

重合過程におけるオリゴマー相分離を利用した 芳香族ポリイミドの高次構造制御

岡大環境理工 ○若林完爾、山崎慎一、木村邦生

Abstract: We had previously reported that lozenge-shaped crystals and microspheres of poly(*p*-phenylene pyromelliteimide) were prepared by means of reaction-induced phase separation of oligomers during solution polymerization. These morphologies could be controlled on the basis of the miscibility between solvent and oligomers. In this paper, the morphology control of Kapton was examined by using the phase separation of oligomer during polymerization. Microspheres of Kapton were obtained in an aromatic solvent at a concentration of 3.0 wt/vol%. In contrast to this, lath-like crystals and spheres comprised of plate-like crystals were obtained at a concentration of 0.5 wt/vol%. These products exhibited high crystallinity and possessed high heat-resistance. Influences of solvent and polymerization temperature on the morphology were also examined.

【緒言】ポリイミドは高性能材料として注目されているが、剛直な分子構造を有するため不溶・不融で成形加工性に乏しい。我々は剛直高分子であるポリ(*p*-オキシベンゾイル)(POB)を高沸点溶媒中、低濃度、高温にて重合することで分子鎖が結晶長軸方向に規則正しく配列したPOBウイスカーの調製に成功している¹⁾。また、ポリ(*p*-オキシシナモイル)では、真球状微粒子の調製に成功している²⁾。これらはポリマーに対して貧溶媒を用いて重合することで、オリゴマーが重合過程で過飽和状態を介して

相分離することを利用して、結晶化(固-液相分離)を経由した場合はウイスカーなどの高分子結晶が、液-液相分離を経由した場合は球状微粒子が生成する。オリゴマー相分離は、オリゴマーと重合溶媒とが斥力系するとき、上限臨界共溶温度型相互溶解度曲線とオリゴマーの凝固曲線とが重畳した相平衡状態図に基づいて説明される (Fig.1)。重合が進行し凝固曲線を横切った場合は結晶化が誘起され、溶解度曲線を横切った場合は液-液相分離が誘起される。オリゴマーと溶媒との相溶性をコントロールすることによってこの二つの相分離様式を選択することができる。この重合法は、オリゴマーの段階で分子鎖配向と高次構造を形成するため不溶不融性高分子であっても高分子結晶や球状微粒子を調製できる方法であるといえる。そこで、本研究では不溶不融性である芳香族ポリイミドについて、重合過程におけるオリゴマー相分離を利用することで、高次構造制御を行うことを目的とした。ポリ(*p*-フェニレンピロメリットイミド)(PI(PMDA/PPDA))の結果を中心に報告する。

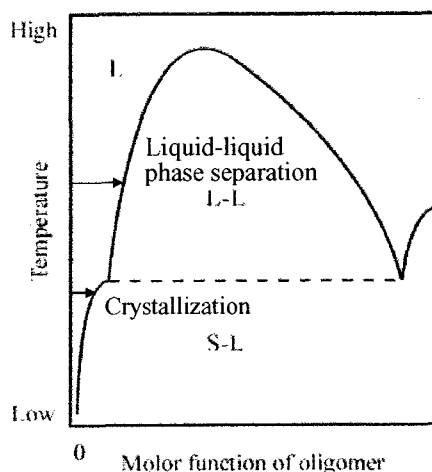
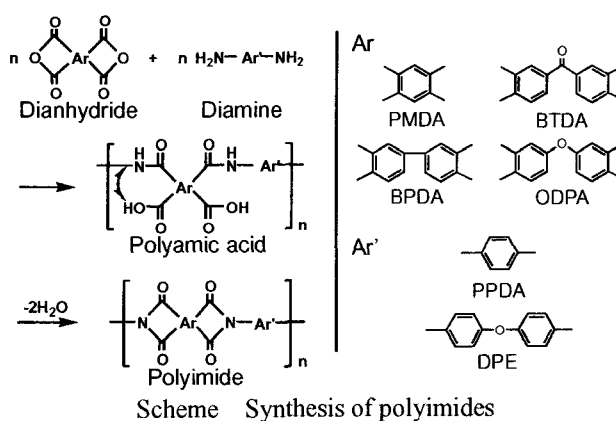


Fig. 1 Schematic diagram of phase diagram

【実験】重合 酸無水物(無水ピロメリット酸(PMDA)、3,3',4,4'-ビフタル酸二無水物(BPDA)、3,3',4,4'-ベンゾフェノントラカルボン酸二無水物(BTDA)、4,4'-オキシジフタル酸無水物(ODPA))(Scheme)と重合溶媒であるジベンジルトルエン混合物(Therm S-1000)(TS10)又は流動パラフィン(LPF)、ジフェニルスルホン(DPS)を重合管に入れ、窒

素気流下で所定の温度まで昇温した。重合温度に達するとジアミン(*p*-フェニレンジアミン(PPDA)、ジアミノジフェニルエーテル(DPE))(Scheme)を添加し、直ちに攪拌して均一溶液とし、その後静置下で6~18時間重合した。PI(PMDA/PPDA)の系のみ、ジアミンを添加後330℃まで昇温して行った。

構造解析 得られた生成物の表面構造ならびに内部構造を走査型電子顕微鏡(SEM)、透過型電子顕微鏡(TEM)によりそれぞれ観察した。電子線回折ならびにX線回折により結晶構造を評価した。

【結果・考察】PI(PMDA/PPDA)の重合

PPDAを添加後、直ちに溶液は白濁し時間と共に黄色の沈殿を生じた。重合結果をTable 1に示す。IR測定により得られた生成物の組成分析を行った結果、ポリアミド酸ではなくワンポッドでポリアミドを形成していることがわかった。収率は80%以上の高い値

を示した。生成物の形態をSEMで観察したところ、濃度0.5%以上では球状微粒子が観察された(Fig.2a)。僅かに表面は凹凸であったが濃度を更に大きくすると真球状の微粒子が得られた。0.5%から濃度を下げると生成物は球状微粒子から針状結晶の星型凝集体(SA状粒子)へと変化し、0.15%では菱形結晶が観察された(Fig.2b)。この菱形結晶は長軸方向長さが1~5μmほどで、全体として7%程存在していた。0.5%以上では、低濃度の場合と比べて比較的的低分子量のオリゴマーが過飽和状態に達するため、オリゴマーの凝固曲線は低温側にシフトし、二液相領域が広がる。よって液-液相分離により球状微粒子が形成されたと考えられる。これに対して低濃度の場合、比較的高分子量のオリゴマーが相分離するため、結晶化によりSA状粒子や菱形結晶が生成したと推察した。これらの形態の変化は溶媒ならびにジアミンの添加温度にも影響をうけることがわかった。溶媒についてはLPFよりも良溶媒のTS10を用いることでオリゴマーとの相溶性が上がり二液相領域は狭まるため結晶化しやすくなることと推察される(Run No.6)。添加温度については、240℃で行った場合、球状微粒子が、330℃で行った場合はSA状粒子と菱形結晶が生成した。この結果は、相図からの説明と矛盾しているように思われる。そこで、相分離するオリゴマー組成が影響している可能性

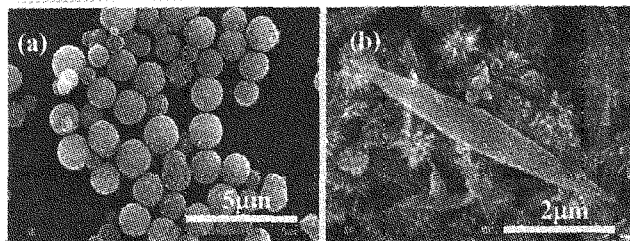


Fig.2 SEMs of (a) microspheres and (b) SAs, lozenge-shaped crystals prepared from PMDA and PPDA.

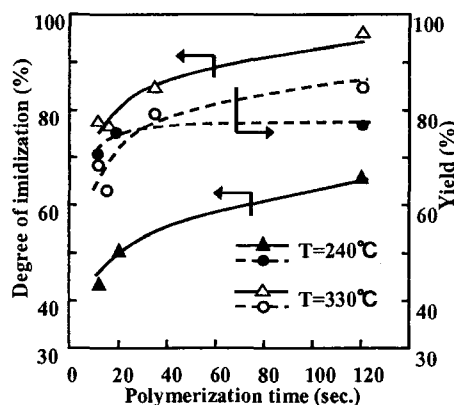


Fig. 3 Plots of degree of imidization of PI(PMDA/PPDA) and yield as a function of polymerization time.

Table 1 Results of polymerization^a

Run No.	Solv.	Conc. (%)	Time (hr)	Addition temp. ^b (°C)	Yield (%)	Morphology	10 wt% loss temperature ^c (°C)
1	LPF	1.00	6	280	80.0	Spherical (D=1.05, cv=34.2 ^d)	710
2	LPF	0.5	6	280	85.0	Spherical (D=0.55, cv=41.8)	737
3	LPF	0.25	6	280	80.4	SA ^e , Lozenge-shaped	727
4	LPF	0.15	18	280	84.3	SA, Lozenge-shaped	681
5	TS10	0.5	6	240	83.3	Spherical (D=0.83, cv=39.2)	685
6	TS10	0.5	6	280	85.0	SA, Lozenge-shaped	721
7	TS10	0.5	6	330	85.1	SA, Lozenge-shaped	721

^a Polymerizations were carried out at 330°C. ^b Temperature at which PPDA was added after PMDA is completely dissolved. ^c measured on TGA with a scanning rate of 20°C·min⁻¹ in nitrogen. ^d D is the average diameter (μm) and cv is the coefficient of variation (%) of the microspheres. ^e SA stands for the star-like aggregates of needle crystals.

を考え、重合初期のポリマーのイミド化率を 1500cm^{-1} (芳香族C=C伸縮振動)と 1380cm^{-1} (C-N伸縮振動)の赤外光吸収強度比から算出し、経時的に評価した(Fig.3)。相分離直後において、240℃の場合はポリマーのイミド化率は40%程度であるのに対して、330℃の場合は75%以上の値を示した。これは、240℃ではアミド酸部位を多く含んだオリゴマーが相分離してポリマーを形成していることに対して、330℃では脱水環化反応が進み、殆どアミド酸部位を含まないイミドオリゴマーが相分離していることを示している。したがって、*m,p*-位カテネーションや水素結合による結晶化能の低下が無く結晶化能が向上するため、結晶化が誘起されやすくなると推察した。これら生成物は、10%重量減少温度が681~737℃と非常に高く、高耐熱性材料としての利用が期待される。

菱形結晶の結晶構造

TEMにより菱形結晶の構造観察を行ったところ、紙面に対して水平方向に幾層か平らな結晶が積層した様子が確認された。得られた回折図形は、幾分アーク状のストリークは引いているが単結晶図形と類似した明確な回折点を示した(Fig.4)。報告されているPI(PMDA/PPDA)の斜方晶系の格子定数³⁾により指数付けを行った結果、子午線方向がc軸と一致し、分子鎖が結晶長軸方向に規則正しく配向している構造であることがわかった。さらに、結晶を高倍率で観察したところ、格子像が確認された。格子縞の間隔は11.8Åで繊維周期(c=12.44)とほぼ対応しており、この結果からも分子鎖が長軸に配向していることが裏付けられる。(110)と(200)の回折を用いて暗視野像を観察した結果、微結晶からなる多結晶体であることがわかった。

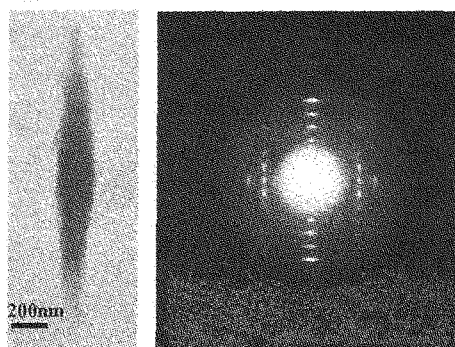


Fig.4 TEM and electron diffraction pattern of a PI(PMDA/PPDA) lozenge-shaped crystal.

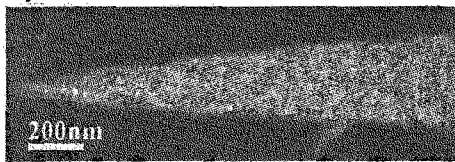


Fig.5 Dark-field image of a PI(PMDA/PPDA) lozenge-shaped crystal.

PI(PMDA/DPE), PI(BPDA/PPDA)の高次構造制御

他のポリイミド類についてPI(PMDA/PPDA)の知見を基に濃度、溶媒、重合温度について検討を行った。結果をTable 2に示す。得られた種々の生成物はIR測定により、全てポリイミドを形成していることが確認できた。濃度3.0%の場合にはPI(PMDA/DPE)とPI(BPDA/PPDA)のいずれにおいても球状微粒子が生成した(Fig.6a, 6c)。また、0.5%の場

Table 2 Results of polymerization^a

Polymer code	Solv.	Conc. (%)	T (°C)	Yield (%)	Morphology	Average diameter ^b (μm)	T ₁₀ ^c (°C)
PI(PMDA/DPE)	TS10	3.0	280	99.9	spherical, SP ^d	0.56	648
	TS10	1.0	280	92.0	SP, lath-like	1.24	650
	TS10	0.5	280	73.0	SP, lath-like	1.32	645
	TS10	0.25	280	32.0	SP, plate-like, lath-like	1.99	634
	TS10	0.5	240	81.3	SP, spherical, plate-like	0.79	651
	LPF	1.0	280	98.7	spherical, plate-like	0.63	659
PI(BPDA/PPDA)	TS10	3.0	280	88.5	spherical, SP	0.97	678
	TS10	0.5	280	69.2	SP, spherical	0.83	619
	TS10	0.5	240	85.7	spherical	0.60	627
	TS10	0.5	330	42.0	SP	1.46	677
	DPS	1.0	280	97.9	plate-like	—	663
PI(BTDA/PPDA)	TS10	0.5	280	89.5	SP, spherical	0.69	670
PI(ODPA/PPDA)	TS10	0.5	280	42.1	SP	1.43	633
PI(BPDA/DPE)	TS10	0.5	280	97.8	spherical, plate-like	0.23	641

^a Polymerizations were carried out for 6 hours. ^b Diameter of spherical products and SP. ^c Measured on TGA at the rate of $20^\circ\text{C min}^{-1}$ in nitrogen. ^d Spheres comprised of plate-like crystals.

合には表面から板状結晶が突出した異形の微粒子(SP状粒子)が生成し、PI(PMDA/DPE)においては鈹屑状の結晶も生成した(Fig.6b, 6d)。濃度を下げることにより、分子量の高いオリゴマーが相分離するため、液-液相分離から結晶化に相分離挙動が変わり、SP状粒子や鈹屑状の結晶が生成したと考えられる。また、重合温度によっても形態が異なり、280℃ではSP状粒子と鈹屑状結晶が、240℃では球状微粒子が生成した。高温にすることで脱水環化反応が起こり、イミドオリゴマーが相分離するために、結晶化を経由してSP状粒子や鈹屑状結晶が生成したと推察される。溶媒をLPFにするとオリゴマーとの相溶性が下がり球状微粒子が生成しやすくなった。重合濃度、添加温度ならびに重合溶媒が高次構造に及ぼす影響は、PI(PMDA/PPDA)の場合と同じ傾向が認められた。その他のポリイミドについても、PI(BTDA/PPDA)では高結晶性微粒子(Fig.6e)、PI(BPDA/DPE)ではサブミクロンオーダーの球状微粒子(Fig.6f)が得られ、多種多様なポリイミドにおいて広範な高次構造制御の可能性が示唆された。生成物についてX線回折を行った結果、PI(BPDA/DPE)を除いてはいずれも高い結晶性を示した(Fig.7)。また、10%重量減少温度は619~678℃と高くPI(PMDA/PPDA)と同様に高耐熱性材料としての利用が期待される。

【結論】 重合過程におけるオリゴマー相分離を利用することで、ポリイミドの結晶や球状微粒子を調製することができた。濃度、溶媒ならびに温度などの諸条件を変化させることで、形態だけでなくサイズも制御することができ、新しい材料構築の有用な手段である。得られたポリイミドはいずれも高い結晶性を有し、熱特性に優れた材料であった。

【参考文献】 1) Y. Yamashita, K. Kimura, *Polymer Materials Encyclopedia*, CRS Press, 8707(1996) 2) K. Kimura, H. Inoue, S. Kohama, Y. Yamashita, Y. Sakaguchi, *Macromolecules*, **36** 7721-7729(2003) 3) K. Tashiro, M. Kobayashi, *SEN-I GAKKAISHI*, **43**, 78 (1986)

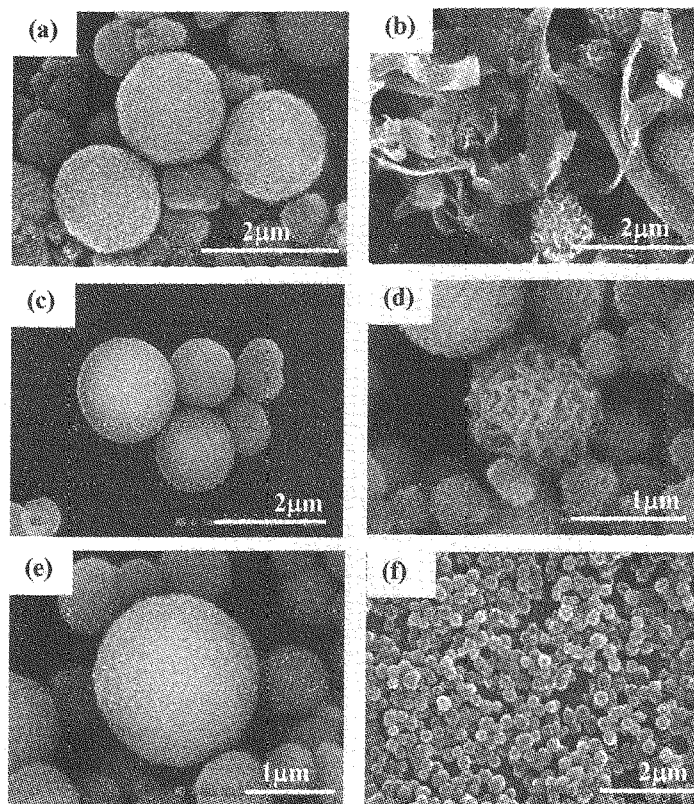


Fig.6 SEMs of (a) lath-like crystals and (b) microspheres of PI(PMDA/DPE), (c) SP and (d) microspheres of PI(BPDA/PPDA), and microspheres of (e) PI(BTDA/PPDA) and (f) PI(BPDA/DPE)

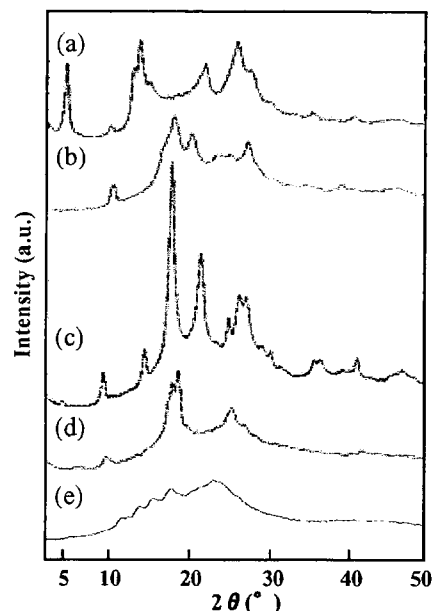


Fig.7 X-ray powder pattern of (a) PI(PMDA/DPE), (b) PI(BPDA/PPDA), (c) PI(BTDA/PPDA), (d) PI(OPDA/PPDA) and (e) PI(BPDA/DPE).