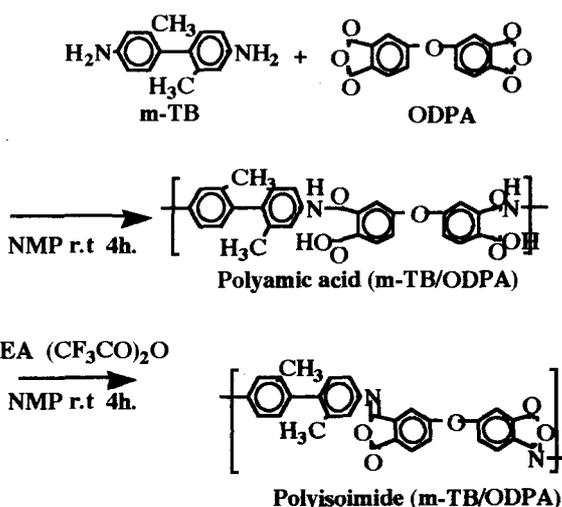




## 2. 実験

2,2'ジメチル4,4'-ジアミノジフェニル(m-TB)とオキシジフタル酸無水物(ODPA)は、市販品を再結晶して用いた。また、ポリイソイミド(m-TB/ODPA)は、ODPAとm-TBをNMP中室温で4時間攪拌し、NMPでポリマー溶液を希釈後、トリエチルアミン-トリフルオロ酢酸無水物系縮合剤を添加し、4時間攪拌して合成した。(Scheme 2) ブレンドフィルムは、各種混合割合でポリイソイミド、UltemをそれぞれNMP中で溶解させ、一日攪拌後、ガラス板でキャストし、80℃10分間、250℃で3時間熱処理することにより作成した。



Scheme 2

## 3. 結果と考察

### 3-1. ポリマー合成と特性

ポリイソイミド(m-TB/ODPA)は、ODPAとm-TBの開環重付加反応によりポリアミック酸を合成し、トリエチルアミン-トリフルオロ酢酸無水物系縮合剤で脱水して合成した。ポリイソイミド(ODPA/m-TB)は定量的に得られており、その構造は、IRスペクトルの $1800\text{cm}^{-1}$ のイソイミドの特性吸収、元素分析で確認した。また、ポリイソイミド(m-TB/ODPA)の分子量をGPCを用いて測定したところ、数平均分子量(Mn) 29000, 重量平均分子量(Mw) 45000, 分子量分布(Mw/Mn) 1.5のポリマーであることがわかった。このポリイソイミドはDMAc, DMF, NMP等の有機溶媒に溶解した。相当するポリイミド(m-TB/ODPA)が、NMPに溶解しないことから、ブレンドフィルム作成が困難なポリイミドをポリイソイミドにすることで、ブレンドフィルムができることわかった。次に、ポリイソイミドは、熱によりポリイミドに異性化することから、その熱挙動をDSC, TG/DTAによる測定を行った。この結果をFig.1, Fig.2.に示す。DSC曲線を観察

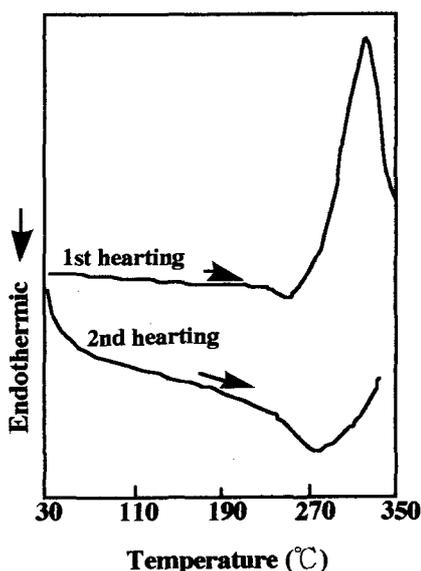


Fig.1 DSC curves of Polyisoimide(m-TB/ODPA)

すると、ファーストヒーティングでは238℃に吸熱ピーク、320℃に発熱ピークが見られた。そして、セカンドヒーティングでは250℃に吸熱ピークが見

られた。

このファーストヒーティングの発熱ピーク温度の前後のIRスペクトルからこの発熱ピークはポリイソイミドからポリイミドへの異性化温度 ( $T_i$ )であり、238°Cにおける吸熱ピークはポリイソイミドのガラス転移温度( $T_g$ )であることがわかった。また、セカンドヒーティングの吸熱ピークは異性化したポリイミドの $T_g$ であることがわかった。そして、Fig.2のTG/DTA曲線から、ポリイソイミドの $T_g$ 、 $T_i$ において重量減少がなく、熱異性化したポリイミドの10%重量減少温度が500°Cであり、熱的に安定であることがわかった。

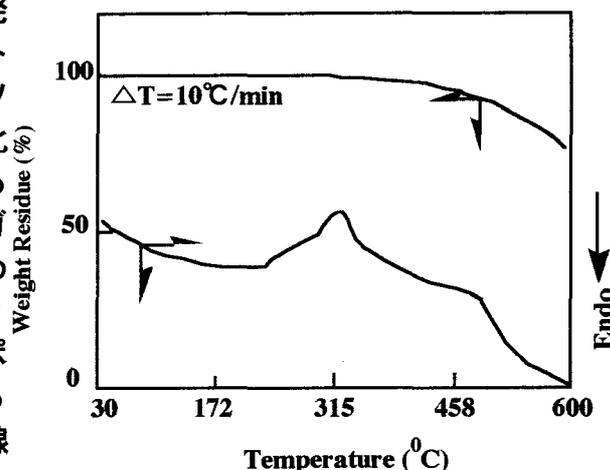


Fig.2 TGA curves of Polyisoimide (m-TB/ODPA) in nitrogen

### 3-2.ブレンドフィルムの相溶性解析

このポリイソイミドを用い、マトリックス樹脂Ultemとのブレンドフィルムを作成した。作成したフィルムは黄色で透明であり、このブレンドフィルムをIRで解析したところ、イソイミドの吸収はなくイミドの吸収のみが見られた。この原因としては、ブレンドフィルムの熱処理段階で塩基性溶媒であるNMPの塩基触媒作用により、低温で熱異性化したものと思われる。

このブレンドフィルムの相溶性を調べるためDSCによる解析を行い、ポリイソイミド混合割合に対する $T_g$ 変化をFig.3に示した。この図からこのブレンド

フィルムの $T_g$ が一つしか現れないことから、このブレンドフィルムは相溶しており、さらに $T_g$ が、ポリイソイミド(m-TB)の混合割合増加に伴って高くなることがわかった。また、ポリイミドの各種混合割合の $T_g$ とFoxの式により求めた $T_g$ がほぼ一致することから、このブレンドフィルムは相溶していることが支持された。このフィルムの相溶性解析として偏光顕微鏡によるモルホロジー観察を行なった。このブレンドフィルムは各種混合比で暗視野であることからドメインの偏光もなく相溶していることがわかった。

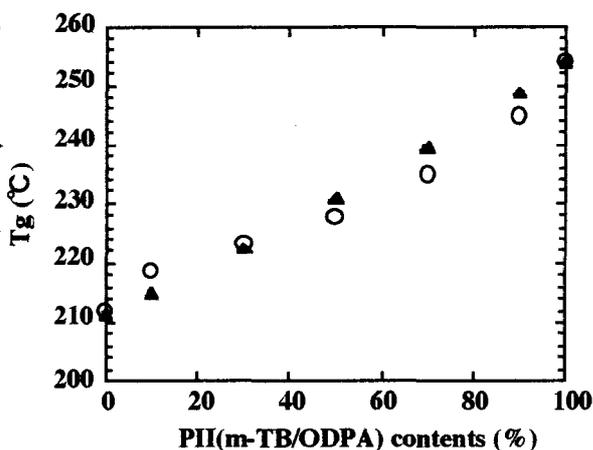


Fig.3  $T_g$  of blend films plotted against PII contents

○: measured by DSC  
△: calculated by Fox equation

### 3-3.耐溶剤性

Ultemは、耐溶剤性に劣る。そこで、このポリイソイミドをUltemに添加すると、溶媒の浸透性も低下し、耐溶剤性が改善されると思われる。そこで、このブレンドフィルムの耐溶剤性の検討するために、有機溶媒DMAcに対する溶解性の検討を行った。その結果をFig.4に示した。浸せき後2時間では、Ultemフィルムの残存量は50%であるのに対して、ポリイソイミドの混合比10wt%におけるフィルムの残存割合は80wt%以上であり、また、それ以上の混合比になるとほぼ100%になった。従って、半剛直性ポリイソイミドの添加によりポリエーテルイミドの耐溶剤性を向上させることができた。

### 3-5..機械特性

ブレンドフィルムの機械特性を検討するため、テンシロンによる測定を行い、ポリイソイミドの混合割合に対する引っ張り強度をFig.5に示した。ポリイソイミドの混合割合が低くても、引っ張り強度が増加し、マトリクスポリマーであるUltemの補強効果が得られていることがわかった。

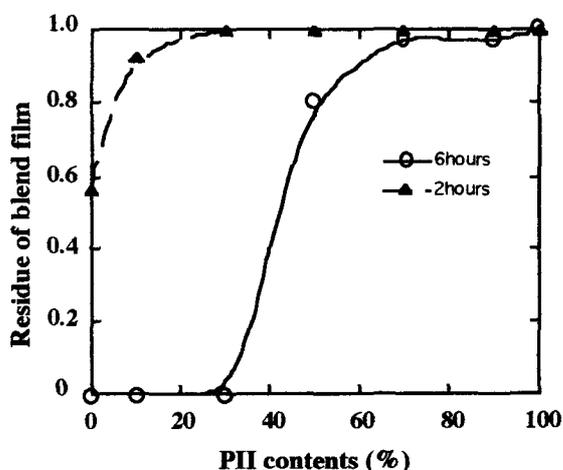


Fig. 4 Relationship between residue of blend films and PII contents

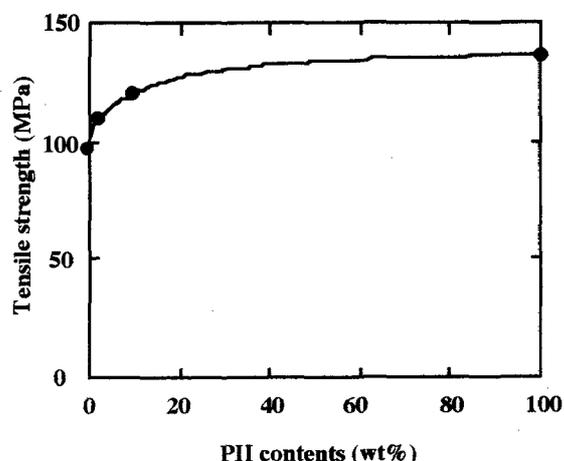


Fig.5 PII contents dependence of tensile strength for blend films

## 4.結論

m-TBとODPAから合成した半剛直性ポリイソイミド (m-TB/ODPA)はUltemと各種混合比で相溶し、透明なブレンドフィルムが得られた。これらのフィルムは、熱処理によりポリイミドに異性化し、相溶化したブレンドフィルムに変換された。少量の半剛直性ポリイミドの添加により、Ultemの耐溶剤性、機械特性は向上した。また、この方法は、有機溶媒に不溶なポリイミドとUltemからのブレンドフィルムの作成に有効であることがわかった。