

非対称ジアミン:2,2'-Bis(4-aminophenoxy)biphenyl(2,2'-BAPB)をベースとした新規熱融着性ポリイミド共重合体の合成と性質

(日大院) ○児玉隆之介,青柳隆夫,澤口孝志 ・(カネカ)宮内雅彦
(宇宙機構航空部門) 石田雄一, (宇宙機構航空部門/カネカ)横田力男

<要旨>

次期ソーラーセイルの膜材・接着剤フィルム等への適用を目的とし、(1)200~220°C の Tg を有し(2)高靱性($\epsilon_b=30\%$)で(3)低沸点溶媒 THF(b.p=69°C)に溶解可能な新規 PI 作製を目指した。酸無水物に a-ODPA、ジアミンに特異的な屈曲構造を有しており、高溶解性を発現する 2,2'-BAPB、および直線的な構造で、高靱性を発現する 1,3,4-APB を共重合させ、様々な共重合組成の PI を合成した。その際、*m*-クレゾール溶媒溶液熱イミド化法を適用した PI フィルムは、従来の熱イミド化を用いたものと比較して、分子量が飛躍的に向上し、ある組成で破断伸びが向上した。しかし、現状、低沸点溶媒に対する高溶解性は得られておらず、課題が残っている。

<緒言>

近年、我々は酸無水物に非対称構造の 2,3,3',4'-oxydiphthalic dianhydride (a-ODPA) と 4,4'-oxydianiline (4,4'-ODA)を用いた耐宇宙環境性と熱融着性を併せ持つポリイミド (PI) ISAS-TPI(Fig.1)を開発し、世界初のソーラー電力セイル IKAROS のセイル膜材として使用した¹⁾。しかし

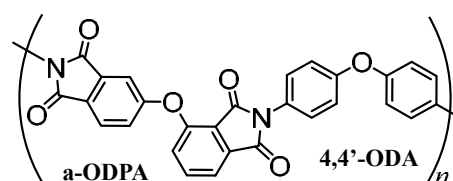


Figure 1. Chemical Structure of ISAS-TPI

膜面搭載デバイスの融着の観点から、Tg を 220°C 付近まで下げれば、デバイスの損傷を防ぐことが可能で、また、低沸点有機溶媒への溶解性を付与することで、低温乾燥による成形加工が可能となり、より容易にセイル製造・成形ができると考えられる。これまで我々は、酸無水物に a-ODPA、ジアミンに極度に屈曲した 2,2'-Bis(4-aminophenoxy)biphenyl (2,2'-BAPB)(Fig2)を用いた PI(a-ODPA/2,2'-BAPB)は 220°C の Tg を有し、かつ低沸点溶媒(THF 等)へフィルム化が可能なほどの高い溶解性 (15wt%以上)を示すことを見出した²⁾。しかし、この PI は機械的特性が不十分であった($\epsilon_b<5\%$)。そこで、この改善を目的に a-ODPA/2,2'-BAPB をベースに高靱性が期待できる種々のジアミンを共重合させ、PI を作製、物性評価を行った。

<実験>

m-クレゾール溶液熱イミド化による PI 共重合体の合成

ポリアミド酸(PAA)は、溶媒に *m*-クレゾールを使用し、Figure1 に示すモノマーを用いて 20wt%以上の高濃度でランダムに合成した。得られた PAA 溶液は 180°C/5h の条件で溶液熱イミド化した後、*m*-クレゾールで 2wt%以下まで希釈した。その後、エタノール中に再沈殿させ、吸引濾過し PI 粉末を得た。この粉末を真空乾燥させた後、DMAc に再溶解させガラス基盤上に流延塗布し 150°C/0.5 h (空气中)、200°C/0.5 h、250°C/0.5 h (真空中)にて段階的に熱処理した。このフィルムの物性評価は、Tg を DSC、破断伸びを引張り試験、PI の分子量を GPC を用いて測定した、さらに THF、DMAc に対する溶解性評価を実施した。

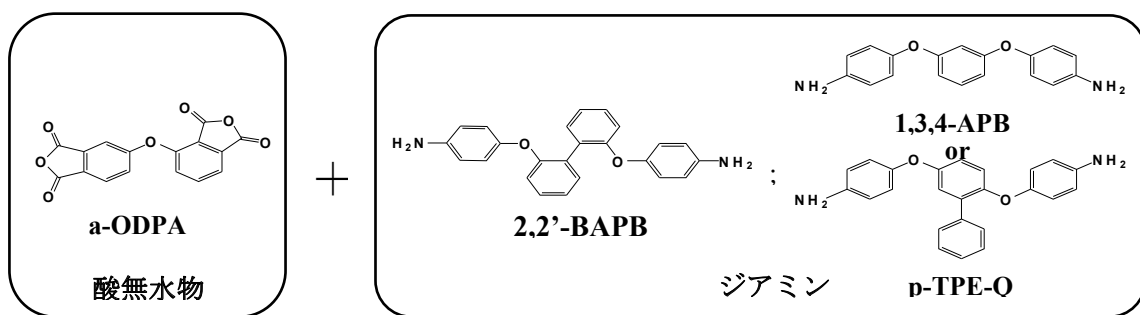
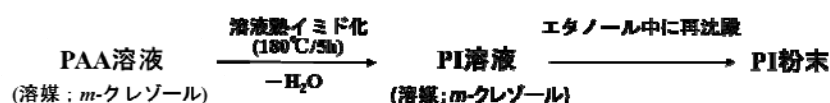
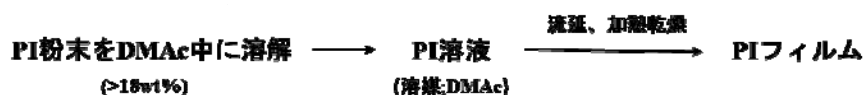


Figure2. Structure of dianhydride and diamines

- *m*-クレゾール溶液熱イミド化によるPI粉末作製



- PI粉末のフィルム化



Scheme1. Synthetic route of PI derived from solution imidization in *m*-cresol

<結果・考察>

m-クレゾール溶液熱イミド化による共重合PIの物性

作製したPIフィルムの物理的、機械的性質を Table 1 に示す。

Table 1. Mechanical properties and solubility of PIs

Dianhydride	Diamine	MP (×10 ⁴)	Tg (°C)	ε _b (%)		Solubility	
		GPC	DMA	ave.	max.	DMAc	THF
a-ODPA	2,2'-BAPB;1,3,4-APB						
	10 : 0	5.7	220	4.0	4.2	◎	◎
	5 : 5	13.0	221	5.2	11.6	◎	△
	4 : 6	15.8	216	5.5	7.2	◎	△
	3 : 7	13.5	218	42.5	87.1	◎	△
	2 : 8	17.0	223	79.1	166.6	◎	△

この結果、分子量はいずれの共重合組成でも高い値を示した(従来の熱イミド化法ではMP=約2万)。これは、疎水性でPI可溶の*m*-クレゾール(b.p=203°C)を溶媒としたことで、合成時に発生する水分を系外に除去し、加水分解を抑制することができたからであると考えられる。また、Tgはいずれの共重合組成でも目標の220°C付近であった。破断伸びは2,2'-BAPBが40%以上となると著しく低い値を示した。ランダム共重合フィルムでは、高破断伸びを得るためには2,2'-BAPBの混合比は30%が限度だと示唆された。このことから、2,2'-BAPB共重合フィルムが高靱性を発現するためには、分子鎖が高分子量体であり、ある程度の直線性をもつ必要があると考えられる。溶解性は1,3,4-APBの割合が増加するに

ともない低下し、いずれの共重合組成でも THF 高溶解性を得ることは出来なかった。この方法では目標を満たしたフィルムを得ることが出来なかったため、下記のように再度重合法の検討を行った

a-ODPA/2,2'-BAPB;1,3,4-APB(5:5)交互性共重合フィルムの物性

破断伸びと、溶解性の向上を目指して PI(a-ODPA/2,2'-BAPB;1,3,4-APB(5:5))において二種類のジアミンが酸無水物を挟んで交互に配列されるような交互性共重合 PI フィルムの作製を試みた。この意図は、破断伸びの観点からは、2,2'-BAPB は Figure3 の折りたたみ構造がエネルギー的に最も安定であり、これが酸無水物を挟んで連続することでフィルムの分子鎖が著しく屈曲し破断伸びが低下すると考えたためである。そのため、2,2'-BAPB が酸無水物を挟んで連続しないようにシークエンスの制御を試みた。フィルムの作製は、まず初めに 1,3,4-APB の両末端に a-ODPA が結合するように 2:1 で重合し溶液熱イミド化を行い、末端酸無水物の n=1 イミドオリゴマー溶液を作製した。その後溶液中のイミドオリゴマーを 2,2'-BAPB を加え結合させ再度溶液熱イミド化することで PI 溶液を得た。以降は前述の *m*-クレゾール溶液熱イミド化と同様にして PI フィルム化した。

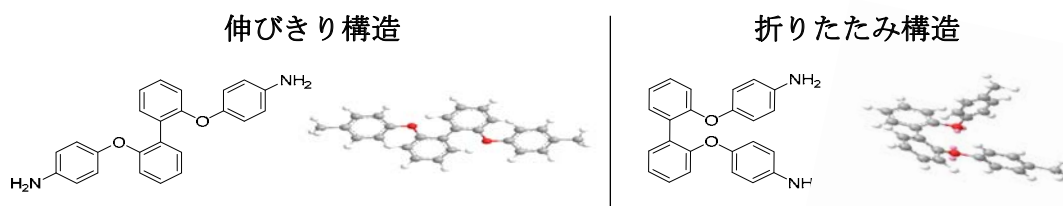


Figure3. 3D Structure of 2,2'-BAPB

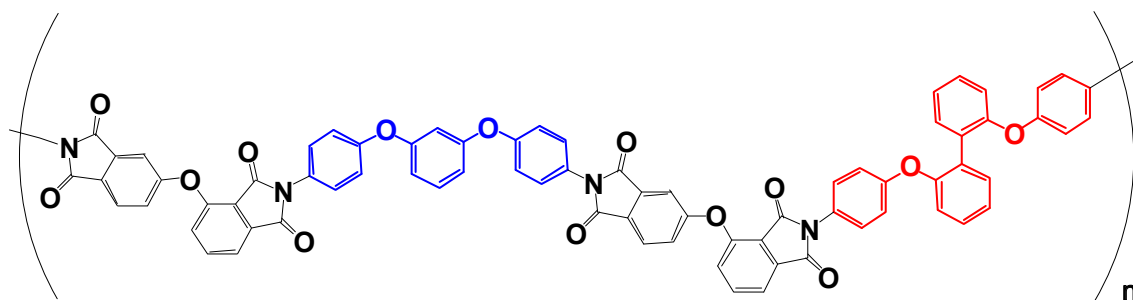


Figure4. Structure of alternating copolyimide a-ODPA/2,2'-BAPB/1,3,4-APB(5:5)

Table 2. Mechanical properties and solubility of PI(a-ODPA/2,2'-BAPB;1,3,4-APB(5:5))

Dianhydride	Diamine	MP ($\times 10^4$)	ϵ_b (%)		Solubility	
	2,2'-BAPB;1,3,4-APB		ave.	max.	DMAc	THF
a-ODPA	5 : 5(Random)	13.0	5.2	11.6	◎	△
	5 : 5(Alternating)	10.3	7.0	7.8	◎	△

交互性共重合体 5:5 フィルムでも高靱性、高溶解性を得ることは難しいことが分かった。交互性共重合体であろうと 2,2'-BAPB 混合比が 50%であると極端に直線性が低下し、破断伸びが低下。また、平面構造をもつ 1,3,4-APB 混合比が 50%であると局所的な秩序構造の形成が促進され溶解性が低下すると示唆された。また、この方法ではシーケンス制御が不十分であり、正しく交互共重合化されていない可能性があり、このことも要因の一つと考えられる(現状では合成後フィルムの交互性を検討する手段が乏しい)。

以上より a-ODPA/2,2'-BAPB;1,3,4-APB 系の共重合では、目標の達成が困難であることが分かった。

ジアミン p-TPE-Q を用いた検討

前項で a-ODPA/2,2'-BAPB;1,3,4-APB 系の共重合では、目標の達成が困難であることが分かったため、1,3,4-APB に替わる新たなジアミンを導入し新たな系による検討を行った。Tg を 220°C 付近に示し、高靱性を発現し($\epsilon_b = \max 61.5\%$)、さらに嵩高い構造をもつ p-TPE-Q (Figure1)を導入し 2,2'-BAPB;1,3,4-APB の系で高破断伸びを示した、2,2'-BAPB 混合比 30% でフィルムを作製した。その際高分子量体を得るために、*m*-クレゾール溶液熱イミド化を適用し、最終熱処理温度 250 °C から 200°C に変更し、秩序構造形成の抑制を試みた。結果を Table 3 に示す。

Table 3. Mechanical properties and solubility of PI(a-ODPA/2,2'-BAPB;p-TPE-Q)

Dianhydride	Diamine 2,2'-BAPB;p-TPE-Q	MP ($\times 10^4$)	Tg (°C)	ϵ_b (%)		Solubility	
		GPC	DMA	ave.	max.	DMAc	THF
a-ODPA	10 : 0	5.7	220	4.0	4.2	⊙	⊙
	3 : 7 ¹⁾	7.3	220	10.4	18.6	⊙	△
	0 : 10	10.3	229	23.5	63.5	⊙	△

1)最終熱処理温度 200°C

こちらに PI(a-ODPA/2,2'-BAPB;p-TPE-q)3:7 の物性を示す。その結果、220°C 付近に Tg を示す、高分子量のフィルムを得ることができたが、破断伸びは低く、同じイミド化法で作製した a-ODPA/2,2'-BAPB; 1,3,4-APB (3:7)の値と比較して向上は見られなかった。これは a-ODPA/p-TPE-Q のホモポリマーが a-ODPA/ 1,3,4-APB に比べて破断伸びが低いことや、ジアミンの直線性が低いことが原因であると考えられる。THF に対する溶解性はジアミンに、1,3,4-APB より嵩高い構造の p-TPE-Q を用いて共重合を行ったが溶解性の向上は見られなかった。直線的な構造を持つジアミンに、ペンダントフェニル基を導入したが、部分的な秩序構造の形成を抑制することはできず、ジアミン側 2,2'-BAPB; p-TPE-Q の共重合でも、目標を達成することは困難であると示唆された。

<参考文献>

- 1) 横田力男, *ポリイミド・芳香族高分子最近の進歩* 2011 年, 2011, 5-12
- 2) 安藤あゆみ他, *ポリイミド・芳香族高分子最近の進歩* 2013 年, 2013, 79-82