA フィルムは溶解しなかったが、PMDA/3p-DPE、PMDA/p-2,4-DAB フィルムは溶解した。これは、熱処理温度 300 °C の場合では、側鎖フェニル基のイミド環との立体障害の方がより分子鎖間の非平面性に有効で凝集構造を抑制するためと思われる。

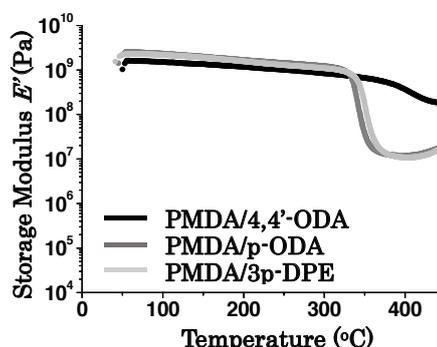


Figure 5. DMA curves of PMDA PIs derived from asymmetric diamines with different site of pendant phenyl substituent

## II. s-BPDA 型ポリイミドの膜物性

上記 I-②の結果から p-ODA と 3p-DPE による耐熱性や分子運動性に大きな差異は見られなかった。そこで、さらに側鎖フェニル基による立体障害が PI の高温特性に及ぼす影響について理解する目的として、酸無水物に s-BPDA を用いて検討した。この理由は、化学構造にビフェニル結合を有することで剛直な部分が短くなり、側鎖フェニル基とイミド環の回転障害を容易に誘起しやすくするためである。また、ほかのジアミンも同様に物性評価を行った。Table 2 に s-BPDA 型ポリイミドの熱的・機械的物性評価を示す。

Table 2. Physical, thermal and mechanical properties of s-BPDA PIs

diamine	$[\eta]_{PAA}^c$ (dL/g)	$T_g$ (°C)		CTE (ppm/K)	$T_{d5}$ (Ar) (°C)	$\epsilon_b$ (%) <sub>Ave.</sub>	Solubility <sup>d</sup> NMP
		DSC	DMA				
p-ODA <sup>a</sup>	0.56	285	283	65	557	48.7	×
2p-3',4-DPE <sup>a</sup>	0.65	260	259	66	556	67.5	△
2p-2',4-DPE <sup>a</sup>	0.37	278	275	72	544	Brittle	◎
3p-DPE <sup>a</sup>	0.65	296	290	68	549	37.1	△
p-2,4-DAB <sup>b</sup>	0.33	360	360	59	548	Brittle	○

a) PIs were annealed at 350 °C, b) PIs were annealed at 400 °C, c) Measured by Ubbelohde viscometer in DMAc at 30 °C  
d) PIs were annealed at 300 °C; ◎:soluble at RT, ○:soluble by heating, △:partly soluble by heating, ×:insoluble

### II-①. アミノ基の置換位置の効果

Table 2 より、アミノ基の置換位置に関わらず、PAA の固有粘度  $[\eta]_{PAA}$  は 0.37~0.65 dL/g を示し、PMDA 系 PI と同様にすべて柔軟な PAA フィルムとなった。次に、DSC と DMA 測定結果から s-BPDA 系 PI の耐熱性・ $T_g$  は、PMDA 系 PI と比べ 40~50 °C 低い値を示した。これは、s-BPDA のビフェニル結合の自由回転による剛直性が緩和したためである。さらに、s-BPDA 系の耐熱性は PMDA 系と同様に メタ位 < オルト位 < パラ位の順に上昇することがわかった。また、Figure 6 の DMA 測定から s-BPDA 系 PI の分子運動性は、対応した PMDA 系 PI と比べ、s-BPDA のビフェニル結合によって、剛直な部分が短くなり、いずれも大きな  $\Delta E'$  を示したと示唆された。また、アミノ基の異なる置換位置

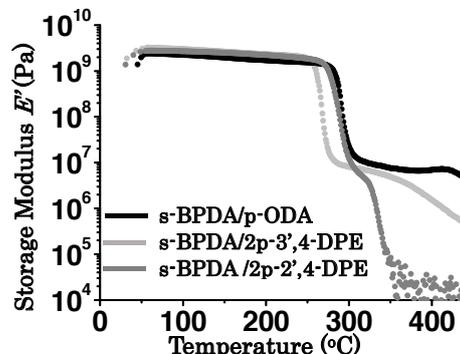


Figure 6. DMA curves of s-BPDA PIs derived from asymmetric diamines with different site of amino substituent

について注目してみると、PMDA系PIと同様、 $\Delta E'$ は系統的にパラ位 p-ODA < メタ位 2p-3',4-DPE < オルト位 2p-2',4-DPE の順に増加を示した。中でも s-BPDA/2p-2',4-DPE は  $E'$  が  $10^4$  Pa まで低下し、優れた高温熔融流動性を示し熱硬化性PIの主骨格として有望なことが分かった。また、機械的物性である破断伸びは、PMDA系PIと同様、パラ位 p-ODA よりもメタ位 2p-3',4-DPE の方が高靱性を示すものの、オルト位 2p-2',4-DPE は非常に脆いフィルムのみであった。

## II-②. 側鎖フェニル基の置換位置の効果

まず、s-BPDA系PAAの固有粘度  $[\eta]_{\text{PAA}}$  は、PMDA系PAAと同様な値 ( $[\eta]_{\text{PAA}}=0.33 \sim 0.65$  dL/g) を示し、柔軟なPAAフィルムを得た。次に、Figure 7 に側鎖フェニル基置換位置が異なる s-BPDA系PIのDMA測定結果を示す。まず、側鎖フェニル基を持たない s-BPDA/4,4'-ODA の  $T_g$  は  $270^\circ\text{C}$  を示す、一方、側鎖を有する p-ODA や 3p-DPE の  $T_g$  は  $13 \sim 20^\circ\text{C}$  高い値を示した。これは、側鎖フェニル基が分子鎖内部回転を拘束したためである。また、DMA測定による  $T_g$  は s-BPDA/p-ODA よりも s-BPDA/3pDPE の方が  $7^\circ\text{C}$  高く、また、DSC測定による  $T_g$  は s-BPDA/3pDPE の方が  $11^\circ\text{C}$  高い値を示し、両者の耐熱性に若干な差異を確認した。これは、酸無水物が s-BPDA の場合、3p-DPE 由来の立体障害の方が  $T_g$  をもたらす運動単位を高く長周期に拘束するためと考えられる。一方、p-2,4-DAB に関しては PMDA/p-2,4-DAB と比べると回転可能な s-BPDA のビフェニル結合により分子鎖の剛直性が緩和され、膜形成能・靱性が若干向上し、かつ高い  $T_{g,\text{DMA}}=360^\circ\text{C}$  を保持している。

次に、Figure 7 より s-BPDA/p-ODA と s-BPDA/3pDPE の貯蔵弾性率  $E'$  はどちらも  $10^7$  Pa 付近まで低下していることから、側鎖フェニル基の置換位置を変えても、高温域での分子運動性はあまり変化しないことがわかった。また、p-2,4-DAB の貯蔵弾性率  $E'$  は、3p-DPE と同様に  $10^7$  Pa 付近まで低下し、優れた分子運動性を示した。

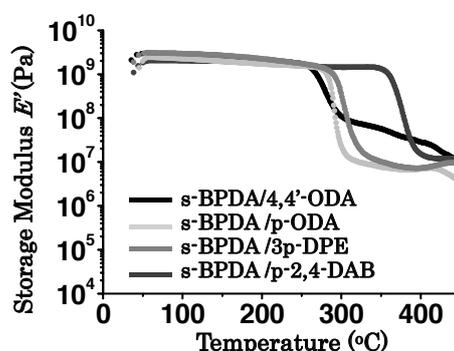


Figure 7. DMA curves of s-BPDA PIs derived from asymmetric diamines with different site of pendant phenyl substituent

### <結言>

#### ①アミノ基の置換位置の効果

耐熱性・ $T_g$  は酸無水物の化学構造によらず、メタ位 2p-3',4-DPE < オルト位 2p-2',4-DPE < パラ位 p-ODA の順に上昇することがわかった。また、分子運動性は屈曲性の増加に伴い系統的にパラ位 p-ODA < メタ位 2p-3',4-DPE < オルト位 2p-2',4-DPE の順に  $\Delta E'$  が増加することがわかった。

#### ②側鎖フェニル基の置換位置の効果

PMDA系PIの場合、p-ODA と 3p-DPE はほぼ同じ  $T_g$  を示す一方、s-BPDA系PIでは、3p-DPE の方が p-ODA よりも高い  $T_g$  を示すことがわかった。また、p-ODA と 3p-DPE を用いたPIの分子運動性は同様な  $\Delta E'$  を示すことがわかった。

このようにジアミン側の非対称性・立体障害誘起の耐熱性向上への寄与は酸二無水物との組み合わせによって変化し、酸側の非対称効果に比べると系統的理解は難しいことがわかった。一方、側鎖にフェニル基を有する非対称ジアミンの導入は何れも分子間の秩序構造を抑制し、化学的耐熱性を損なうことなく  $T_g$  の高温域の分子運動性を著しく向上させ、新たな耐熱・易成形性ポリイミド樹脂開発に展開可能なことがわかった。

### <参考文献>

- 1) C. CHEN, et al. *High Performance Polymers*, **17**, 317 (2005)
- 2) M. MIYAUCHI, et al. *Polymer Journal*, **43**, 866 (2011)

### <謝辞>

本研究に使用した非対称ジアミンを提供していただきました和歌山精化株式会社殿に感謝申し上げます。