

## 1.3 架橋サイトを利用したポリイミドの高性能化

豊橋技術科学大学  
竹市 力

### 1.3.1 はじめに

ポリイミドはかなり自由な分子設計が可能であり、中間体のポリアミド酸が可溶であるなどの利点を生かし、様々な用途に用いられている代表的な耐熱性高分子である。宇宙航空関連の先端複合材料としても当然のことながら、ポリイミドはマトリックス樹脂として重要な役割を担っている。これらの用途には反応性オリゴイミドの架橋硬化によってポリイミドを得るという付加型ポリイミドの手法が特に有効である。耐熱性を追求した用途に用いられる架橋サイトとしては、ナジック<sup>1)</sup>およびアセチレン<sup>2)</sup>が代表的である。しかし、これらの架橋サイトから生成する架橋構造は、残念ながら、必ずしも主鎖のイミド構造に比べて耐熱性、熱安定性に優れているとは言えず、長期安定性を損なう原因ともなる。現在も複合材料のマトリックスとして、耐熱性が高くコストに優れている反応性オリゴイミドの研究が盛んに行われている。

一方、高分子量ポリイミドに架橋サイトを導入する試みは初期のポリイミドがそもそも不溶・不融であったことからあまり注目されてこなかった<sup>3)</sup>。しかし、可溶性および熱可塑性ポリイミドの研究が進んできた現在においては、可溶性ポリイミドの成形後の不溶化や熱可塑性ポリイミドの成形後の高耐熱性化を目指すには、非常に有効な方法であり、今後、注目されることと思われる。

ここでは、我々が研究してきたポリイミドの高性能化について述べる。

### 1.3.2 架橋サイトとしての内部アセチレン

オリゴイミドへの反応性基の導入には、主鎖の内部、主鎖の両末端、主鎖からのペンダントなどが考えられるが、従来研究されてきたのは専ら末端への導入である。末端のみへの導入では、架橋サイトの導入率はオリゴマーの分子量を変化させることによってしか達成されない。それに対し、主鎖内部に反応性基を導入すれば、主鎖中への導入率によっても架橋密度を自由に変化できるという有利さがある。耐熱性に優れた架橋サイトとは、架橋後に全芳香族の構造をとるものが最も望ましい。アセチレン末端は三量化すれば芳香族構造をとるが、その効率は低く、せいぜい30%と報告されている<sup>4)</sup>。熔融状態で三つの官能基が配向するのは困難である。そこで、二つの官能基から芳香族を形成する架橋サイトが望ましいと考えられる。

以上のことを考慮して主鎖中にアセチレンを導入するためのモノマーを合成し、主鎖中にアセチレン基を有する反応性オリゴイミドおよび反応性ポリイミドを合成した。また、全芳香族の架橋構造を形成させるため、ピフェニレン末端との反応について検討した。

#### 1.3.2.1 内部アセチレンを有するジアミンモノマーの合成<sup>5)</sup>

アセチレンを有するジアミンの合成を次ページのスキームに従って、リチウムアセチリドとトリブチルスズから合成した有機スズを、ヨードアニリンと反応させて合成した。架橋サイトとしてのアセチレンの反応性を考慮して、ベンゼン環のメタ位にアセチレンが入ったジアミンモノマーを合成した。

#### 1.3.2.2 内部アセチレンを有する反応性オリゴイミド<sup>6-7)</sup>

ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物 (BTDA) を一成分とし、オキシジアニリン (ODA) と内部アセ

チレンを有するジアミンモノマー (intA) の比率を変えて右下の構造の反応性オリゴイミドを合成した<sup>5, 6)</sup>。フェニル (P) およびピフェニレン末端 (B) を導入するためのエンドキャップ剤として、それぞれアニリンおよび 2-アミノピフェニレンを用いた。

反応性基の架橋発熱を DSC で調べた。表 1 に示すように、内部アセチレン単独あるいはピフェニレン末端単独では、発熱ピークが 400 °C 以上に観察されるのに対し、内部アセチレンとピフェニレン末端とを組み合わせることにより、360 °C 前後と大きく低下した。代表例として、重合度 3 のオリゴマーの DSC を図 1 に示す。発熱がかなり低温にシフトしていることや、単一のシャープな形状をしていることから、内部アセチレンとピフェニレン末端とが優先的に反応してフェナンスレン骨格が形成されていると思われる。

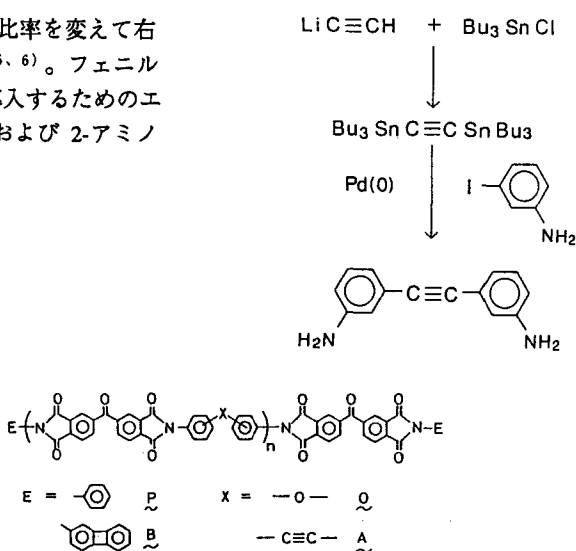


Table 1. Properties of Oligoimides.

E	X	n	DP	DSC
				Texo,max (°C)
P	A	1	3	408
B	O	1	3	430
B	A	1	3	360
B	A	2	5	395
B(P)	A/O=1/4	5	11	395(425)
B(P)	A/O=2/3	5	11	348(415)
B(P)	A/O=3/2	5	11	348(410)

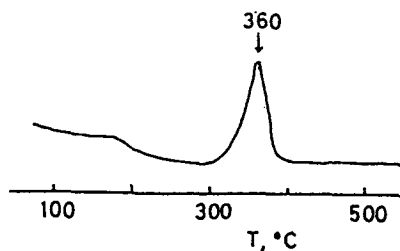


Fig. 1 DSC of oligoimide

内部アセチレンとピフェニレン末端とを有する反応性オリゴイミドから、メルトプレス法でフィルムを得た。表 2 および図 2 (次頁参照) に示すように、粘弾性測定の結果、従来型のアセチレンやピフェニ

Table 2. Properties of melt-processed films.

E	X	DP	DSC	Rheovibron			TGA
			Tg °C	Tg(E''max) °C	10 <sup>-10</sup> E' r.t. dyn/cm <sup>2</sup>	10 <sup>-10</sup> E' lowest dyn/cm <sup>2</sup>	T5 °C
A	O	3	245	270	2.7	0.18(365°C)	---
B	O	3	244	258	2.8	0.01(340°C)	405
B	A	3	343	355	2.1	0.68(380°C)	565
B	A	5	354	367	2.5	1.10(404°C)	552
B	A	S-3	353	414	3.1	0.72(437°C)	546
P	A	S-3	230	250	3.3	0.10(371°C)	425

レン末端のオリゴイミドからのフィルムでは、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が 250-270 °C 付近にみられ、 $T_g$  付近で弾性率が低下するのに対し、内部アセチレンとピフェニレン末端とを組み合わせさせた架橋サイトを有する反応性オリゴイミドからのフィルムの  $T_g$  は 400°C を越え、従来型よりも約 100 °C も高くなった。弾性率も高温まで保持されており、熱重量減少測定 (TGA) からも優れた耐熱性が認められた。

BTDA を一成分とする ポリイミドは有機溶媒に不溶で、上述の反応性オリゴイミドもいったんイミド化すれば有機溶媒に溶けなくなるので、成形には前駆体のアミド酸を用いる必要がある。そこで、高い耐熱性を保持しながら汎用の有機溶媒に可溶性反応性オリゴイミドの開発を目指し、ヘキサフルオロイソプロピリデン基を有する酸無水物モノマー (6FDA) を使い、同様な反応性オリゴイミドを合成した<sup>7)</sup>。得られたオリゴイミドは、アセトン、THF、クロロホルムなど汎用の有機溶媒に可溶で、良好なメルトフロー特性を示した。メルトプレスで得られたフィルムは良好な耐熱性を示し、 $T_g$  は 300 °C を越えた。汎用有機溶媒に易溶でありながら、従来のアセチレンやナジック末端を用いた不溶性の反応性オリゴイミドと同等の耐熱性を示すことは注目される。これらの反応性オリゴイミドを実際に炭素繊維で強化した複合材料を作成し、耐熱性を評価している。高性能な複合材料となることが確認され、空气中 316 °C では 1,200 時間にわたって良好な機械的性質を保つほど優れた耐熱性を示した<sup>8)</sup>。

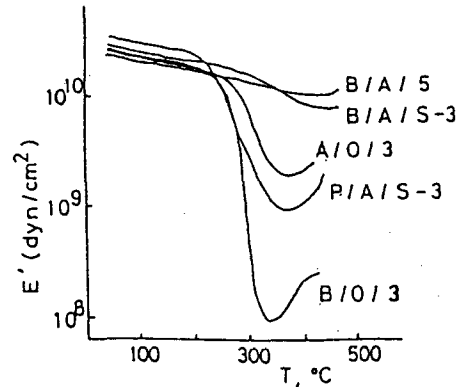


Fig. 2. Viscoelastic analyses of melt-processed films.

### 1.3.2.3 内部アセチレンを有する反応性ポリイミド<sup>9, 10)</sup>

上述のアセチレンを有するジアミンモノマーは高分子量ポリイミドの主鎖中に反応性基を導入する目的にも使用できる。主鎖中に架橋サイトを導入すれば、高分子としての物性を損なうことなく成形が可能であり、架橋サイトの導入率が自由にコントロールできることから、架橋密度や諸物性のコントロールも自由にできるという利点がある。また、成形中あるいは成形後の架橋硬化により、可溶性高分子や熱可塑性高分子の場合には架橋による不溶化やガラス転移温度の上昇、高温での機械的特性の向上、熱重量減少温度の上昇など、多くの物性の向上が期待できる。アセチレン基は剛直な構造をしており、主鎖の耐熱性を損なわないほど耐熱性にも優れており、耐熱性高分子としてのポリイミドの架橋サイトとしては有望であると思われる。BTDA を酸無水物とするポリイミドの場合、ポリアミド酸溶液から得られるキャストフィルムのイミド化後、350~400 °C での熱処理により、架橋ポリイミドフィルムとなる<sup>9)</sup>。高分子量ポリイミド主鎖中での内部アセチレンの反応は 300 °C 以上で起こるため、イミド化と架橋とを区別する熱処理が可能である (表 3)。アセチレンを含まないポリイミドでは 278 °C に  $T_g$

Table 3 Properties of Polyimides.

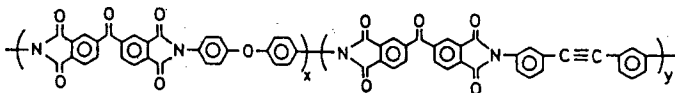


Table 3. Properties of polyimides.

No	x	y	$\eta_{mh}$	uncured		cured	
				DSC		DSC	TGA
				$T_g$ (°C)	Texo,max (°C)	$T_g$ (°C)	T5 (°C)
1	1.0	0.0	0.424	223,265	---	273	531
2	0.8	0.2	0.460	255	427	276	533
3	0.5	0.5	0.568	270	417	276	533
4	0.0	1.0	0.614	294	370	287	538

が見られたが、20%のアセチレン導入率で347℃、50%以上の導入率では350℃以上と架橋密度と共にフィルムのT<sub>g</sub>が上昇し、同時に高温での弾性率の低下が抑えられた(表4、図3)。反応性オリゴイミドの場合、内部アセチレンと末端ビフェニレンとの架橋反応が有効であった。そこで、内部アセチレンを有するポリイミドとビフェニレン末端を有するオリゴイミドとをブレンドすることにより有効な架橋を行わせることを目的とし、BTDAを酸無水物に用いて検討した。架橋密度の小さいオリゴイミドの導入のため、フィルムは脆くなったが、この場合にも、高温での機械的性質の向上など良好な耐熱性が確認された(表5、図4) <sup>10)</sup>。

Table 4 Viscoelastic analyses of cured polyimides.

No.	x	y	E"max °C	E'r.t. dyn/cm <sup>2</sup>	E'300°C dyn/cm <sup>2</sup>
1	1.0	0.0	278	2.6x10 <sup>10</sup>	2.4x10 <sup>8</sup>
2	0.8	0.2	347	2.8x10 <sup>10</sup>	1.5x10 <sup>10</sup>
3	0.5	0.5	>350	2.5x10 <sup>10</sup>	1.6x10 <sup>10</sup>
4	0.0	1.0	>350	2.3x10 <sup>10</sup>	1.8x10 <sup>10</sup>

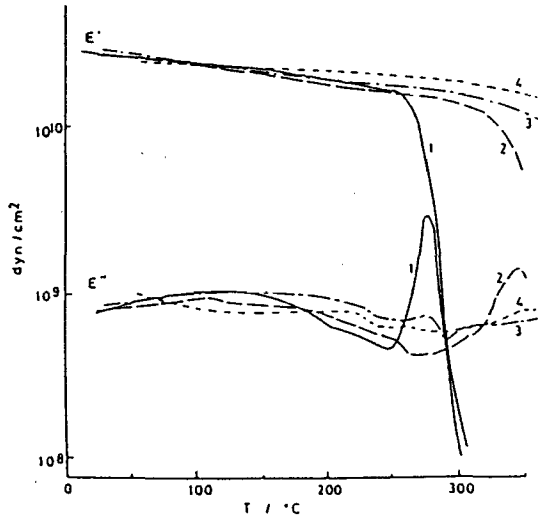


Fig. 3 Viscoelastic analyses of cured polyimides.

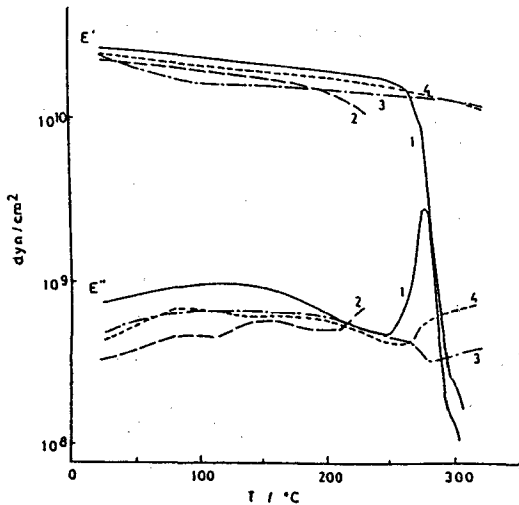


Fig. 4 Viscoelastic analyses of cured Polyimides.

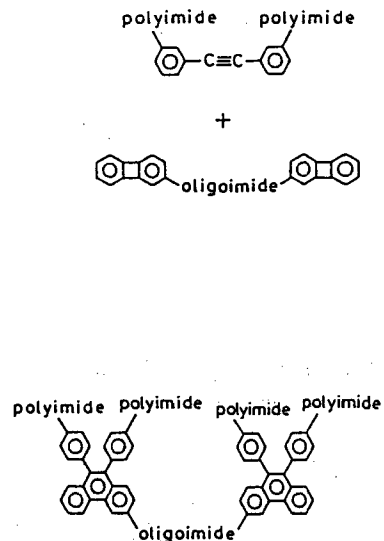
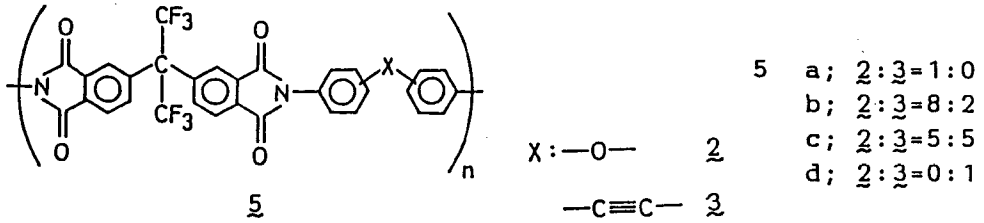


Table 5 Viscoelastic analyses of cured polyimides.

No.	ratio in weight		E"max °C	E'r.t. dyn/cm <sup>2</sup>	E'300°C dyn/cm <sup>2</sup>
	polymer	oligomer			
1	1.0	0.0	278	2.6x10 <sup>10</sup>	2.4x10 <sup>8</sup>
2	0.75	0.25	(>230)	2.3x10 <sup>10</sup>	---
3	0.55	0.45	(>330)	2.3x10 <sup>10</sup>	1.2x10 <sup>10</sup>
4	0.38	0.62	(>305)	2.3x10 <sup>10</sup>	1.3x10 <sup>10</sup>

可溶性ポリイミドの不溶化の例としては、6FDAを一成分とする反応性ポリイミド（下図）について検討した。ポリアミド酸の段階での粘度はかなり低く、ポリアミド酸のフィルムは脆いが、イミド化することにより粘度が高くなり強靱なフィルムとなった。ポリイミドはNMPやDMAcなどの有機溶媒に可溶であり、ポリイミドからの成形も可能である。



アセチレンの架橋発熱はDSCで321~345℃あたりから確認された（図5）。350℃の熱処理でDSCの発熱がみられなくなり、ポリイミドは不溶となった。架橋により、Tgが400℃以上になり高温での弾性率の低下が抑えられるなど、高温での機械的性質の向上が認められた（図6）。ただ、架橋密度の増加と共に室温ではフィルムの伸びが小さくなり、強度も低下する（表6）。

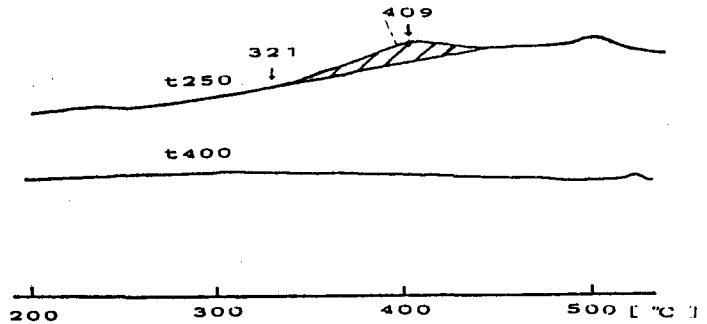


Fig. 5 DSC of reactive and soluble polyimide, 5d.

Table 6 Tensile properties of polyimides.

polyimide		E'	σ	elongation
code	cure temp./°C	GPa	MPa	%
5a	350	2.20	101	20.7
5b	350	2.36	99	10.8
5c	400	2.48	90	5.5
5d	400	2.46	62	2.8

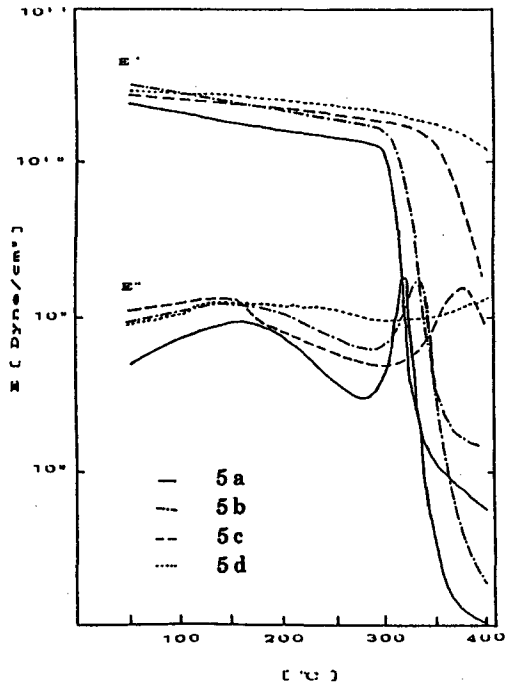
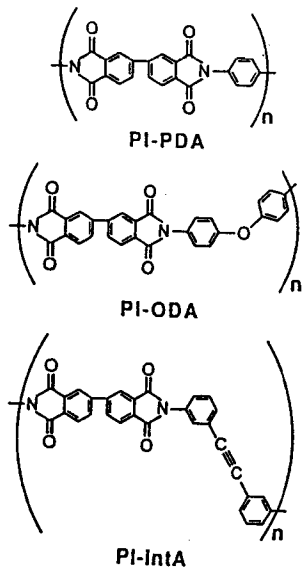


Fig. 6 Viscoelastic analyses of cured polyimides.

### 1.3.3 ポリイミド分子複合材料への応用

積層成形の可能性<sup>1)</sup> 分子複合材料は棒状の剛直高分子を屈曲性高分子のマトリックス中に分子状分散させたものであり、新しいタイプの高性能高分子材料としての可能性を秘めている。ただ、これまで成形可能な分子複合材料はほとんど開発されていない。ポリイミド系分子複合材料についても、剛直なポリイミドとフレキシブルなポリイミドとを組み合わせ、延伸操作を施すことにより、高強度・高弾性率を有するフィルムとなることが明かになっている<sup>2)</sup>。積層成形などの可能性を付与するには、熱可塑性ポリイミドを用いる方法と、反応性ポリイミド（またはオリゴイミド）を用いる方法が考えられる。熱可塑性高分子を用いる PBT などの分子複合材料の研究では、フィルムの層間の結合が弱く、容易に剥離してしまったり、相分離を引き起こしてしまっている。我々は上述の反応性ポリイミドをポリイミド系分子複合材料のマトリックスとして用いることにより、積層成形可能な分子複合材料が得られるものと考え、検討した。剛直なポリイミド（PI-PDA）とフレキシブルなポリイミド（PI-ODA および PI-intA）を 7 : 3 の重量比でアミド酸の段階でブレンドし、キャストフィルムを延伸、イミド化してポリイミド分子複合材料を得た（表 7）。これらのフィルムも延伸により、高強度・高弾性率化が達成された。また、300℃でイミド化し、アセチレン基が十分に残っている分子複合材料フィルムを積層し、プレス機で 100 kg/cm<sup>2</sup> の圧力下で 400℃まで加熱して積層フィルムを得た（図 7）。



延伸によりもたらされた高弾性率は、架橋に必要な高温で熱処理してもあるいは積層成形しても、ほとんど低下しないことがわかった。また、積層フィルムの剥離試験から、内部アセチレンを有しない分子複合材料フィルムでは層間の接着が弱く、容易に剥がれてしまうのに対し、内部アセチレンを有する分子複合材料では層間が強く接着していることがわかった（表 8）。これはアセチレン基が層間を架橋しているためと考えられる。このように内部アセチレンを有するポリイミド

Table 7. Preparation of molecular composites.

Code	PI-PDA	PI-intA	PI-ODA
MC-73-(PI-intA)	7	3	-
MC-73-(PI-ODA)	7	-	3

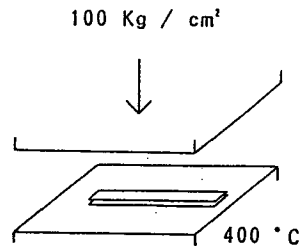


Fig. 7 Melt-processing of molecular composite films.

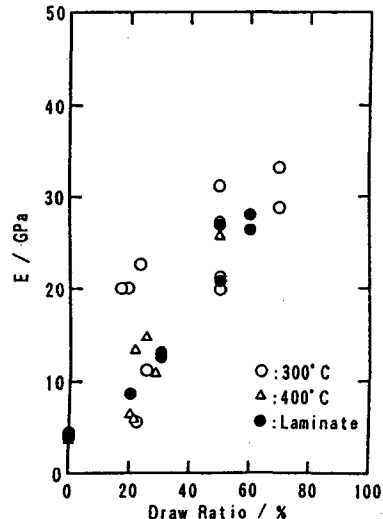


Fig. 8 The dependence of Young's modulus on draw ratio.

マトリックスとすることにより、積層成形可能な分子複合材料が得られることがわかった。

Tabel 8. Interlaminar Strength of molecular composite films.

Code	g / mm
MC-73-(PI-intA)	>34
MC-73-(PI-ODA)	< 1.7

### 参考文献

- 1) H. R. Lubowitz, U. S. Patent, 3 528 950, 1970; H. R. Lubowitz, Am. Chem. Soc. Polym. Prepr., 12(1), 329 (1971); A. K. St. Clair and T. L. St. Clair, Polym. Eng. Sci., 16, 314 (1976).
- 2) A. L. Landis, N. Bilow, R. H. Boshan, R. E. Lawrence, and T. J. Aponji, Am. Chem. Soc. Polym. Prepr., 15, 537 (1974); N. Bilow, SAMPE Symp., 20, 618 (1975); N. Bilow and A. L. Landis, Am. Chem. Soc. Polym. Prepr., 19, 23 (1978).
- 3) B. A. Reinhardt and F. E. Arnold, J. Appl. Polym. Sci., 26, 2679 (1981).
- 4) M. D. Sefcik, E. O. Stejskal, R. A. McKay, and J. Schaefer, Macromolecules, 12(3), 423 (1979).
- 5) T. Takeichi and J. K. Stille, Macromolecules, 19, 2103 (1986).
- 6) T. Takeichi and J. K. Stille, Macromolecules, 19, 2093 (1986).
- 7) T. Takeichi and J. K. Stille, Macromolecules, 19, 2108 (1986).
- 8) S. Stoessel, T. Takeichi, J. K. Stille, and W. B. Alston, J. Appl. Polym. Sci., 36, 1847 (1988).
- 9) T. Takeichi, H. Date, and Y. Takayama, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., 28, 1989 (1990).
- 10) T. Takeichi, H. Date, and Y. Takayama, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., 28, 3377 (1990).
- 11) 竹市、高橋、横田、Polym. Prepr., Japan, 41, 962 (1992).
- 12) R. Yokota, R. Horiuchi, M. Kochi, H. Soma, and I. Mita, J. Polym. Sci.: Part C: Polym. Lett., 26, 215 (1988).