

非対称熱可塑性ポリイミド(a-ODPA/1,3,4-APB)の合成と性質

(日大院理工)○木村優介・青柳隆夫、(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> JAXA で研究開発された熱可塑性ポリイミド ISAS-TPI は、非対称 a-ODPA の導入により耐熱性と流動性を両立し、熱融着を可能とした。しかし、350℃を超えると熔融粘度が上昇する現象が見られるため、熔融成形には工夫が必要とされている。そこで、330~350℃での熔融成形が可能な樹脂を目標として、柔軟なジアミンを導入した、より高い成形性を持つ熱可塑性ポリイミド ISAS-TPI-2 を種々の分子量で合成し、その樹脂特性及び熔融特性について比較検討した。

<緒言> 芳香族ポリイミド(PI)は、優れた熱的、機械的性質を持ち、耐熱性材料として広く用いられているが、一般に不溶・不融であり成形が難しい。PI に成形性を付与する方法としては、エーテル結合などの柔軟な屈曲構造を、主鎖へ導入することが一般的であり、先行材料としては三井化学の AURUM[®]、GE (General Electric) 社の ULTEM[®] などがある。AURUM[®] は結晶性のため成形温度が 420℃と高く、ULTEM[®] は成形性に優れるものの主鎖に脂肪族を持つため宇宙環境耐性や長期熱安定性に課題がある。また、JAXA で研究開発された熱可塑性ポリイミド ISAS-TPI(3,4'-oxydiphthalic-anhydride (a-ODPA)/4,4'-Oxydianiline (4,4'-ODA))は、非平面的構造を持つ非対称モノマー a-ODPA の導入により、耐熱耐環境性($T_g=270^\circ\text{C}$)と流動性を両立し、フィルムの熱融着を可能としているが¹⁾、350℃を超えると熔融粘度が上昇する現象が見られ、熔融成形には工夫が必要とされる。そこで柔軟なエーテル結合を多く含む 1,3-bis(4-aminophenoxy)benzene (1,3,4-APB)の導入により成形性を向上させた熱可塑性 ISAS-TPI-2 (a-ODPA/1,3,4-APB) が開発された。これは 220℃程度の T_g を持ち 330~350℃での熔融成形が可能と考えられている。そこで今回、非対称モノマー a-ODPA の構造が及ぼす物理的、化学的效果について、異性体であり高い平面性をもつ 4,4'-oxydiphthalic anhydride (s-ODPA)との比較検討を行った。また、無水フタル酸(PA)を末端剤として分子量を調節した、末端封止 ISAS-TPI-2:PI(a-ODPA/1,3,4-APB/PA)を化学イミド化²⁾により合成し、種々の分子量での樹脂特性及び熔融特性を調べた。



Figure 1. Chemical Structure of ISAS-TPI-2

<実験> ①溶媒 DMAc に a-ODPA、1,3,4-APB を等モル量加えて攪拌し、ポリアミド酸(PAA)溶液を作成した後、アミド結合の 1.2 倍モル当量分の無水酢酸とトリエチルアミンを加えて化学イミド化を行い PI(a-ODPA/1,3,4-APB) (以降 A) フィルムを得た。これを再沈殿取得後、DMAc に再溶解して PI 溶液を得た。この PI 溶液をガラス板に流延し、空气中 60℃/90min, 150℃/30min, 真空中 200℃/30min, 250℃/30min の条件で PI フィルムを作成した。②上記と同様に PAA(s-ODPA/1,3,4-APB)溶液を作成した。この PAA 溶液を UPIREX[®]-75S 上に流延し、空气中 60℃/120min, 150℃/30min, 200℃/30min, 真空中 250℃/30min の条件でフィルム作成とイミド化を行い PI(s-ODPA/1,3,4-APB) (以降 S) フィルムを得た。③分子量調節のために PA を用いて所定のモル比 (a-ODPA : 1,3,4-APB : PA = n : n+1 : 2, n:重合度)で PAA 溶液を作成した。これらの PAA 溶液を①と同様に化学イミド化・フィルム作成し、重合度 13, 26, 35 の PI(a-ODPA/1,3,4-APB/PA) (以降 A₁₃, A₂₆, A₃₅) フィルムを得た。

<結果・考察> 1.分子量の異なる PI フィルムの熱的・機械的特性と溶解性 Table 1 に、作製した各フィルムについて熱的・機械的特性と溶解性を示す。非対称 a-ODPA を用いて作製された PI フィルムは、対称 s-ODPA によるものに比べ、極性溶媒 DMAc に対して高い溶解性を示した。これは非対称 a-ODPA の立体障害による内部回転の抑制・非平面的な構造をとることにより、分子鎖の凝集が阻害されるためと考えられる。また、可溶性 A, A₁₃, A₂₆, A₃₅ の GPC 測定によって、それぞれ目標分子量に近いポリイミドを合成できたことが分かり、脱水環化剤を用いた化学イミド化では加水分解による分子量低下が起こりにくく安定した合成が可能となっていると考えられる。よって無水フタル酸 PA による末端封止と化学イミド化による合成を行うことにより、目的の分子量を持つ PI(a-ODPA/1,3,4-APB/PA)を合成できることが分かった。

一方、作製したフィルムの形状について、A₁₃は非常に脆く、フィルム形状を維持できなかった。しかし、A₂₆では最大100%以上の高い伸びを示すことが確認でき、分子量12000程度の比較的低い分子量でも、樹脂特性の維持が可能であることが分かった。Figure 2にA、A₁₃、A₂₆、A₃₅のレオメーターによる熔融粘度の測定結果を示す。未封止のAとくらべ、末端封止したA₁₃、A₂₆、A₃₅では最低熔融粘度は58-19 Pa·sまで下げることができた。特に、樹脂特性の維持している重合度26においても、末端を封止しないAと比べて熔融粘度を大きく低下させられるため、樹脂特性を維持しながら良好な成形性が期待できることがわかった。

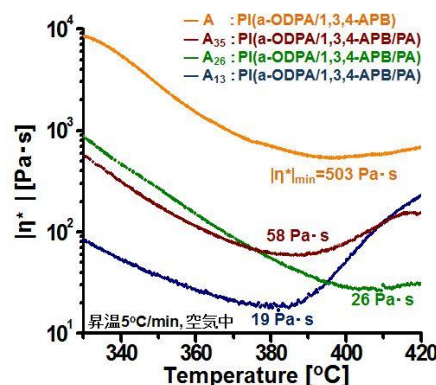


Figure 2. Melt viscosity measurements of PIs

Table 1. Properties of PIs

Sample	Mn (x10 ⁴)		Mw (x10 ⁴)	T _g		E	σ _b	ε _b	Solubility ^{c)} (DMAc)	η* _{min}	Min Melt Temperature	
	Theoretical	Measured ^{a)}		DSC	DMA							
	[g/mol]	[g/mol]	[°C]	[°C]	[GPa]	[MPa]	Ave. [%]	Max [%]	[%]	[Pa·sec]	[°C]	
A	-	4.0	9.0	221	220	2.8	102	(7.1) ^{b)}	(21.4) ^{b)}	○	503	393
A35	2.0	1.9	4.5	213	216	2.7	99.0	80.4	180.6	○	58	386
A26	1.5	1.2	3.6	209	209	3.0	105	28	137.2	○	26	408
A13	0.75	0.70	2.6	197	-	-	-	-	-	○	19	382
S	-	-	-	213	213	3.2	116	71.9	108.2	×	-	-

a) Measured by GPC(RI), b) Not produced by filtering it with centrifugal separation, c) ○: Soluble (> 30wt%), ×: Insoluble (< 1wt%)

2.分子量の異なるPIフィルムの熱融着性

s-ODPAを用いたPIは成形流動性が低く、レオメーターによる測定が難しい。そのため、a-ODPA非対称PIとs-ODPA対称PIの熔融性の違いについて、フィルムの熱融着を行い、融着温度を比較することで評価した。Table 2より、同じ重合度に調節した両者の融着温度を比較すると、いずれもa-ODPA非対称PIはs-ODPA対称PIに比べ、T_gが高いにもかかわらず低い温度で融着した。これは非対称a-ODPAによる無定形化により、T_gより高温側で非対称PIが高い分子運動性を示しているためだと考えられる。

<結論> 非対称a-ODPAを用いたPIは、対称s-ODPAと比較してより高いT_gを示しながらも、可溶性と高い分子運動性・熔融流動性を示す。これは非対称a-ODPA-PIが非平面的な構造をとり、分子間の凝集が阻害されているためと考えられる。

化学イミド化と無水フタル酸PAによる末端封止により、分子量を調節したPI(a-ODPA/1,3,4-APB/PA)を合成することができた。さらに、Mn = 12000 g/mol程度の、比較的低い分子量に調節したISAS-TPI-2:PI(a-ODPA/1,3,4-APB/PA)は、樹脂の靱性を保ちつつ、熔融粘度を下げる事ができ、良好な成形性が期待できることが分かった。

<参考文献>

- 1)横田力男, 高分子 Vol. 57(2008) No. 9, pp. 747-751
- 2)横田力男,新訂最新ポリイミド~基礎と応用~ 日本ポリイミド・芳香族系高分子研究会, pp. 8-10

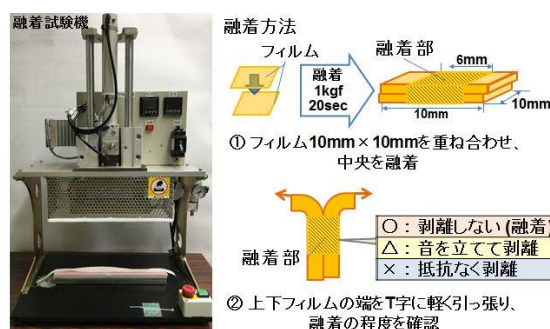


Figure 3. Tabletop heat fusion machine and heat fusion method

Table 2. Results of heat fusion welding

°C	s-ODPA /1,3,4-APB			a-ODPA /1,3,4-APB		
	S ₂₆	S ₃₅	S	A ₂₆	A ₃₅	A
380	-	-	△	-	-	-
370	-	○	×	-	-	-
360	-	△	×	-	-	-
350	○	△	-	-	-	-
340	△	△	-	-	-	○
330	-	△	-	-	-	-
320	△	×	-	○	○	△
310	×	-	-	△	△	△
300	×	-	-	△	△	×
290	×	-	-	△	△	-
280	×	-	-	×	×	×
T _g (DSC)	203	205	213	209	213	221

-: 未実施