

ODPA 及び BSAA(ビスフェノール A 型酸二無水物)を

ベースとした熱可塑性ポリイミドの性質

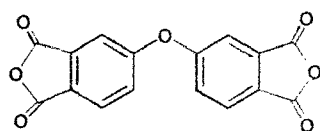
施 澤民*、長谷川 匡俊**、進藤 洋一**、横田 力男***、賀 飛峰*

*上海合成樹脂研 **東邦大理 ***宇宙科学研

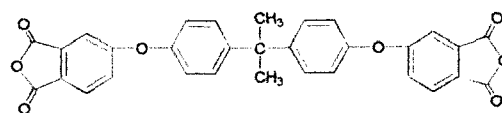
Email: shizemin@chem.sci.toho-u.ac.jp

【緒言】

ポリイミド(PI)樹脂の熱加工性を改良する試みが盛んに行われている。熱可塑性ポリイミドの代表的なものとしては ULTEM, LARC-TPI, AURUM 等がよく知られている。本研究では二種類の酸二無水物、ODPA 及び BSAA(図 1)と種々のジアミンからより高い Tg、より低い熔融粘度を目指して様々なホモポリイミドを検討した。それらのポリイミドの化学構造とガラス転移温度(Tg)、融点(Tm)及び熱安定性(Td)との関係を調べた。



ODPA



BSAA

図 1. 用いた酸二無水物の構造

【実験】

ODPA または BSAA(上海合成樹脂研)と各種芳香族ジアミンより様々なポリアミド酸(PAA)を DMAc 中で合成し、次の三つの方法でイミド化を行った。(1)PAA キャストフィルムの熱イミド化による PI フィルム。(2)PAA 溶液の化学イミド化(無水酢酸/ピリジン)による PI 粉末。(3)PAA 溶液の熱還流イミド化による PI 粉末。Tg は PI フィルムを用いて、Tm は熱還流 PI 粉末を用いて DSC 測定($\Delta=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、窒素中)から求めた。熱安定性は窒素および空気雰囲気中($\Delta=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$)で 5%重量減少温度(Td)より評価した。熔融流動性は ULTEM を対照試料として、ホットプレート(400°C または $Tm+30^{\circ}\text{C}$)及び平行平板型レオメーター(Rheometric Scientific 社)を用いて評価した。

【結果と考察】

熱的性質と流動特性のバランスのとれたポリイミド得るために最終的には共重合により物性をコントロールする必要があると思われる。共重合化はまた結晶性も低下させ流動性改良にとって有利である。本研究ではその前段階として種々のホモポリマー系について、構造—物性(Tg、Tm、熔融流動性)の相関を調べ、要求特性をある程度満たすホモポリイミド系を絞り込んだ。用いたポリイミドは全て高重合度で、安定剤を合んでいない。一般に、熔融流動性は分子量に大きく依存性し、分子量が高いほど高くなるが、高分子量体である程度の流動性が見られれば、分子量を調節した場合は

十分な流動性が得られることになる。

表1にODPAから得られる各種ホモポリイミドの基本特性を示す。PTPEQを除き、全てがパラ結合のジアミンを用いるとT_gは高くなるものの流動性は全くみられなかった。T_gが200°C以上、熔融流動性が有るという条件を同時に満たすポリイミドはODPA/TPER, ODPA/3,4'-ODA, ODPA/MBAPS, ODPA/PTPEQ 四つであった。しかし、-SO₂-基を含むMBAPSを用いると、熱安定性は他の三つのジアミンを用いた場合に比べて明らかに低かった(T_d < 500°C)。側鎖を含むODPA/PTPEQは非晶性であり側鎖を持たない同一骨格のODPA/TPEQと比べてT_gは20°Cほど低くなるものの流動性が顕著に向上した。これは、バルキーな側鎖の存在により、分子間相互作用が低下したためと考えられる。しかしながらコスト面を考慮すると、ODPAとTPER及び3,4'-ODAとのランダムコポリマーがT_g約215-230°Cを持ち、高い熱酸化安定性を有するポリイミドとして有望であると思われる。

BSAAを用いた場合、酸二無水物ユニットのフレキシビリティが高いため、ジアミン成分にある程度の剛直性を導入してT_gと流動性のバランスを保つ必要がある。表2にBSAA系PIの物性を示す。しかしながら、ジアミンに剛直なPDAやDMBを用いるとT_gは230-250°Cと高くなるが、流動性は全く見られず、またBSAA/BAPSでさえも流動性が乏しかった。T_g>200°C、熔融流動性が有るという条件を同時に満たすポリイミドはBSAA/MPDA(ULTEM型)だけであった。しかしながら、BSAA/MPDAは前述のODPA/TPER, ODPA/3,4'-ODA, ODPA/PTPEQと比べて熱酸化安定性に劣る。これはBSAAユニット中のイソプロピリデン基の化学的耐熱性が低いことによる。

市販のULTEM1000($\eta_{red}=0.53\text{dL/g}$, at 30°C, in NMP)は合成したBSAA/MPDA($\eta_{red}=0.63\text{dL/g}$, at 30°C, in NMP)に比べT_gは大きく異ならないが、はるかに高いT_d及び流動性を示した。これはULTEMの方がより低分子量であるのに加え、安定剤を含んでいることによると思われる。

これらの結果からODPA; BSAA / TPER ; 3,4'-ODAの四元共重合化することによりT_g、熔融流動性、酸化安定性のバランスを保つことが可能であることがわかった。現在、他の酸二無水物モノマーを用いて流動性を犠牲にすることなく、T_gを更に高める検討を行っている。また、末端エンドキャップにより分子量を調節し、更に安定剤を添加した場合の熔融粘度を測定する予定である。

【謝辞】

熔融粘度測定に御協力いただいたRheometric Scientific社の佐藤さん、金井さんに感謝致します。

Table 1. The properties of homopolyimides based on ODPA

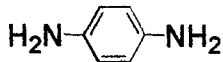
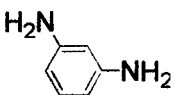
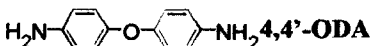
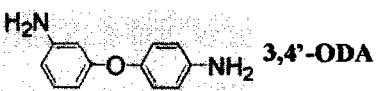
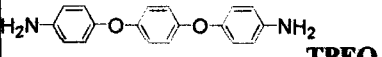
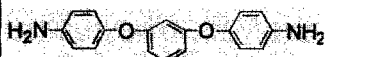
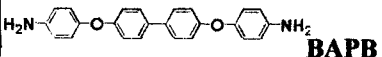
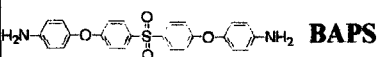
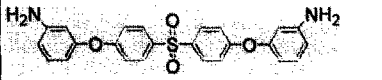
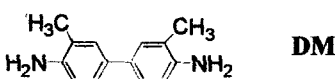
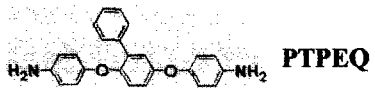
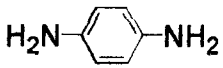
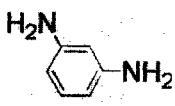
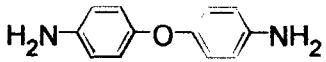
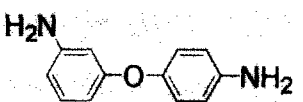
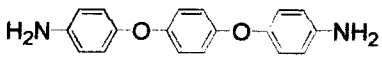
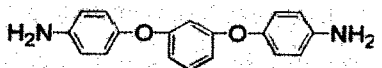
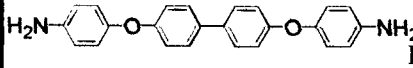
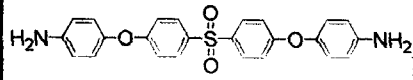
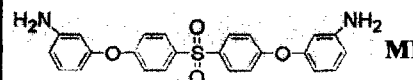
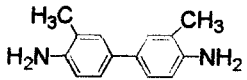
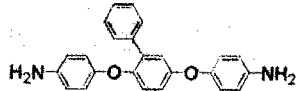
PI 組成 ODPA / 各種 diamines	PAA η_{red} (dL/g)	Tg (°C)	Tm (°C)	Tm/Tg (K/K)	Tm-Tg (°C)	Td (°C) 5% weight loss in N ₂	Td (°C) 5% weight loss in air	熔融 流動 性
 PDA	2.54	326	>Td	>1.50	>200	580	571	無
 MPDA	1.32	262	>Td	>1.50	>200	541	533	無
 4,4'-ODA	1.77	250	390	1.27	140	550	538	無
 3,4'-ODA	1.52	232	318	1.17	86	536	514	有
 TPEQ	2.41	236	415	1.35	179	560	549	無
 TPER	1.05	211	338	1.26	127	547	518	有
 BAPB	4.07	244	377	1.26	133	565	555	無
 BAPS	1.61	258	>Td	>1.50	>200	501	515	無
 MBAPS	1.03	216	無	/	/	488	510	有
 DMB	1.25	349	無	/	/	522	498	無
 PTPEQ	1.17	212	無	/	/	557	553	有

Table 2. The properties of homopolyimides based on BSAA

PI 組成 BSAA / 各種 diamines	PAA η_{red} (dL/g)	Tg (°C)	Tm (°C)	Td (°C) 5% weight loss in N ₂	Td (°C) 5% weight loss in air	熔融流 動性	
 PDA	1.86	233	無	474	449	無	
	MPDA	1.30	211	無	489	475	有
	市販 ULTEM	/	216	無	524	519	
 4,4'-ODA	1.76	219	無	511	501	無	
 3,4'-ODA	0.83	198	無	527	525	有	
 TPEQ	2.65	205	無	503	491	無	
 TPER	0.86	189	無	504	484	有	
 BAPB	1.57	217	無	514	491	無	
 BAPS	1.00	229	無	474	486	無	
 MBAPS	1.06	194	無	472	478	有	
 DMB	2.05	253	無	485	494	無	
 PTPEQ	1.28	195	無	511	504	有	