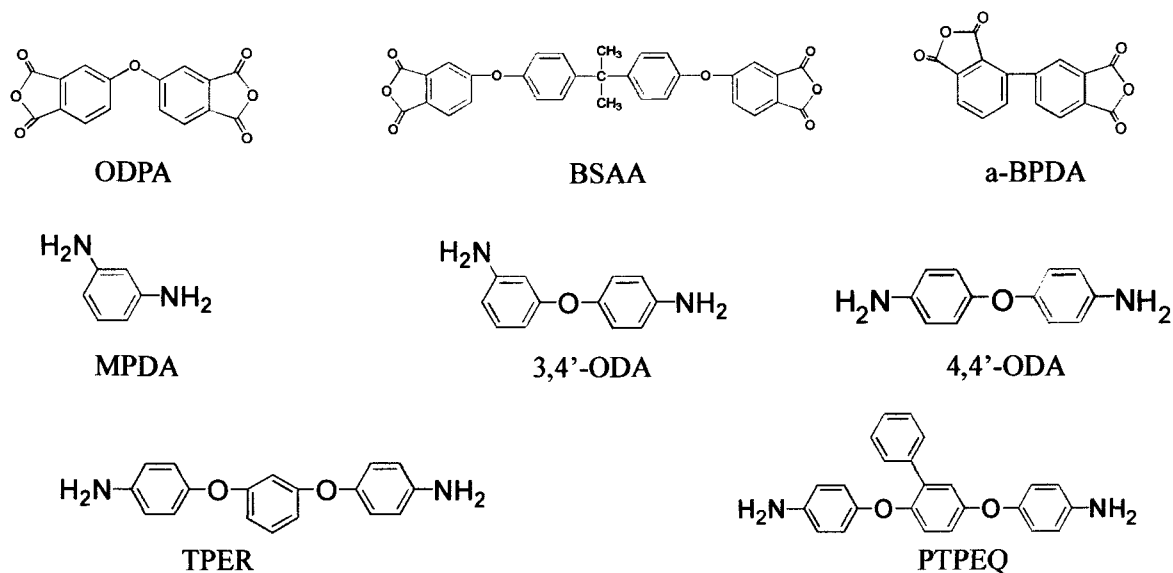


## ODPA、BSAA(ビスフェノール A 型酸二無水物)、a-BPDA を用いた熱可塑性コポリイミド

施 澤民<sup>1</sup>、長谷川 匡俊<sup>2</sup>、進藤 洋一<sup>2</sup>、横田 力男<sup>3</sup>、賀 飛峰<sup>1</sup>、山口 裕章<sup>4</sup>、小沢 秀生<sup>4</sup>  
<sup>1</sup>上海合成樹脂研 <sup>2</sup>東邦大理 <sup>3</sup>宇宙科学研 <sup>4</sup>宇部興産

【緒言】1980年代GEがULTEM(T<sub>g</sub>=215°C)を開発して以来、近年、難加工性を改良した熱可塑性芳香族ポリイミド材料の開発が盛んになってきている。その中で、NASAのLARC-TPI、三井東圧のAURUMなどの熱可塑性ポリイミド材料がよく知られている。しかし、通常 conditions で射出成形可能な高熔融流動性ポリイミドはULTEMだけである。本研究では、以前報告した各種ホモポリマーの構造と物性の相関に基づいて<sup>1)</sup>、共重合化により結晶性を低下させ流動性改良の検討を行った。そこで、ULTEMと同じレベルの高流動性、ULTEMより高いガラス転移温度(T<sub>g</sub>)、高い分解温度(T<sub>d</sub>)、長時間耐熱性を目指して熱可塑性コポリイミドの開発を検討した。

【実験】ポリイミドの合成は、m-クレゾール/トルエン溶媒中、γ-ピコリンを触媒として使用し、160°Cで、酸二無水物混合物と等モルのジアミン (Figure 1)を反応させ、一段階重縮合により行った。還元粘度は約0.5 dl/gに調整するために、エンドキャップ剤として無水フタル酸2-3%を添加した。反応終了後、メタノールに沈殿させ、コポリイミド粉末を得た。得られた粉末は更に真空中280°Cで2時間熱処理した。



**Figure 1.** The structures of dianhydrides and diamines

【結果と考察】系統的に構造を変化させた結果<sup>1)</sup>に基づいて、Table 1 に示す五種類のコポリイミドに絞り込んだ。これらのコポリイミドは同じ程度の分子量を持つように、還元粘度は0.47-0.53 dl/gにコントロールした。比較のために、ULTEM型ポリイミド(PI-1)の結果も示した。PI-2 および PI-3 は ODPA と BSAA を用いたコポリ

イミドであり、T<sub>g</sub> は PI-1 より 5~20°C 高く、PI-1 とほぼ同じレベルの高温流動性を示した。また、BSAA を含まない PI-4 と PI-5 は PI-1 よりも約 40°C 高い T<sub>d</sub> を示した。さらに、ODPA と a-BPDA 系コポリイミド(PI-6)は PI-1 と比べると、同じレベルの高温流動性を持ち、ガラス転移温度が 35°C 高く、T<sub>d</sub> と伸びが著しく高い結果を示した。共重合化による結晶性低下のため、全てのポリイミドは非結晶性ポリマーである。

**Table 1.** The properties of copolyimides based on ODPA, BSAA and a-BPDA dianhydrides

PI Code	Copolyimide Composition dianhydrides / diamines	PI* $\eta_{red}$ (dl/g)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>d</sub> 5% in N <sub>2</sub> (°C)	Elongation (%)	Melt viscosity at 390°C (Poise)
PI-1 (ULTEM type)	BSAA / MPDA (100 / 100)	0.52	214	525	6	2.0×10 <sup>4</sup>
PI-2	ODPA;BSAA / MPDA (50 ; 50 / 100)	0.47	234	533	5	3.3×10 <sup>4</sup>
PI-3	ODPA;BSAA / TPER;MPDA (80 ; 20 / 50 ; 50)	0.51	220	545	15	2.1×10 <sup>4</sup>
PI-4	ODPA / 4,4'-ODA ; PTPEQ (100 / 50 ; 50)	0.49	224	566	5	0.47×10 <sup>4</sup>
PI-5	ODPA / 3,4'-ODA ; MPDA (100 / 50 ; 50)	0.49	214	568	4	not measured
PI-6	ODPA;a-BPDA / TPER; 3,4'-ODA (100 ; 20 / 50 ; 50)	0.53	249	560	51	5.5×10 <sup>4</sup>

\* Measured at concentration of 0.5 g/dL at 30°C in NMP

熔融粘度の測定は窒素雰囲気下で平行円板回転型レオメータ機器を用いて行った。一段階合成したポリイミド粉末は 300°C で加熱プレスし、厚さ 1mm、直径 8mm 程度のタブレットにして測定サンプルとした。測定条件は昇温速度 10°C/min、周波数 6.28rad/sec (1Hz)、測定間隔 3°C/min、測定温度範囲 280°C~400°C である。Figure 2 に PI-6 の一例を示すように、各ポリマーとも貯蔵剛性率(G')、損失剛性率(G'')が温度上昇共に低下し、G'<G''の熔融流動領域が存在している。Figure 3 から分るように、各ポリマーとも温度上昇により熔融粘度が低下する結果が得られた。PI-2、PI-3 コポリイミドは高温で(380-400°C)PI-1(ULTEM 型)とほぼ同じ程度の熔融粘度が観察された。最も着目すべき点は、主鎖中にバルキーな側鎖を持つ PI-4 は PI-1 より大幅に低い熔融粘度を示し、390°C 付近で 4700 Poise になった。このように PI-4 は優れた流動成形性を持つことが判った。これはバルキーな側鎖の存在により、分子間相互作用が弱くなった結果であると解釈される。また、フェニル置換基の位置もこの結果の一つの要因であると思われる。

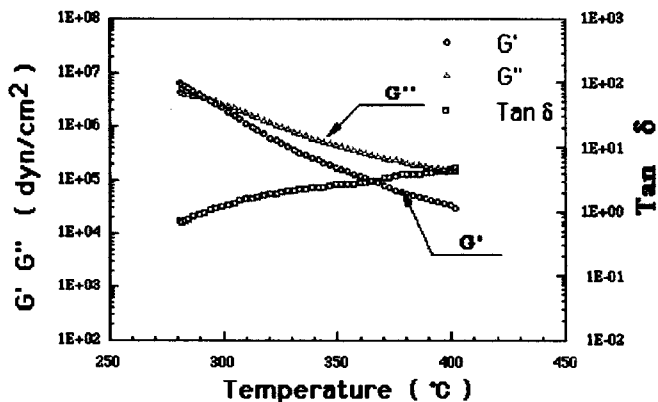


Figure 2. Typical Rheological Behavior of copolyimides as a function of temperature

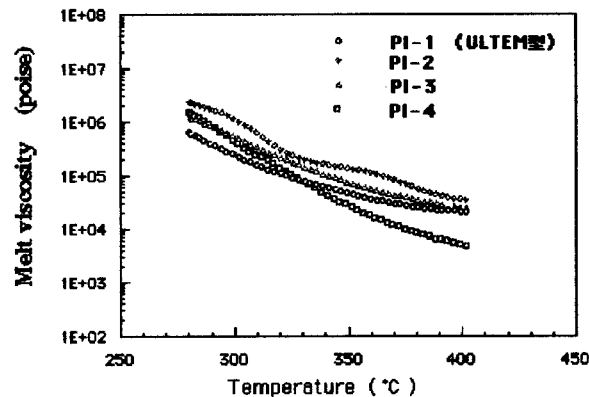


Figure 3. Melt viscosity of copolyimides as a function of temperature

ポリイミドフィルムの熱安定性を評価する為に、空気中での熱重量分析(TG-DTA)を行った。Figure 4 に示すように、全てのポリイミドについて、5%重量減少温度は500°C以上である。その中でPI-1(ULTEM型)は重量減少速度が一番早いことが観察された。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と考えられる。BSAAを含まないPI-4は高い熱安定性を示した。PI-4の5%重量減少温度は、窒素中566°C、空気中547°Cであった。また、熱可塑性ポリイミド成形する時に要求される耐熱性を調べるため、空気中一定の温度(390°C)での時間経過による重量減少を調べた。Figure 5 から分るように、390°Cで空気中5時間後の重量減少は、ULTEM型PI-1では6.6%であるのに対して、PI-6の重量減少は1.0%しかなく、PI-4では2.0%で、いずれも高い酸化安定性を示した。イソプロピリデン基含有量の増加と共に、高温での重量減少はだんだん大きく顕著になることが明らかである。

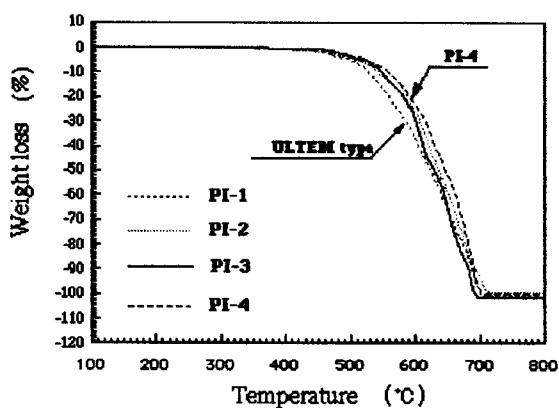


Figure 4. TG curves of copolyimides with a heating rate of 10°C/min in air

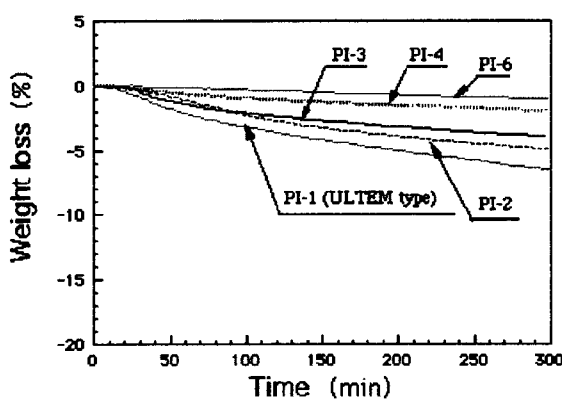


Figure 5. Thermal stability of copolyimides at 390°C as a function of time

フォーカスした  $T_g=215\sim 235^\circ\text{C}$  の熱可塑性コポリイミドについて、200°Cでの長時間耐熱性を調べた。時間経過による伸びの変化をはっきり見る為に、四種類のポリイミドはすべて十分な高分子量体を用いて考察した。十分な高分子量のポリイミド

(PI-1'、PI-2'、PI-3'、PI-4')の合成は無水フタル酸を添加しないで、前と同じ段階方法で重合した。力学的性質の変化は Figure 6、7、8、9 に示す。空气中 200°C で 1000 時間老化実験の範囲内では、フィルムの弾性率や破断強度や重量減少はほとんど変化しなく、また、伸びは ULTEM 型(PI-1)を除いて、全てのコポリイミドは優れた長時間耐熱性を示した。

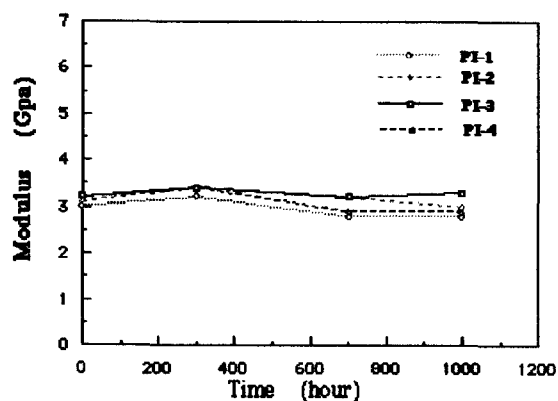


Figure 6. Changes in Modulus during holding at 200°C in air for the copolyimides used

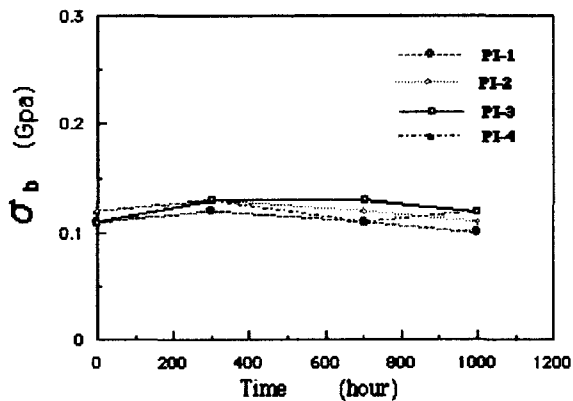


Figure 7. Changes in Tensile Strength during holding at 200°C in air for the copolyimides used

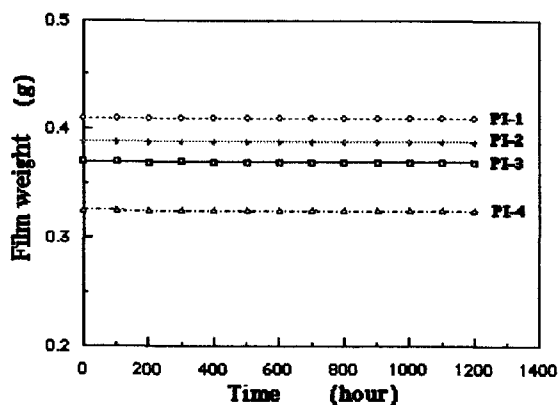


Figure 8. Changes in Weight during holding at 200°C in air for the copolyimides used

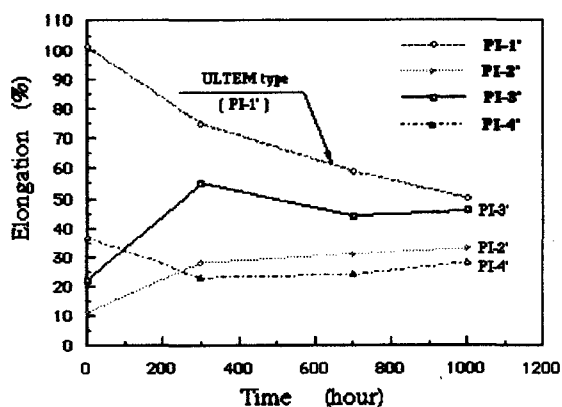


Figure 9. Changes in Elongation during holding at 200°C in air for the copolyimides used

#### 【まとめ】

1. 熔融流動性を高める方法として、ポリマー鎖中にフレキシブルで非対称結合や大きな側鎖を導入することが有効である。
2. 得られたコポリイミドは ULTEM より高い  $T_g$  を(220~235°C) 持ち、ULTEM と同じレベル熔融流動性を有し、高い熱酸化安定性を同時に満たす中高温で使用可能であることが解かった。

#### 【参考文献】

1. 施澤民、長谷川匡俊、進藤洋一、横田力男、ポリイミド最近の進歩 1999. p45-49