

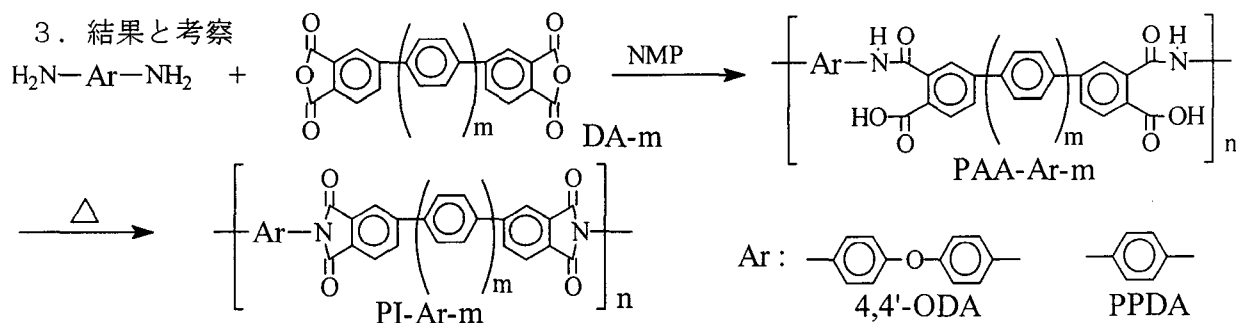
剛直な主鎖をもつポリイミドの合成とその性質

茨城大・工 ○森川敦司・細谷悠佑

Abstract. We have prepared aromatic polyimides PI-Ar-m containing *p*-quarterphenyl ($m = 2$), *p*-quinquephenyl ($m = 3$) and *p*-sexiphenyl ($m = 4$) unit. These polyimides are characterized by having the long phenylene units, and introduction of those has strong influence on the properties of polyimides. In this paper, the properties of polyimides are compared with those of polyimides from 3,3',4,4'-*p*-terphenyltetracarboxylic dianhydride ($m=1$) and 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride ($m = 0$), which have been previously prepared, and discussed on the basis of the number (m) of the phenylene units of the dianhydrides

1. 緒言 芳香族ポリイミド(PI)は高いガラス転移温度(T_g)や融点を持ち、機械特性にも優れ高温下においても弾性率や強度の低下が少ないなどの性質を持つ高分子材料である。その酸無水物部に連結基(-O-, -C(=O)-, -C(CF₃)-)有するものでは溶解性は向上するが、その自由回転のために、 T_g が低くなることが知られている。しかしながら、酸無水物部にそのような屈曲性の連結基ではなく、剛直な構造(パラ位で連結された長いフェニレン基)もつポリイミドを合成し、その性質を検討した例はない。本研究では、著者らが合成した剛直な三種類の酸無水物(*p*-クアテルフェニルテトラカルボン酸二無水物($m=2$, DA-2)¹⁾、*p*-キンクフェニルテトラカルボン酸二無水物($m=3$, DA-3)²⁾、*p*-セクシフェニルテトラカルボン酸二無水物($m=4$, DA-4)³⁾と二種類のジアミン(4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(4,4'-ODA)、*p*-フェニレンジアミン(PPDA))からのポリイミドをすでに開発されている酸無水物(ビフェニルテトラカルボン酸二無水物($m=0$, DA-0)、*p*-ターフェニルテトラカルボン酸二無水物($m=1$, DA-1))からのポリイミドとフェニレン基の長さ(m)を基に比較した⁴⁾。このような剛直な構造では、溶解性の向上は期待できないが、ポリイミドは全体として棒状構造になるため特異な性質を発現することが期待される。

2. 実験 酸無水物(DA-2, DA-3, DA-4)は、ボロン酸と芳香族ハロゲン化物または芳香族トリプレートのクロスカップリング反応により合成した¹⁻³⁾。DA-0は東京化成社から購入したものを昇華して用い、DA-1は日立化成社(株)より提供されたものを無水酢酸から再結晶して用いた。



ポリイミドは、ポリアミド酸を経由する二段階法により合成した(上式)。NMP中で4,4'-ODAまたはPPDAと種々の酸無水物(DA-0,1,2,3,4)を反応させポリアミド酸(PAA-ODA- m 、PAA-PPDA- m)とし、この溶液をガラス板上にキャストしてフィルムと

した。これを減圧下で熱処理 (100°C-1 h、200°C-1 h、300°C-1 h) してポリイミド (PI-ODA-m、PI-PPI-m) フィルムを得た。その重合結果を Table に示す。PPDA と DA-4 からの重合では、ポリアミド酸の状態ですら溶解性に乏しく、重合中にポリアミド酸が沈殿してしまいポリイミドフィルムとして得ることができなかったが、その他は、いずれも固有粘度の値は高く、十分な高分子量体を得られていると考えられる。4,4'-ODA と DA-4 からの重合では、その酸無水物が NMP に溶けにくいいため希薄状態 (3.1wt%) で長い反応時間 (24 時間) を必要とし、ポリアミド酸 PAA-PPDA-3 は再沈殿させるともはや有機溶媒には溶けなくなったため重合溶液をそのまま希釈して固有粘度を測定した。

Table. Synthesis of polyamic acids.

Polyamic acid (m)	Yield (%)	$\eta_{inh}(\text{dlg}^{-1})^e$	Polyamic acid (m)	Yield (%)	$\eta_{inh}(\text{dlg}^{-1})^e$
PAA-ODA-0 ^a	95	1.18	PAA-PPDA-0 ^a	97	0.96
PAA-ODA-1 ^a	94	1.15	PAA-PPDA-1 ^a	95	0.91
PAA-ODA-2 ^b	98	0.83	PAA-PPDA-2 ^b	93	0.68
PAA-ODA-3 ^c	96	1.19	PAA-PPDA-3 ^c	94	1.12
PAA-ODA-4 ^d	97	1.69	PAA-PPDA-4		

^a Polymerization was carried out with 5.0 mmol each monomer in 20 ml NMP at room temperature for 5 h under nitrogen.

^b Polymerization was carried out with 1.5 mmol each monomer in 7 ml NMP at room temperature for 5 h under nitrogen.

^c Polymerization was carried out with 1.0 mmol each monomer in 10 ml NMP at room temperature for 5 h under nitrogen.

^d Polymerization was carried out with 1.25 mmol each monomer in 30 ml NMP at room temperature for 5 h under nitrogen.

^e Measured at 0.5 g dl⁻¹ in NMP at 30°C.

まず PI-ODA-m の熱的性質を DSC により観測した (Figure 1)。250°C 付近にガラス転移点を持ち、それ以上の温度で発熱ピークを示した。この発熱ピークの出現から、ポリイミドがガラス転移温度 (T_g) 以上で何らかの秩序構造を形成したと考えられる。 T_g の値を比較した場合、フェニレン基の長さが増えるにしたがって増加したが、その度合いはわずかであり、長いフェニレン基の効果が T_g に大きく影響を及ぼしたとは考えられない。しかしながら T_g 以上での発熱を示す温度について比較すると、 $m=0,1,2$ の場合は 290~300°C でほとんど同じであるが、 $m=3,4$ の場合では、それぞれ 330~350°C、380~410°C であり、フェニレン基が長くなるほど顕著に高くなった。このことより長いフェニレン基の効果は T_g よりむしろ T_g 以上の挙動に大きく影響を及ぼすのではないかと考え、動的粘弾性を測定した (Figure 2)。すべてのポリイミドの貯蔵弾性率はガラス転移温度で急激に減少し、フェニレン基の短いもの ($m=0,1,2$) では、300°C において 10^5 Pa 以下になってしまうのに対し、 m が 3、4 と増加するにつれてその減少の度合いは小さくなり、ある温度以上では温度を上げているにもかかわらず弾性率の増加が観測された。この弾性率が増加し始める温度は DSC で発熱ピークを示す温度とほぼ一致していることから、なんらかの秩序構造の形成のため、弾性率の低下が抑えられたと考えられる。この秩序構造形成の効果を確かめるため T_g 以上の温度 (350°C) で熱処理を行い、再び貯蔵弾性率の温度依存性を測定した (Figure 3)。熱処理前のものと比較すると、すべてのポリイミドにおいて弾性率の増加が観測され、とりわけフェニレン基の長い $m=3,4$ のものでは、400°C という高温においても、 10^8 Pa 近い高い値を示した。熱処理によりフェニレン基の凝集が起こり秩序構造が発達し弾性率が増加したと考えられる。通常、そ

のような秩序構造とは結晶化であると推測できるので、熱処理後のポリイミドの広角X線回折を行った (Figure 4)。m が 2、3 の場合にのみ回折ピークが観測され、結晶化を確認することができたが、その他のもの (m=0,1,4) では回折ピークを観測できず結晶化を起こしていないことが分かった。m が 4 のものではなんらかの秩序構造は形成するものの結晶化には至っていないものと考えられる。フェニレン基が長すぎるために分子運動が十分にできず結晶に至っていないと考えられるが、その詳細な理由は現在不明である。

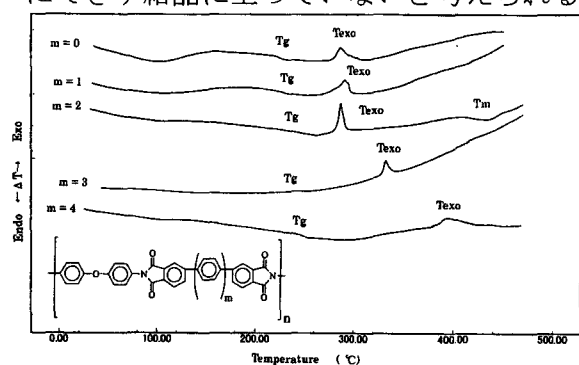


Figure 1 DSC curves for polyimides PI-ODA-m (first heating) at heating rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

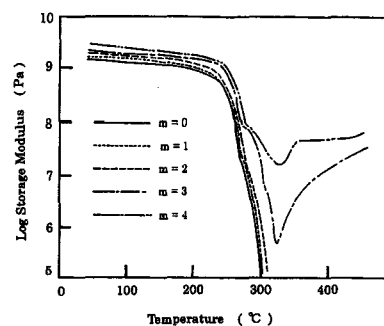


Figure 2 Temperature dependence of the dynamic storage modulus for polyimides PI-ODA-m.

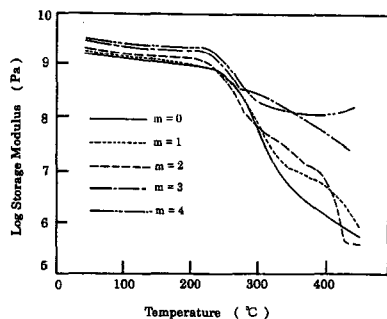


Figure 3 Temperature dependence of the dynamic storage modulus for annealed polyimides PI-ODA-m.

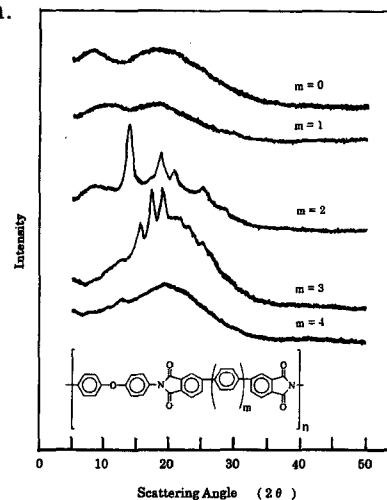


Figure 4 X-ray diffraction patterns of the annealed polyimides PI-ODA-m.

これに対して PI-PPDA-m の場合は DSC では明確な T_g を観測することができず、PI-PPDA-3 の場合にのみ $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上でブロードな発熱ピークが現れた (Figure 5)。そこで T_g を決定するために、動的粘弾性によりその貯蔵弾性率の温度依存性を測定した (Figure 6)。すべてのポリイミドは $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近から急激な弾性率の減少が観測された。この場合も、この弾性率が低下し始める温度はすべてのポリイミドにおいてほとんど同じであることから、フェニレン基の長さ (m) は T_g には大きな影響を及ぼしていないと考えられる。 T_g 以上の温度での挙動を比較してみると、PI-ODA-m の場合と同様、m の値が増すにつれ弾性率の減少の度合いは小さくなり m=3 の場合では $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ において 10^9 Pa 近い値を示した。この場合も T_g 以上の温度で熱処理することにより秩序構造を発達させ、弾性

率の減少をおさえることができ、フェニレン基の長いもの ($m=1,2,3$) では、ガラス転移温度での弾性率の低下は、ほとんど観測されず、 400°C において 10^9 Pa という高い値を示した (Figure 7)。またポリアミド酸フィルム状態で延伸 (引っ張り試験機で $10\sim 15\%$) した後イミド化し、さらに熱処理 (340°C) した PI-PPDA-3 は 10^{10} Pa 以上という高い弾性率を示し、延伸によるさらなる秩序構造の発達を観測することができた。しかしながら熱処理後のポリイミドの広角X線回折を行ったところ (Figure 8)、この場合も m が 2、3 の場合にのみ回折ピークを観測することができたが、そのピークは非常にブロードとなり、なんらかの秩序構造は形成するものの結晶には至っていないと考えられる。

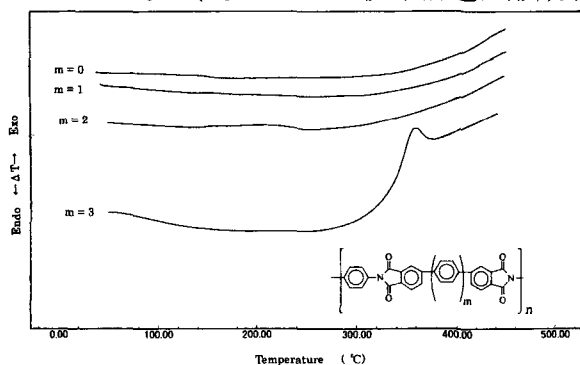


Figure 5 DSC curves for polyimides PI-PPDA- m (first heating) at heating rate of $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

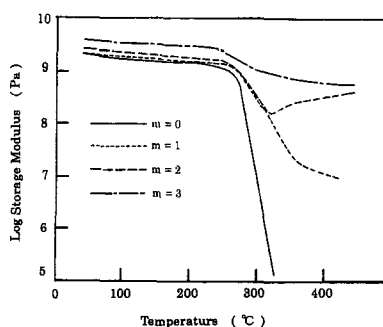


Figure 6 Temperature dependence of the dynamic storage modulus for polyimides PI-PPDA- m .

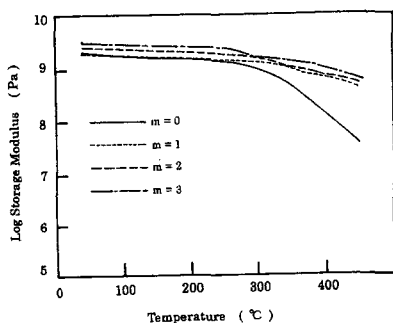


Figure 7 Temperature dependence of the dynamic storage modulus for annealed polyimides PI-PPDA- m .

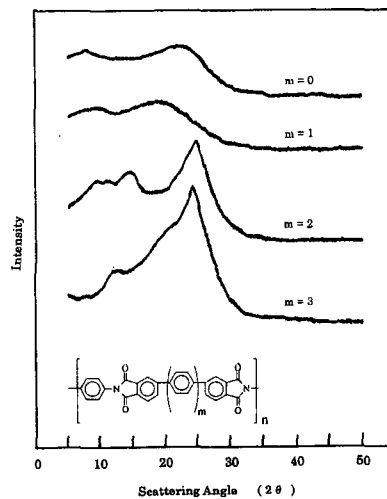


Figure 8 X-ray diffraction patterns of the annealed polyimides PI-PPDA- m .

4. 結論 新規な剛直構造を有するポリイミドを合成し、その性質を比較した。ポリイミド中の長いフェニレン基は、そのガラス転移温度 (T_g) にはほとんど影響を及ぼさなかったが、 T_g 以上の挙動に大きな影響を及ぼした (T_g 以上で高い弾性率を保持)。

5. 参考文献 1) Morikawa, A. *Polymer J.*, **32**, 275 (2000). 2) Morikawa, A.; Hosoya, Y. *Polymer J.*, **34**, 544 (2002). 3) Morikawa, A.; Ono, K. *Polymer J.*, **32**, 948 (2000). 4) Morikawa, A.; Ono, K. *High Perform. Polym.*, **13**, S73 (2001).