

# 重合相変化を利用したカプトン型ポリイミド結晶の調製

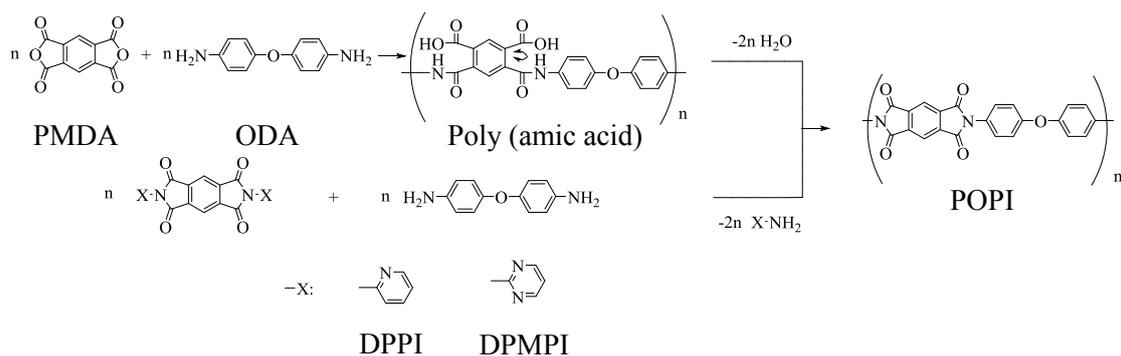
(岡山大院・環境) ○野崎杏奈・山崎慎一・木村邦生

## 【要旨】

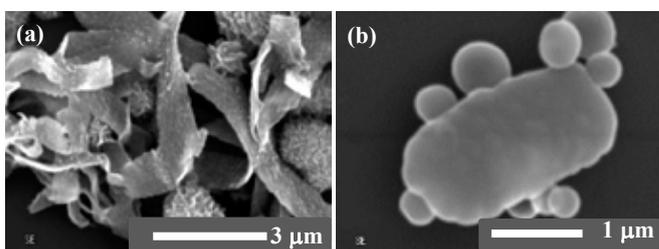
重合相変化を利用してポリ(4,4'-オキシジフェニレンピロメリットイミド)の調製を行った。N,N'-ジ(2-ピリジル)ピロメリットイミドまたはN,N'-ジ(2-ピリミジル)ピロメリットイミドと4,4'-オキシジアニリンとのイミド交換重合をベンジルトルエン中、濃度0.25-1.0%、温度240-350°Cで6時間行った。アミド酸形成を経由しないイミド交換反応を用いることで、重合初期から結晶化を誘起することができ、脱離基の種類や重合条件によって、リボン状結晶、鈹屑状結晶や板状結晶など様々な形態の結晶を調製することができた。

## 1. 緒言

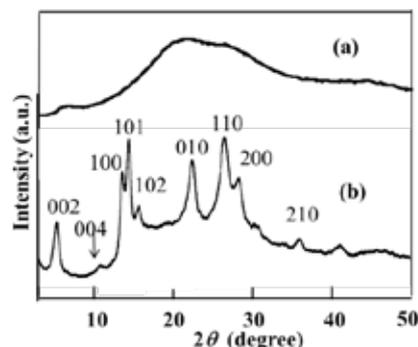
芳香族ポリイミドは、耐熱性や機械的特性、電気絶縁性、耐薬品性などの優れた特性を有する高性能高分子である。しかしながら、芳香族ポリイミドは剛直な構造を持つために不溶不融であり、合目的な分子鎖配向や高次構造制御が困難である。一般的に、芳香族ポリイミドの可溶前駆体であるポリアミド酸を経由する合成法が用いられている。ポリ(4,4'-オキシジフェニレンピロメリットイミド) (POPI)はKapton<sup>®</sup>として知られており、プリント基板や耐熱フィルムなどに利用されている<sup>[1]</sup>。分子鎖が有する潜在的性能を引き出し得る分子鎖配向と高次構造の制御が可能となれば、更なる高性能や高機能性を有する材料として、その利用が期待できる。当研究室では、重合と同時に高次構造制御を行う重合相変化を用いた芳香族高分子材料の調製を行っている。重合相変化では、重合過程で相分離を誘起させるために、モノマーに対しては良溶媒、ポリマーに対しては貧溶媒となる溶媒中で重合を行うことが重要となる。重合の進行に伴い、均一溶液中に低分子量のオリゴマーが生成する。重合反応がさらに進行し、液相中で生成したオリゴマーが過飽和状態に達すると相分離が起こる。結晶化を経由した場合、オリゴマーの結晶が生成し、その後溶液からのオリゴマーの供給により結晶が成長し、オリゴマー結晶内での後重合により晶癖の明確な高分子結晶が得られる。また、二液相分離を経由した場合、オリゴマーの濃厚相液滴が生成し、液滴内での重合と表面の固化により、球状微粒子が得られる。これまでに、ピロメリット酸二無水物 (PMDA)と4,4'-オキシジアニリン (ODA)の重合において、POPIの鈹屑状結晶や板状結晶の球状凝集体 (SP) (Fig. 1 (a))が調製できることを見出した<sup>[2]</sup>。得られたPOPI結晶は高い結晶性を有していた (Fig. 2 (b))。しかし、重合初期では、イミド結合の前駆構造であるアミド酸構造を含んだイミド-アミド酸オリゴマーが析出してしまい、二液相分離が誘起されるために、非晶の球状微粒子 (Fig. 1 (b), Fig. 2 (a))が生成してしまう。重合中期以降は完全に環化したイミドオリゴマーのみが析出するようになり、鈹屑状結晶やSPが得られた。重合初期で球状微粒子が生成してしまったために、POPIの結晶形態が不均一となり、SPのような形態が発現したと考えられる。オリゴマーの構造不均一性がPOPI析出物の形態に影響を与えることから、重合初期で析出するオリゴマーの構造をイミドオリゴマーのみにすることで、POPI結晶の形態としてSPが生成しなくなると考えられる。そこで、本研究では析出するオリゴマーの構造均一性を向上させるために、アミド酸形成を経由しないイミド交換反応<sup>[3]</sup>を用いたPOPIの高次構造形成を検討した (Scheme 1)。



**Scheme 1** Preparation of POPI via two different reactions



**Fig. 1** Morphology of POPI precipitates prepared from PMDA and ODA for (a) 6 h and (b) 10 s



**Fig. 2** WAXS intensity profiles of POPI precipitates prepared from PMDA and ODA for (a) 10 s and (b) 6 h

## 2.実験

所定濃度となるように重合管に *N,N'*-ジ(2-ピリジル)ピロメリットイミド (DPPI) または *N,N'*-ジ(2-ピリミジル)ピロメリットイミド (DPMPi) とジベンジルトルエン混合物 (Barrel Therm 400、松村石油(株)) を仕込み、窒素雰囲気下で重合温度まで昇温した。モノマーが溶解した後、この溶液に等モル量の ODA を添加し、溶液を攪拌した。ODA が溶解した後、攪拌を停止して静置下で所定時間重合した。得られた析出物は放冷時に析出表面にオリゴマーが付着することを避けるために熱時吸引濾過により回収し、*n*-ヘキサンとアセトンにより洗浄した。

## 3.結果と考察

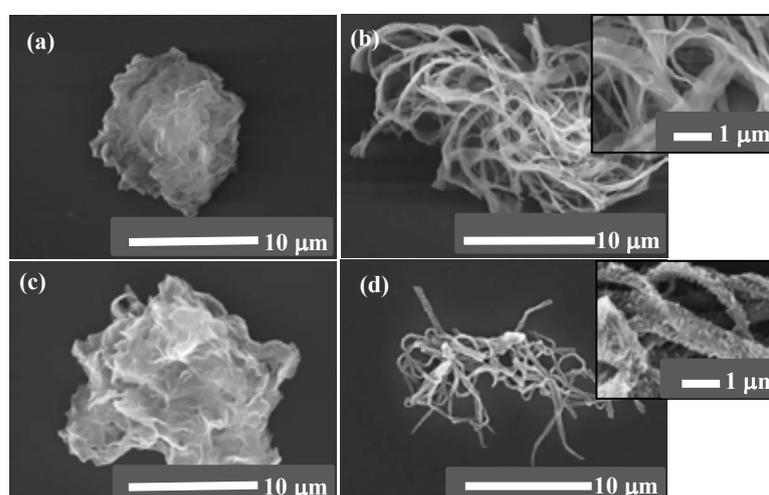
重合結果を Table 1 に示す。モノマーとして DPPI を用いた重合では収率 39-95%、DPMPi を用いた重合では収率 47-72% で析出物が得られた。析出物の IR 測定より、イミド結合由来の C=O 伸縮が 1772 と 1719 $\text{cm}^{-1}$ 、C-N 伸縮が 1377 $\text{cm}^{-1}$  に見られた。また、末端基由来の吸収ピ

**Table 1** Results of polymerization <sup>a</sup>

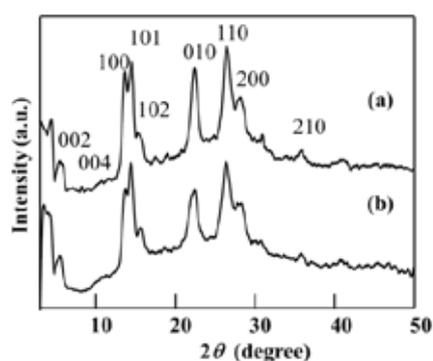
Run no.	Monomer	Conc. (%)	Temp. (°C)	Yield (%)	Morphology	$M_w$ (-)
1		1.0	280	95	Plate	6200
2		0.5	280	82	Ribbon, Plate	3700
3		0.25	280	80	Plate, Ribbon	6000
4	DPPI	0.5	240	88	Plate	3700
5		0.5	330	72	Plate	15000
6		0.25	330	39	Plate	9000
7		0.5	350	48	Ribbon, Plate	15000
8		0.5	280	72	Plate	7700
9		0.25	280	47	Plate	5200
10	DPMPi	0.5	330	64	Lath-like, Plate	13000
11		0.25	330	50	Lath-like, Plate	13000
12		0.5	350	72	Lath-like, Plate	14000

<sup>a</sup> Polymerizations were carried out for 6 h in DBT.

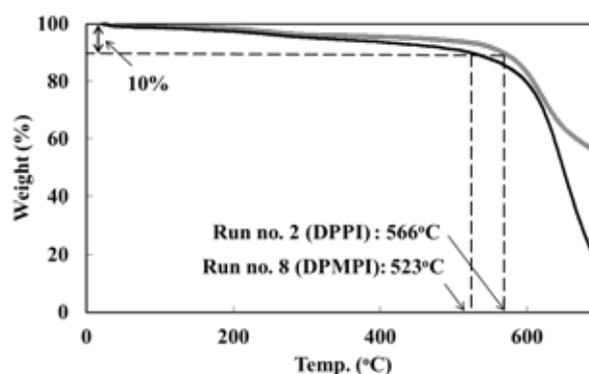
ークがほとんど見られないことから、高分子量のPOPIが生成したことを確認した。POPI結晶の形態観察より、イミド交換反応を用いた重合では、PMDAを用いた重合で見られた球状微粒子やSPは見られなかった。DPPIを用いた重合では、表面の滑らかなりボン状結晶と板状結晶が得られ、DPMPIを用いた重合では、表面の粗い鉋屑状結晶と板状結晶が得られた (Fig. 3)。イミド交換反応において脱離する分子の違いによって、異なる形態が得られた。脱離する分子による形態の違いにはオリゴマーの末端基の反応性やDBTとの相溶性が影響したと考えられる。WAXS測定より、得られたPOPIはモノマーの種類によらず高い結晶性を有していた (Fig. 4)。粘度測定により得られたPOPIの重量平均分子量 ( $M_w$ )を算出したところ、 $M_w=3700-15000$ であり、高分子量であることが分かった。窒素雰囲気中でTGA測定を行い、窒素中での10%重量減少温度を調べたところ、DPPIを用いた重合で得られたPOPIは566°C、DPMPIを用いた重合で得られたPOPIは523°Cであり、優れた耐熱性を有していた (Fig. 5)。



**Fig. 3** Morphology of POPI prepared in (a) Run no. 5, (b) Run no. 7, (c) Run no. 8 and (d) Run no. 10

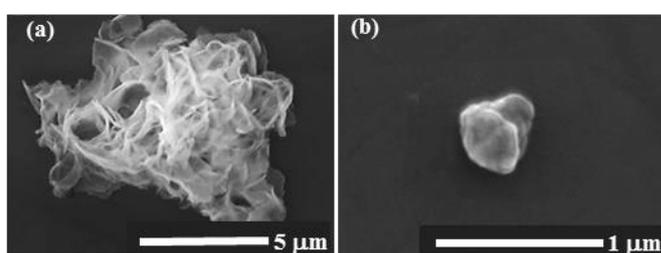


**Fig. 4** WAXS intensity profiles of POPI prepared in (a) Run no. 7 and (b) Run no. 12

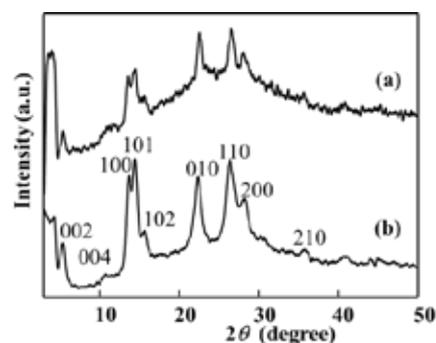


**Fig. 5** TGA of POPI prepared in Run no. 2 and Run no. 8 in nitrogen

次に、DPPI を用いてリボン状結晶の得られた濃度 0.5%、重合温度 280°C の条件で重合過程における析出物の形態と結晶性の変化を調べた。重合初期に生成する結晶の形態観察を行ったところ、晶癖の明確な板状結晶が見られ、その後、重合の進行に伴ってリボン状結晶へと成長することが分かった (Fig. 6)。重合初期に生成した板状結晶の WAXS 測定を行ったところ、結晶に由来する回折ピークが見られ、重合初期の析出物は結晶性を有していることが分かった (Fig. 7)。イミド交換反応では、重合初期で得られた析出物が結晶性を有しており、このことは重合初期から結晶化が誘起されたことを示唆している。よって、PMDA を用いた重合で得られた二液相分離を経由した球状微粒子に由来する形態は見られなくなったと理解できた。



**Fig. 6** Morphology of POPI precipitates prepared from DPPI and ODA for (a) 6 h and (b) 7 min



**Fig. 7** WAXS intensity profiles of POPI precipitates prepared for (a) 7 min and (b) 6 h

#### 4. 結論

- ・イミド交換反応を用いることで、重合初期から結晶化を経由し、PMDA を用いた重合で得られた二液相分離を経由したと思われる形態は見られなくなった。
- ・イミド交換反応における脱離基の種類や重合条件によって、表面の滑らかなリボン状結晶、表面の粗い鉋屑状結晶や板状結晶を調製できた。

#### 5. 参考文献

- [1] K. L. Mittal, *Polyimides and Other High-temperature Polymers : Synthesis, Characterization, and Applications*, vol. 5. VSP (2009) [2] K. Wakabayashi, S. Kohama, S. Yamazaki, K. Kimura, *Polymer*, **48**, 458-466 (2007) [3] T. Takekoshi, *U. S.*, 3847870 A (1974) [4] M. L. Wallach, *J. Polym. Sci. A2*, **7**, 1995-2004 (1969)

---

### Preparation of Kapton-type polyimide Crystals by Phase Separation during Polymerization

Anna Nozaki, Shinichi Yamazaki and Kunio Kimura

(Graduate School of Environmental and Life Science, Okayama University, Japan)

Tel&Fax: +81-086-251-8902, E-mail: [polykim@cc.okayama-u.ac.jp](mailto:polykim@cc.okayama-u.ac.jp)