

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	溶融成形可能な芳香族ポリイミドに関する研究
Title(English)	
著者(和文)	玉井正司
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第3383号, 授与年月日:2000年1月31日, 学位の種別:論文博士, 審査員:柿本 雅明
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第3383号, Conferred date:2000/1/31, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

溶融成形可能な芳香族ポリイミド
に関する研究

玉井正司

目 次

	頁
第 1 章 緒 論	4
1-1 本研究の背景	8
1-2 ポリイミドの成形加工性	22
1-3 本研究の目的と概要	25
引用文献 (第 1 章)	49
第 2 章 溶融成形可能なポリイミドの合成	
2-1 緒 言	54
2-2 実験と評価	
2-2-1 出発原料	58
2-2-2 評価方法	59
2-2-3 ジアミンモノマーの合成	64
2-2-4 ポリイミドの重合	80
2-3 結果と考察	82
2-4 総括	105
引用文献 (第 2 章)	106
第 3 章 4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル を一成分とするコポリイミドの特性評価	
3-1 緒 言	107
3-2 実験と評価	
3-2-1 出発原料	109
3-2-2 評価方法	109
3-2-3 ポリイミドおよびコポリイミドの重合	112
3-3 結果と考察	115

3 - 4 総括	127
引用文献 (第 3 章)	127
第 4 章 ポリイミドの熱酸化安定性の評価	
4 - 1 緒言	129
4 - 2 実験と評価	
4 - 2 - 1 出発原料	131
4 - 2 - 2 評価方法	131
4 - 2 - 3 ジアミンモノマーの合成	132
4 - 2 - 4 ポリイミドの重合	134
4 - 3 結果と考察	138
4 - 4 総括	156
引用文献 (第 4 章)	156
第 5 章 溶融成形可能でかつ溶剤溶解性ポリイミドの合成	
5 - 1 緒言	158
5 - 2 実験と評価	
5 - 2 - 1 出発原料	160
5 - 2 - 2 評価方法	160
5 - 2 - 3 ジアミンモノマーの合成	161
5 - 2 - 4 ポリイミドの重合	165
5 - 3 結果と考察	168
5 - 4 総括	181
引用文献 (第 5 章)	181
第 6 章 芳香族サーモトロピック液晶性ポリマーの合成	
6 - 1 緒言	183
6 - 2 実験と評価	

6-2-1	出発原料	184
6-2-2	評価方法	184
6-2-3	ジアミンモノマーの合成	185
6-2-4	ポリマーの重合	186
6-3	結果と考察	191
6-4	総括	209
引用文献（第6章）		209
第7章 結論		
7-1	本研究の総括	211
7-2	今後の展望	214
引用文献（第7章）		215
発表論文		216
口頭発表		217
謝辞		219

第1章 緒論

エレクトロニクス製品・各種産業機器・自動車・航空機などの分野で利用される高機能部品の開発には、エンジニアリングプラスチックの使用が不可欠である。厳密で過酷な使用環境のもとで、要求性能が高度化し精度も増して行く流れの中で、基礎材料としてのエンブラも、必然的に、より高性能な素材の開発が必要とされており、世界的にもポリケトン系や液晶ポリマーなどの高性能エンブラ、いわゆるスーパーエンブラの研究開発と実用化が加速されている。図1-1には、各種産業分野が必要としている材料特性がまとめてある。この図より、自動車産業分野においては燃費規制強化に伴う自動車の軽量化とエンジンの高効率化が必要とされ、また次世代航空機産業分野においても軽量化と耐熱性の向上が望まれ、O A・F A機器等の産業機器分野においても金属部品の樹脂化が必要とされ、さらには電気・電子部品産業分野においては部品の高集積化に伴う樹脂部品の高耐熱化と薄層化が望まれており、いずれの産業分野においても高耐熱性・軽量化が可能となる高耐熱性樹脂材料の開発が囑望されていることがわかる。図1-2には各産業分野が囑望する高耐熱性樹脂材料の常用温度がまとめてある。この図より、自動車産業分野においてはエンジン本体においても $150 \sim 300^{\circ}\text{C}$ の常用温度が、またエンジン周辺部位においては 150°C 以下の常温温度が必要とされていることがわかる。また航空機産業分野においては、2007年に就航が計画されている、東京—ロサンゼルス間を約7.3時間で結ぶマッハ2.4の次期超音速旅客機の機体表面においてもその常用温度は $150 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 程度であることがわかる。さらに産業機器分野において最も過激な使用環境が予測される無潤滑高摺動部位に

においてさえも常用温度は200～300℃のレベルであり、電気・電子部品産業分野においては常用では200℃以下の耐熱レベルが要求されていることがわかる。この様にいずれの産業分野においても有機材料に要求される常用耐熱温度は150℃～300℃の範囲であることがわかる。筆者はこの温度域の常用に耐えうる樹脂としてはポリイミド樹脂がもっとも適している材料であると考えた。

市場のニーズ

▲ 高耐熱樹脂材料への期待

自動車の燃費規制強化

▲ 軽量化とエンジンの高効率化

次世代航空機の開発

▲ 軽量化と耐熱向上

OA・FA機器の高性能化

▲ 金属部品の樹脂化

電子部品の高集積化

▲ 樹脂部品の高耐熱化と薄層化

Fig.1-1 各種産業分野が必要とする材料特性

要求される耐熱度

● 自動車	エンジン周辺	常用	150℃以下
	エンジン本体	〃	150~300℃
● 航空機	(亜音速; M0.8) 機体	〃	150℃以下
	エンジン	〃	200~1000℃
	(超音速; M2.4) 機体	〃	150~250℃
	エンジン	〃	500~2000℃
	(超音速; M8) 機体	〃	600~1800℃
	エンジン	〃	900~3000℃
● 産業機器	無潤滑高PV摺動部分	〃	200~300℃
● 電気・電子部品		〃	200℃以下
		短期	400℃以下

Fig.1-2 高耐熱性樹脂の常用温度

1-1 本研究の背景

ポリイミド樹脂^{1)~5)}は各種スーパーエンブラの中でも最も優れた耐熱性、機械強度、電気的特性、耐環境特性・難燃性を有しており、民生機器から産業機器、さらには原子力関連、航空宇宙領域に至る広範な分野において、精密成形品・フィルム・薄膜コーティング・ワニス・繊維・プリプレグなどの多様な製品形態で実用化が進められている。ポリイミド樹脂のような耐熱性高分子を実用化するには、フィルム、シート、マグネットワイアー、含浸ワニス、コンポジット、ラミネート、成形モールド品、接着剤、エラストマー等各種の形態に賦形しなければならず、それぞれの要求特性の多様化・加工性・コストなどが重要なファクターとなる。そのため、過去、幾多の耐熱性高分子の研究開発が試みられたが実用化されたものの数は非常に少ないのが現状である。唯一このポリイミド樹脂の実用化という分野で成功をおさめたと言えるのが E. I. DuPont 社であり、芳香族ポリイミド、KAPTON™、VESPEL™を市場に送り出している。この成功の要因は、世界に先駆けて研究開発に着手し独占的に特許を獲得し、先行的な工業化投資に注力したことにもあるが、マーケット面で電気、電子、宇宙航空など先端分野の用途に極めて明るく、ニーズを引き出すことにも熱意があり、これらをうまく開発に生かしたためではないかと考えられる。

この様にして1960年代初期に E. I. DuPont 社が市場に送り出したポリイミド樹脂は、芳香族系の鎖状型ポリイミド樹脂であった。ポリイミド樹脂には大別して鎖状型ポリイミドと熱硬化性を有する付加型ポリイミドの2種がある。一般に芳香族系の鎖状型ポリイミドは高いガラス転移温度 (T_g) を有する

ために加工プロセスに困難を極めることが多い。そのためガラス転移温度に代表される耐熱性を犠牲にすることなく加工性を改良する手法の一つとして熱硬化性を有する付加型ポリイミドの検討も進められてきた。付加型ポリイミドは付加反応硬化で揮発物を発生しないプロセス上の特徴を有しており、エポキシ樹脂・不飽和ポリエステル樹脂と同様に加工でき、しかも優れた耐熱性を有する樹脂である。付加反応基としてはマレイミド末端、ナディック末端、アセチレン末端、ベンゾシクロブテン末端等が知られているが、実用化されていると言えるのはマレイミド末端を有するビスマレイミドとその変性品だけである。ビスマレイミドは優れた加工性ととも耐熱性、機械特性にバランスがとれた樹脂であり、経済性の面からもコンポジット、接着剤などの分野で最もポピュラーに使用され各種の用途展開が図られている。また、ビスマレイミドの二重結合はラジカル重合やマイケル付加、ディールズアルダー反応などにより、広い範囲のモノマーと共重合化が可能であるためバラエティーに富んだ組み合わせにより実用化のための開発が盛んに行われている。しかしながら樹脂自身のタフネスさや可とう性、また熱酸化安定性の面からは鎖状型ポリイミドに劣っているというのが現状である。

一方、鎖状型ポリイミドの合成は古くから検討されており、初期の頃は脂肪族ジアミンとピロメリト酸エステルとの塩よりポリイミドを得る方法などが考案されてきた⁶⁾が実用化には至らなかった。芳香族ポリイミドの実用化においては図1-3に示す様に極性溶媒中で無水ピロメリト酸(PMDA)とジアミン化合物の重縮合でポリアミド酸を経てポリイミドを合成する2段階法の発明が発端であることは良く知られている⁷⁾。従来より知られる鎖状型の芳香族ポリイミドは、一般に不溶不融

のため芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物を室温で極性溶媒中で反応させ、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸を合成し使用する。可溶性のこの前駆体の段階でフィルムや塗膜の形態に形状付与した後、熱的または化学的に、または両者を併用して脱水環化（イミド化）しポリイミドを得る。この前駆体であるポリアミド酸形態での使用法については、ジメチルホルムアミド（DMF）、N，N－ジメチルアセトアミド（DMAc）、N－メチル－2－ピロリドン（NMP）等の極性溶媒の使用（低濃度、吸湿性、毒性）、ポリアミド酸の不安定さ（吸湿による加水分解、カルボキシル基と金属との反応によるゲル化）、イミド化反応（厚膜不能、収縮率大、反応の不完全さ）制御のむずかしさ等が用途の拡大が進むにつれて、成形加工上の問題点としてクローズアップされてきている。このような前駆体であるポリアミド酸の安定性向上を目的として図1－4に示す様なポリアミド酸アルキルエステル法⁸⁾、ポリアミド酸トリメチルシリルエステル法⁹⁾、ポリアミド酸アミド誘導体法¹⁰⁾などが研究されている。これらの方法で得られる前駆体は、ポリアミド酸に比べて確かに溶液安定性に優れているが、実用的には製造工程が増え、製造コストが高くなる問題があり、実用性という点では広く採用されるに至っていない。この中でポリアミド酸アルキルエステル法は、溶液の粘度がポリアミド酸に比べて低く、溶液の濃度を上げられる利点から、一部で採用されたり、感光性基をエステル基に導入して感光性ポリイミドの前駆体調製法として採用されている。

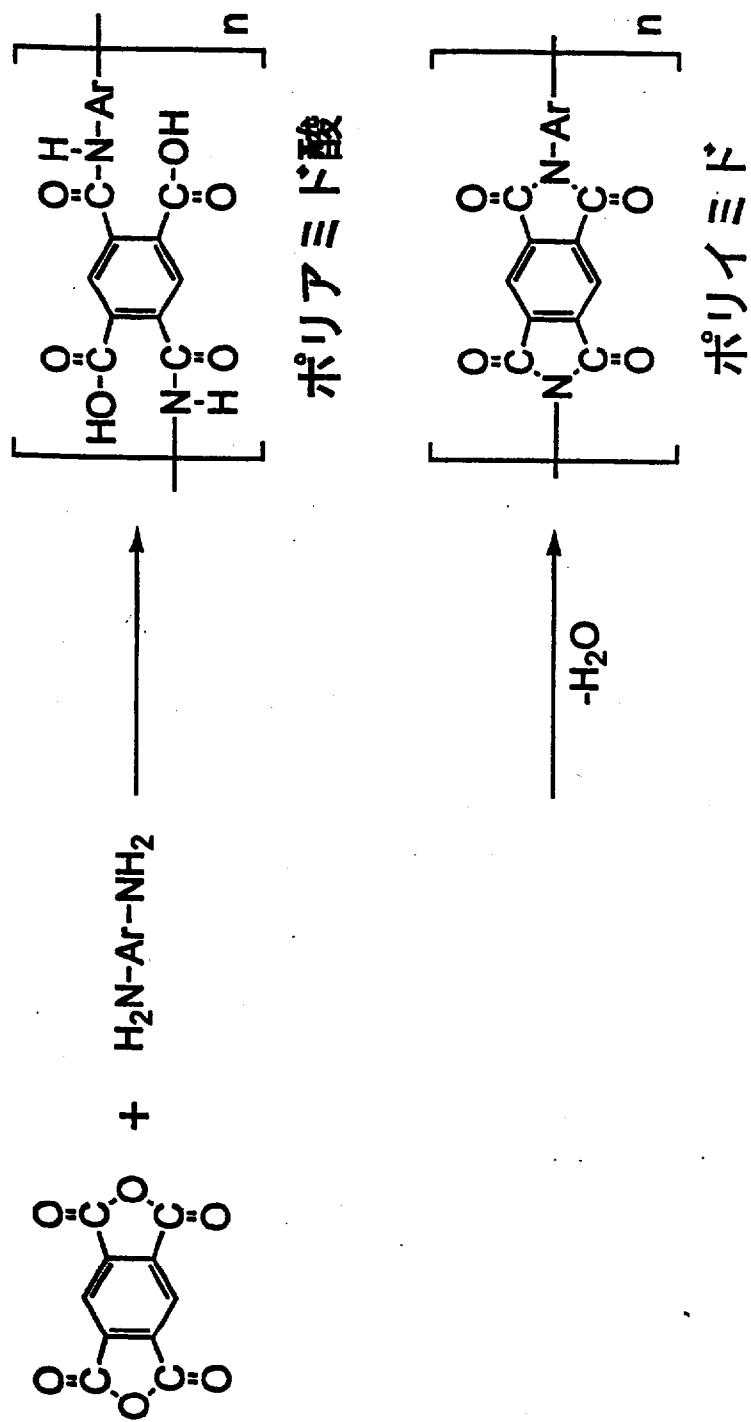


Fig.1-3 2段階法ポリイミド重合

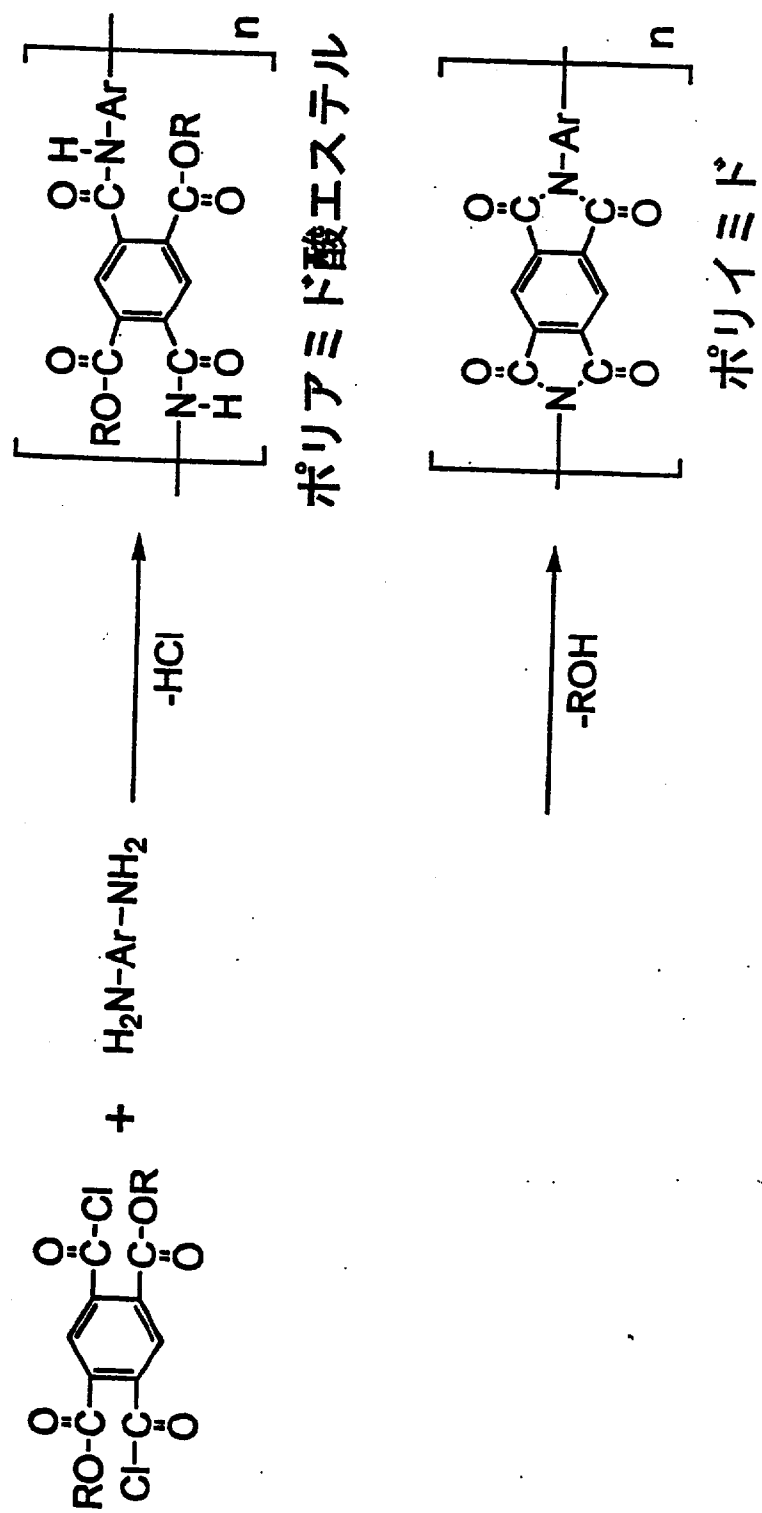


Fig.1-4 ポリアミド酸アルキルエステル法

芳香族ポリイミドは、一般に有機溶媒に溶解しないが、特殊な骨格構造を有したり、あるモノマー組成を含有するポリイミドは溶剤溶解性を有する場合もある。この様なポリイミドの場合、テトラカルボン酸二無水物成分とジアミン化合物を高沸点溶媒中、150～200℃に加熱して重縮合させることにより一挙にポリイミド溶液を得ることもできる。この方法においてもポリアミド酸を経由してポリイミドが得られるのは先に述べた2段階法と同様であるが、得られる溶液がポリイミド溶液であるためにポリアミド酸溶液よりは加水分解安定性に優れた溶液となる。得られるポリイミドの分子量は溶液中の水と平衡関係にあり、水分量で分子量が変化する。水分量が多くなると分子量が低くなり、水分量が少ないと分子量は高くなる¹¹⁾。一般にはイミド化の際に副生する水を溶媒との共沸により除去する方法により重合をおこなう。この方法は主鎖中に柔軟性成分を含有するポリイミド、すなわちシリコン変性ポリイミド、接着性ポリイミドなどの合成方法として用いられている。その他一段でポリイミドを合成する方法としては、ジアミン化合物の代わりにジイソシアナート化合物を用いる図1-5に示す方法¹²⁾や、テトラカルボン酸二無水物の代わりにジチオ無水物を用いる方法¹³⁾、さらにはテトラカルボン酸とジアミン化合物から得られる塩モノマーを高温高圧で重合し一挙にポリイミドを得る方法¹⁴⁾が報告されているがいずれも実用化には至っていないのが現状である。

またポリイミドの成形加工性向上を目的として図1-6に示す様なポリイミドの構造異性体であるポリイソイミドを経てポリイミドを合成する方法¹⁵⁾も知られている。ポリイソイミドは加熱によりポリイミドへ容易に転化し、その際に揮発物が生成しないという特徴を有している。またポリイソイミドは有機溶

剤に対して優れた溶解性を示すと共に、フィルムなどの形状を与える温度が比較的低くてすむためにこれらの特徴をいかして、ある種の熱硬化性イミドオリゴマー¹⁶⁾に適用されている。

この様に不溶・不融の芳香族ポリイミドの成形加工体を得るためにその前駆体であるポリアミド酸の安定性向上方法やまたはポリイミドの合成方法について多くの検討がなされてきてはいるが、実用性の点においては、古典的なポリアミド酸を経由する二段階合成法が汎用性のある方法として現在でも広く採用されているのが現状である。

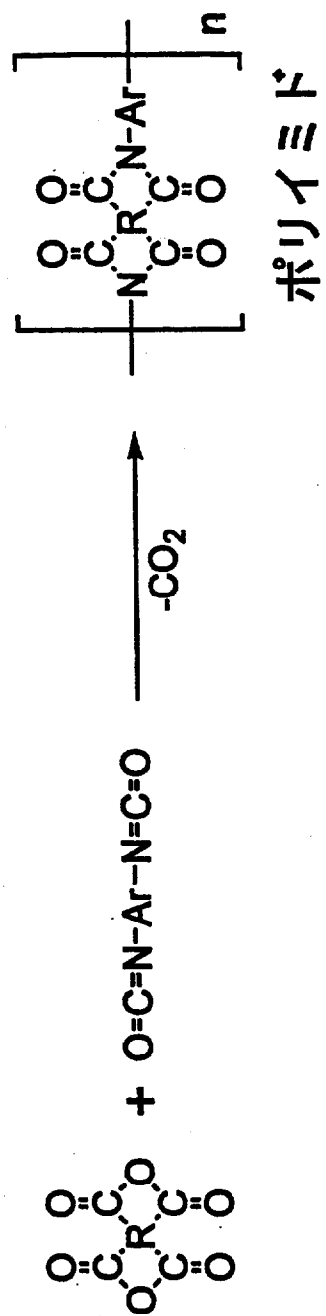


Fig.1-5 ジアミンの代わりにジイソシアネートを
用いる方法

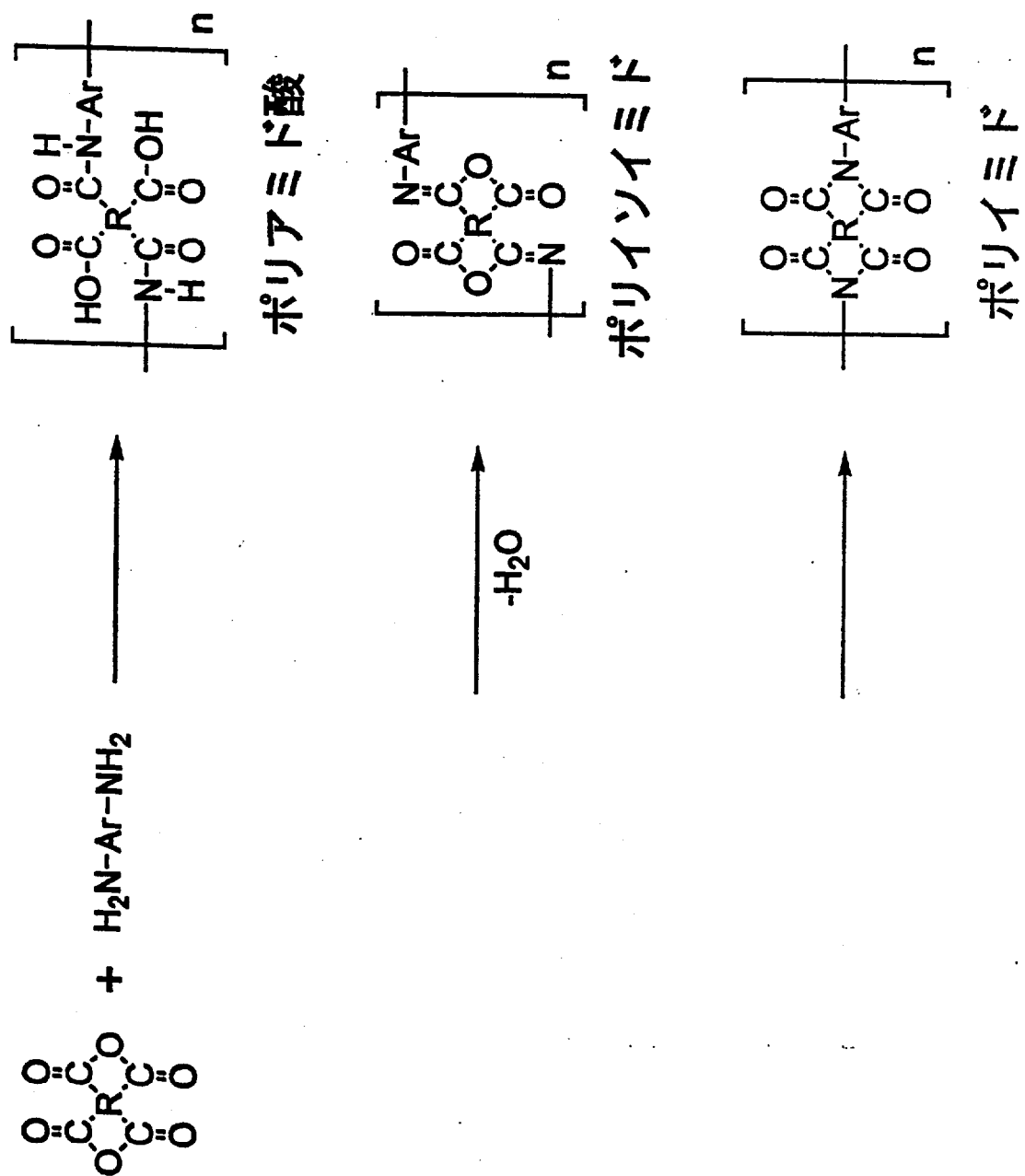


Fig.1-6 ポリイソイミドを経由する方法

芳香族ポリイミド樹脂はフィルム、成形材料、接着剤の形態で広く用いられている。フィルム形態においては世界で1000トン／年の使用量が報告されている。60年代はじめにE. I. DuPont 社が開発したKAPTONTMは長い間唯一のポリイミドフィルムとして市場を独占してきた。KAPTONTMに代表されるPMDA系ポリイミドは、確かに最高の耐熱性を示す有機絶縁材料であったが、使用される環境が厳しくなるにつれて、また要求特性の高度化に伴い種々の問題点も指摘されるようになってきた。これに対応して種々のテトラカルボン酸二無水物、種々のジアミン化合物から多数のポリイミドが合成され、その耐熱性、化学的、物理的特性等が研究されている¹⁷⁾。芳香族ポリイミドフィルムの用途としては接着剤を介して銅箔と張り合わせて絶縁層として使用されることが多く、この際、銅の線膨張係数とポリイミドフィルムの線膨張係数が異なると、加熱、冷却等の温度変化で反りなどの問題が発生する。このような問題を解決するためにポリイミド構造およびポリイミドフィルム形成方法と線膨張係数の関係が検討され分子鎖の剛直性、面配向等の詳細な構造が議論されるようになってきている¹⁸⁾。現在ポリイミドフィルムはFPC（フレキシブルプリント回路板）、フラットケーブルなどの柔軟性が要求される分野や、TAB（テープ・オートメイテッド・ボンディング）、半導体関連等の寸法制度が要求される分野で用いられている。

また、芳香族ポリイミドの成形材料としてはE. I. DuPont 社のVESPELTMが知られている。VESPELTMはポリイミド粉末を圧縮焼結成形して得られる成型品の名称である。この樹脂は基本的には4, 4'-オキシジアニリンとPMDAとから構成されており基本構造はKAPTONTMと同じであり融点を持たず優れた耐熱性を有している。VESPELTMは

特種な成形条件と設備を必要とするため、原材料売りではなく E. I. DuPont 社が自ら成形加工し成形加工品の形態で市場に出ている。そのため価格も非常に高くワッシャー、シーリング、ブッシング、ベアリングなどの用途に用いられている。この分野の材料は射出成形可能な PEEK 等の高耐熱性のスーパーエンジニアリング樹脂と市場を分け合っており、その使用量は世界で数千トン／年に達している。この分野の材料は耐熱性と成形性をいかにバランスさせるかがキーポイントであり、日々あらたな材料の創出が望まれている。

近年、携帯型の電子機器の発展は著しく、それを組み立てるために高度な部品の接合技術が要求される様になってきた。そのため絶縁性、耐熱性を兼ね備えた材料として芳香族ポリイミド系の接着剤が使用され始めている。接着剤の形態としては液状の接着剤と、シート状の接着剤がある。作業環境、作業効率、品質安定性などの観点からシート状の接着剤が用いられることが多い。使用されるポリイミドには熱硬化型と熱可塑型がある。熱硬化型は一般に作業条件（温度、圧力）はマイルドであるが、耐熱性は劣るものが多い。また熱可塑型は、耐熱性が優れる反面、作業条件が厳しく、接着強度が低いという問題点がある。それぞれ長所短所があり、用途の要求特性により使い分けされている。熱硬化型は基本的には耐熱性保持のための可溶性ポリイミド成分と熱硬化性成分から構成されており、熱硬化性成分としては、末端に反応性基を有するポリイミドオリゴマーやシアヌレート、アクリレート、エポキシなどが用いられている。ポリイミド成分としては可溶性であることが必要でありジアミン成分としてシロキサン系のものを用いた図 1-7 に示すようなものもある¹⁹⁾。これら接着剤は、LOC（リード・オン・チップ）、ヒートスプレッダー、ダイボンディング、層間絶縁

層などに用いられる²⁰⁾。ボンディングシートとしては接着剤単体で使われるだけでなくポリイミドフィルムの片側、または両面に接着剤を塗布したものが使用されることも多い。

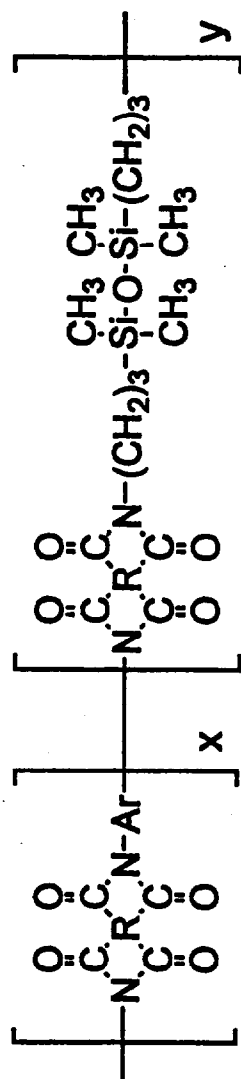


Fig.1-7 シロキサン変性ポリイミド

この様に各事業分野において、いろいろな形態でその使用が進められているポリイミド樹脂ではあるが、特殊なものを除くと従来のポリイミド樹脂自体は熱硬化または非熱可塑型であるため、成形加工性に乏しいという基本的性質を有している。

1960年代初期に E. I. DuPont 社により開発された 4, 4'-OD A と PMDA とから構成される芳香族ポリイミド樹脂は不溶・不融の基本特性を有するがために、卓越した性能を有する反面、成形加工性に欠けるため、例えばフィルム化するには、その前駆体であるポリアミド酸の形態で非プロトン系高沸点溶剤に溶解し、薄膜化し、高温処理により脱水縮合反応を経てフィルム製品に加工しなければならなかったし、また、複合材製品に加工するに際しても、フィルム加工の場合と同様に、ポリアミド酸溶液の形態として、または未反応モノマーの形態で炭素繊維に含浸せしめ、その後、長時間の熱処理を経て複合材化しなければならなかった。この様にフィルムや複合材の形態に加工する際にポリイミド樹脂の前駆体であるポリアミド酸溶液を使用する場合においても、ポリアミド酸自体の加水分解性が高いために冷暗所での保存が必要であったり、またポリイミドに閉環する際に副生物として生成する水を効果的に除去しなければならない等、成形加工品の最終形態に至るまでには多くの労力と設備を必要としていた。さらには成形加工部品を得るに際しては、ポリイミド樹脂粉末を長時間高圧下で焼結処理をした後、機械的切削加工により成形部品を得る等特殊な加工を伴うため、樹脂メーカー自身が加工品として供給しなければならなかった。

この様に E. I. DuPont 社の K A P T O NTM、V E S P E LTM に代表される従来のポリイミド樹脂は優れた性能を有する一方で、長い間、その製品形態と使用分野が限定され、加工の複雑さか

ら最終製品のコストも高く、より広範な分野への展開が妨げられており、優れた性能と加工性の兼備が強く求められていた。この様にポリイミド自身の成形加工性が乏しいことが、優れた特性を有するこの樹脂の、より広範な応用展開を妨げる抑制要因の一つとなっていた。ポリイミド樹脂が本来有する優れた特性を損なうことなく、この点を克服することが、我々、有機材料開発研究に従事する者の長年にわたる課題の一つであった。

1-2 ポリイミドの成形加工性

ポリイミドに成形加工性を付与する方法としては、大別して、図1-8に示す三つの方法があると考えられる。まず第1の方法は、ポリイミドに溶剤溶解性を付与し、可溶・不融の性質を発現させる方法である。この方法は F.W.Harris や L.H.Lanier²¹⁾をはじめとする多くの研究者^{22)~29)}により検討された。そして剛直なポリイミド基本骨格に側鎖として嵩高いフェニル基やビフェニル基を導入することにより耐熱性は保持したままで溶剤溶解性が付与されたポリイミドが開発されている^{30)~31)}。第2の方法はポリイミドに溶剤溶解性と熱可塑性の両方の性質を付与し、可溶・可融の性質を発現させる方法である。この方法は T.Takekoshi ら³²⁾により検討され、優れた溶解性と熔融流動性を有する ULTEMTM が GE 社より上市された。しかしながらこのポリイミドのガラス転移温度は、従来より知られているエンジニアリングプラスチックの一つであるポリエーテルスルホン (PES) 樹脂のガラス転移温度 220℃よりも低い、215℃であったために、ポリイミド樹脂とは別の範疇のポリエーテルイミド樹脂と呼ばれる分野に分類されている。第3の方法はポリイミドに熱可塑性を付与し、不溶・可融の性質を

発現させる方法である。この方法は A. S. Argon³³⁾ や T. L. St. Clair ら³⁴⁾ により検討された。そして 1970 年代後半に NASA (the National Aeronautics and Space Administration) のラングレー研究所が開発した熱可塑性ポリイミドという意味で、LARC-TPI³⁵⁾ と命名された熱可塑性ポリイミドが発表された。この LARC-TPI は優れた耐熱性を有していたために、高耐熱性のホットメルトタイプの接着材料として多くの研究^{36)~38)} がなされたが、熱可塑性発現とその化学構造との関係について検討された例はほとんど知られていない³⁹⁾。筆者は、ポリイミドに成形加工性を付与する方法としては、生産コストの点からも、また溶剤を使用する必要がないので環境安全性の面からも、第3の方法、すなわち、ポリイミドに溶融成形性を付与する方法が最も好ましいと考えた。

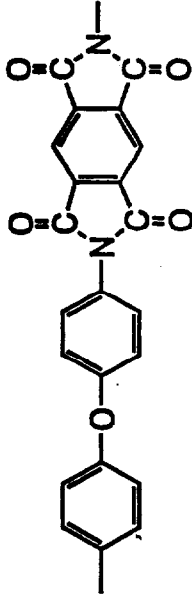
Fusible/Insoluble	Fusible/Soluble
NASA-Langley T.L.St.Clair P.M.Hergenrother MCI AURUM PI-LC	GE Ultem
Infusible/Insoluble	Infusible/Soluble
Dupont Kapton 	Dupont Avlmid K3 Virginia Polytechnic J.E.McGrath 3F-PMDA Akron University F.W.Harris PI-F

Fig.1-8 ポリイミドに成形加工性を付与する方法

1-3 本研究の目的と概要

筆者らは、1987年、無水ピロメリト酸と4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル とから得られるポリイミドが加熱溶融流動性を有することを発見し、ガラス転移温度が250℃以上の溶融成形可能なポリイミドをはじめて報告した⁴⁰⁾。筆者はポリイミド樹脂が応用される精密成形品、フィルム、薄膜コーティング、繊維、プリプレグなどの多様な製品形態に小さな設備でしかも容易に加工するためには加熱溶融成形可能なポリイミド樹脂を開発することが、生産コストの面から、また溶剤を使用する必要がないので、環境安全性の点から、最も有効であると考えた。そしてポリイミドに溶融成形性を付与する方法を見出すには、まずはポリイミドの繰返し単位構造と熱可塑性発現の関係について明らかにする必要があると考えた。

本研究では溶融成形加工性を有する高耐熱性のポリイミドを開発、上市することを第一の目的として、各種ジアミンモノマーとテトラカルボン酸二無水物とから得られるポリイミドの繰返し単位化学構造に着目しながら、ポリイミドの溶融成形性、耐熱性について検討することとした。溶融成形加工性を有するポリイミドを設計するには基本的に二つの方策が考えられる。一つはイミド基の会合性に関連した方策である。1個のベンゼン環に隣接する1個のイミド基はベンゼン環と共に平面版状構造を構成する。したがって、この単位は複素環の強い極性と高い分極率のために大きな凝集力を生じる。そのためイミド単位間の会合力が極めて高くなりセグメントの易動度が低下して高い結晶融解温度(T_m)やガラス転移温度(T_g)を与える一つの要因となる。従って熱可塑性を付与するには分子間または

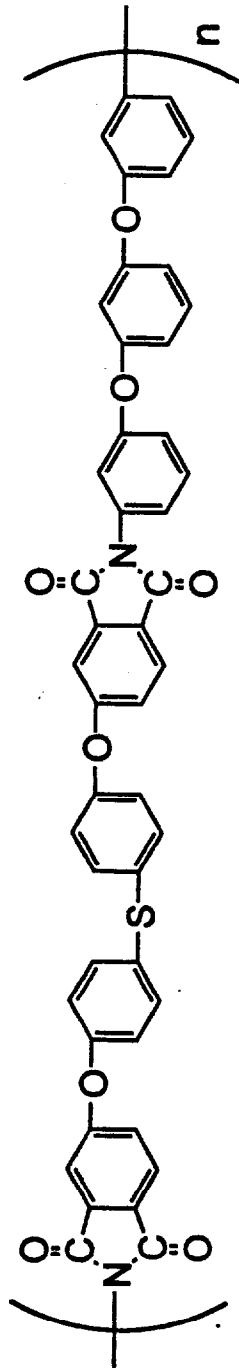
セグメント間の凝集力を低減する必要がある。すなわち、ポリマー鎖中の繰り返し単位中のイミド単位の相対濃度を低下させる必要がある。言い換えればこの方策は、出発原料であるテトラカルボン酸二無水物またはジアミン化合物中にイミド基以外の熱的に安定な官能基や芳香系原子団を導入して生成イミド基の繰り返し単位中での濃度を低下させる方策である。この様な方策に従い開発されたのが図1-9に示すBDSDA/APB⁴¹⁾やEthylenedioxy polyimidesである。

二つ目の方策は分子鎖の屈曲性に関連した方策である。もし平面状の芳香族イミド基が直線的または平面的に配列し剛直分子鎖を形成するなら繰り返し単位中のイミド基の濃度を減らしても分子の会合状態を解くことは不可能と思われる。ポリイミドをこの強い会合状態に至らない様にするには芳香族分子鎖にある程度の自由度を持たせてランダムなコンフォメーションを取らせる必要がある。つまり、分子鎖にできるだけ屈曲性を与えることであり、芳香族分子鎖においては、結合を互いにメタ配向させたり、二個の芳香環の面配置を互いにクロスさせる目的でスピロビインダン骨格⁴²⁾を導入させたりすることが一つの指針となる。実際にメタ配位性のジアミン成分と、二つの環が平面的配置を取りにくいベンゾフェノン型の酸無水物成分を用いて分子鎖の屈曲性の増大を図り熱可塑性を発現させた例として、図1-10に示すNASA(National Aeronautics and Space Administration)のLARC-TPI⁴³⁾が知られている。

この様に熱可塑性を有するポリイミド設計のための方策に従って設計されたいくつかの熱可塑性ポリイミドがすでに知られているが、熱可塑性が付与されたゆえに物性面での限界も生じており、加熱溶融成形可能なレベルの熱可塑性と耐熱性がバラ

スした性能的にも満足のゆく芳香族ポリイミドは未だ報告されていない。また、構造と熱可塑性発現との関連についての系統的な研究例についても、D. Kumar ら²⁶⁾や A. Yamaguchi ら²⁹⁾の例がみられる程度であり充分とはいえないことより、本研究においては第一の目的として、ポリイミドの繰り返し単位構造と熱可塑性発現との関連について系統的な検討を行うことにより、溶融成形加工性を有する高耐熱性の芳香族ポリイミドを開発することとした（第二章）。そして、基本となる溶融成形可能なポリイミド骨格をベースとしたコポリイミドについてもその溶融流動性について検討を加え報告することとした（第三章）。

BDSDA / APB



**Ethylenedioxy
polyimide**

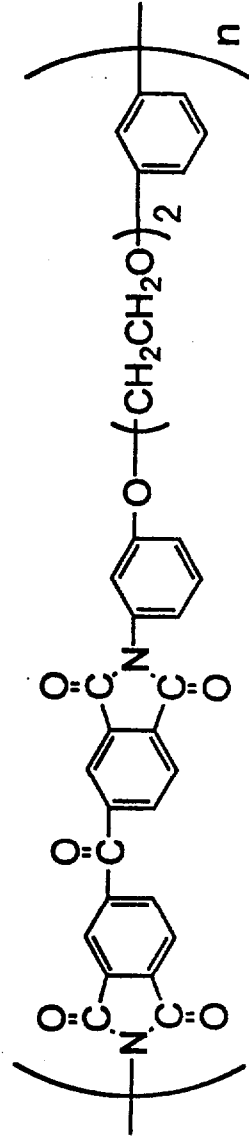


Fig.1-9 熱可塑性ポリイミド

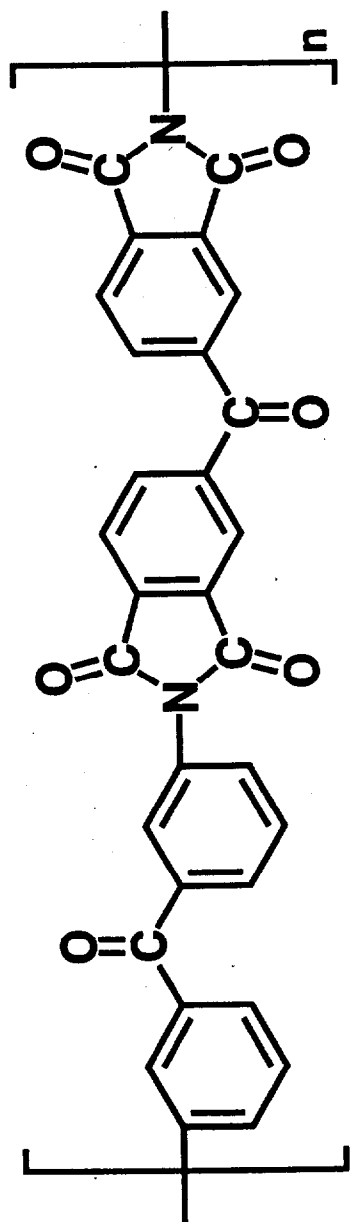


Fig.1-10 LARC-TPI

本研究における第二の目的としては、ポリイミドの繰り返し単位構造と熱酸化安定性の関係について検討することとした。これは、加熱熔融成形可能なポリイミドを実際に押し出し成形や射出成形に供する場合、ポリイミド自身が有する熱酸化安定性の良、不良が加熱熔融成形性の善し悪しを決定する重要な因子の一つとなると考えたためである。そもそも高分子化合物の耐熱性には大別して、ガラス転移温度 (T_g)、結晶融解温度 (T_m)、熱変形温度に代表される言わば物理的耐熱性と、加熱重量減少率、熱処理後の物性保持率に代表される化学的耐熱性がある。ポリイミドの繰り返し単位構造とこの化学的耐熱性の関係は熱重量分析 (TGA; Thermogravimetric analysis) によりかなり詳細に調べられ多くの研究報告がなされている^{44)~45)}。例えば G. E. Sroog ら⁴⁶⁾ はヘリウム中で無水ピロメリト酸と各種ジアミン化合物から得られるポリイミドの熱分解を測定し、ジアミン成分の耐熱性序列として図 1-11 の様な序列を報告している。そしてメチレン基を有するジアミン化合物を用いたポリイミドの耐熱性が低下しているのは脂肪族 C-H の結合解離エネルギーが芳香族に比較して小さいためと説明している。一方、R. A. Dine-Hart ら⁴⁷⁾ はパラ位にアミノ基を有する一連のジアミン化合物から得られる各ポリイミドの空気中での熱分解を測定し、ジアミン成分の熱酸化安定性の序列について図 1-12 のように報告している。またテトラカルボン酸二無水物成分の相違によるポリイミドの熱酸化安定性の序列については、R. A. Dine-Hart らは先出の論文で図 1-13 に示す序列であることを報告し、また沼田ら⁴⁸⁾ は図 1-14 に示す序列を報告しており、さらに T. L. St. Clair ら⁴⁹⁾ は図 1-15 に示す序列を報告している。この様に化学的耐熱性とポリイミ

ド構造との関係について検討した例は数多くあるものの、その結果は図 1-13 から図 1-15 の比較からもわかるように異なり、さらにその様な化学的耐熱性を示す理由についても定説がないというのが現状であると考えている。以上のような理由より、本研究においては、ポリイミド構造と熱酸化安定性の関係について研究するに際して、構造以外の因子（例えば、分子量、分子末端、試料形態等）を統一したモデル化合物を用いて熱酸化安定性を評価する評価方法の提案と、その評価結果が得られた理由の推定を行うことを第二の目的とした（第 4 章）。

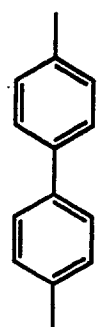
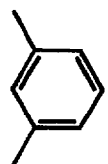
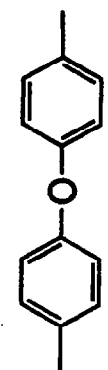
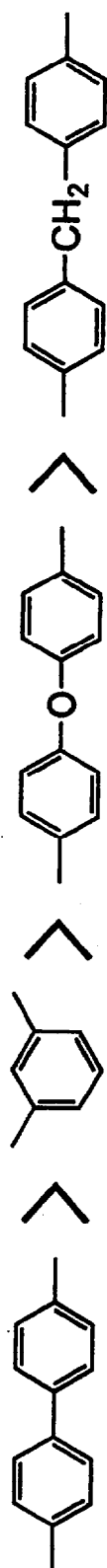


Fig.1-11 C.E.Sroogによるジアミン成分の耐熱性序列

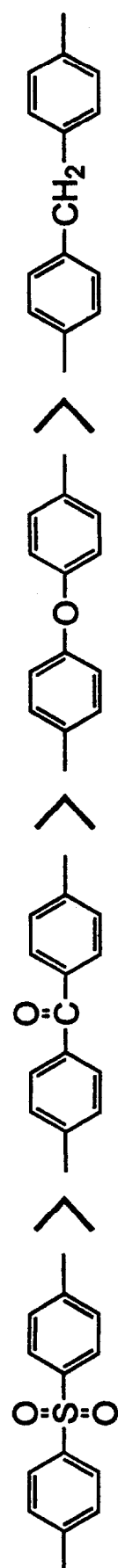


Fig.1-12 R.A.Dine-Hartによるジアミン成分の耐熱性序列

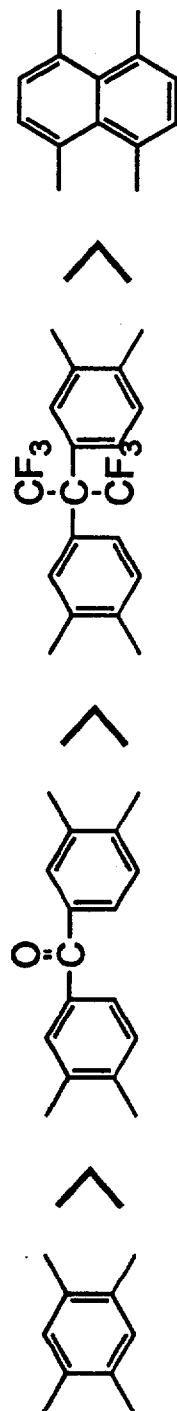


Fig.1-13 R.A.Dine-Hartによる酸無水物成分の耐熱性序列

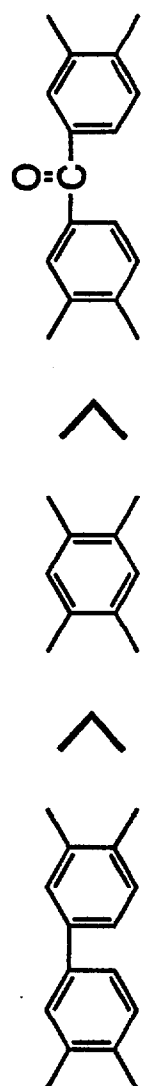


Fig.1-14 沼田による酸無水物成分の耐熱性序列

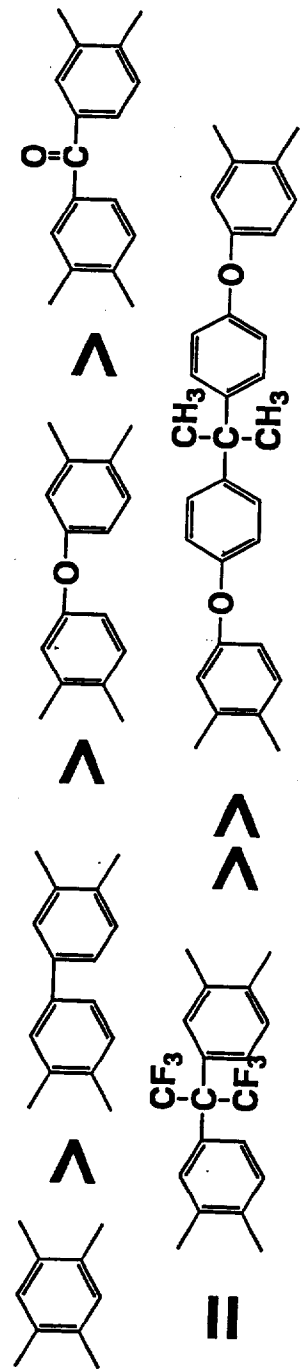


Fig.1-15 T.L.St.Clairによる酸無水物成分の耐熱性序列

本研究における第三の目的は、溶融成形可能でかつ溶剤溶解性を有する新たな構造の芳香族ポリイミドを提案することである。溶剤溶解性を有する溶液プロセスで加工可能なポリイミドは溶融成形可能なポリイミドとは異なった位置づけのポリイミドとなる。一般に溶融プロセスに比較して溶液プロセスでは成形加工時の溶剤の除去に手間がかかりプロセス的に不利ではあるが依然として耐熱性ワニスや塗料、シーラントとして重要な用途がある。溶剤溶解性を有するポリイミドを得るための分子設計上の方策は基本的には熱可塑性ポリイミドを得るための分子設計上の方策とほぼ同様であり、繰り返し単位中のイミド基含有濃度の低減と、分子鎖の屈曲性の増大が上げられる。分子鎖の屈曲性を増大させる目的で共重合系を導入し溶剤溶解性を発現させた図1-16に示す構造を有する Upjohn 社の P I 2 0 8 0⁵⁰⁾ は溶剤溶解性を有することが知られている。P I 2 0 8 0 の様に2種以上のジアミン成分を組み合わせ得られるランダムもしくは交互共重合ポリイミドではセグメント間の会合性が弱まり溶解性が向上する。他にバルキーな置換基を側鎖へ導入することによりセグメント間の会合性を弱め溶剤溶解性を発現させる方策もある。このタイプのポリイミドとして図1-17に示す構造を有する Ciba-Geigy 社の X U - 2 1 8 や、図1-18に示す構造を有する DuPont 社の A v i m i d K 3 が知られている。X U - 2 1 8 の場合はフェニルインダン構造を有するために、また A v i m i d K 3 の場合は側鎖に導入されたフェニル基のために溶剤溶解性が付与されている。またこの他にも溶剤溶解性を発現させる方法としてトリフルオロメチル基のようなパーフルオロアルキル鎖を側鎖に導入したり、メチル基を導入することにより溶剤との相互作用を増大させる方策も用いられる。この様な背景のもとに、本研究においては、

溶融成形性を有するLARC-TPIの基本骨格にフェノキシ基、ビフェニルオキシ基等のバルキーな基をエーテル結合を介して側鎖として導入した際の影響について検討し、溶融流動性を有し、しかも溶剤溶解性を有する新たなポリイミド構造を提案することを目的とした（第五章）。

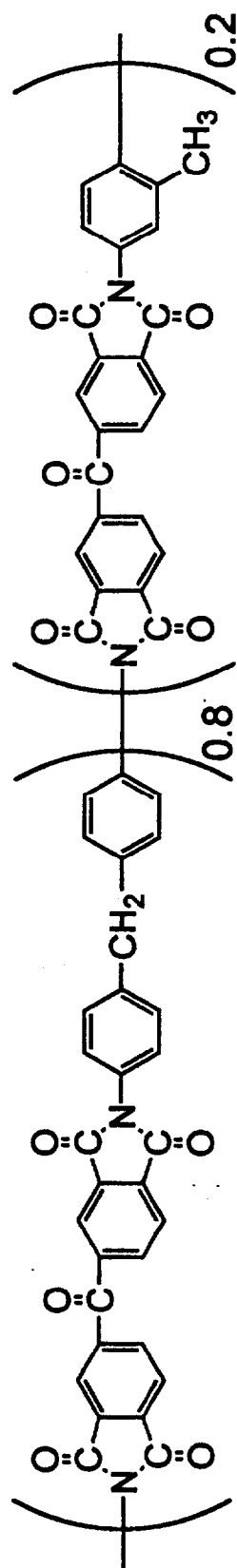


Fig.1-16 Upjohn社のPI2080

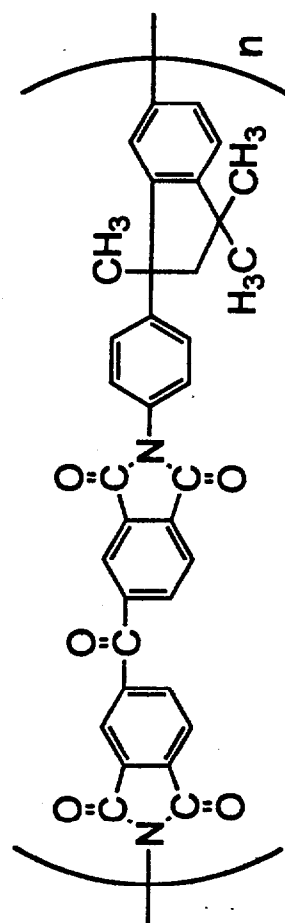


Fig.1-17 Ciba-Geigy社のXU-218



本研究における第四の目的は、新たな構造を有するサーモトロピック液晶性ポリマーを提案することにある。液晶性高分子には大別して、サーモトロピック（熱溶融型）液晶性と、ライオトロピック（溶液型）液晶性の二種がある。ライオトロピック液晶性ポリマーとしては DuPont 社の芳香族ポリアミド「ケブラー」があまりにも有名である。サーモトロピック液晶性ポリマーはポリエステル系が主体であり、イーストマンコダック社の W. J. Jackson, Jr.⁵¹⁾ の PET 改質研究の一環として PHB との共重合の検討を行っている際に見いだされたのが最初であると言われている⁵²⁾。このサーモトロピック液晶性ポリマーを化学構造的に見ると剛直なメソゲン基と屈曲性を有するスペーサー部から構成されているのが一般的であり、G. W. Gray⁵³⁾ によれば、メソゲン基の構造要素としては細長い棒状あるいは平板状の分子であり、液晶状態を保持するために適当な大きさの分子間力を与える永久双極子を分子内にもつものが必要であるとされている。イミド結合を含有する液晶性ポリマーとしては、H. R. Kricheldorf ら⁵⁴⁾ や T. Inoue ら⁵⁵⁾ により報告されている脂肪族鎖と芳香族鎖とから構成される図 1-19 に示すような構造を有するポリエステルイミドや、図 1-20 に示すような構造を有するポリイミドが知られている。一方、筆者ら⁵⁶⁾ によりその構造が開示された 1,3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)- α , α -ジメチルベンジル]ベンゼン（BAC ジアミンと略称）と PMDA から構成される図 1-21 に示す芳香族ポリイミドは図 1-22 に見られるような特異な DSC 挙動を示すことが知られていた。このポリイミドは後の C. C. Fay ら⁵⁷⁾、T. Asanuma ら⁵⁸⁾、H. R. Kricheldorf ら⁵⁹⁾ や T. S. Chung ら⁶⁰⁾ の研究結果より液晶性ポリイミドであることが明らかにされた。本研究においてはこの液晶性ポリイミドの主原料のひ

とつであるBACジアミンから得られる各種ポリアミド、ポリアミドイミドのサーモトロピック液晶性発現の可能性について検討することを第四の目的とした（第六章）。

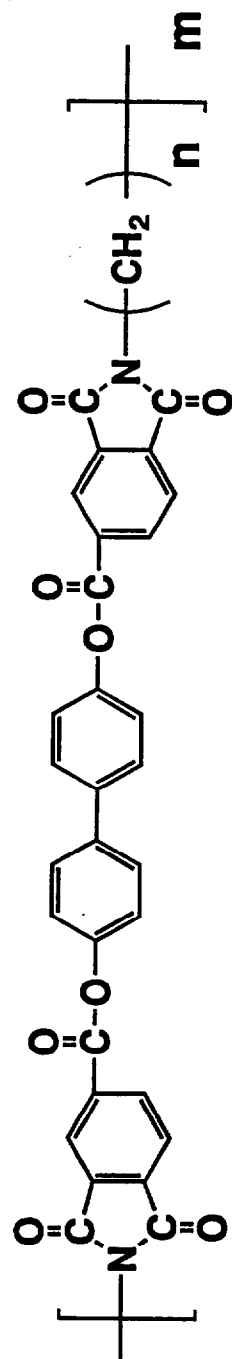


Fig.1-19 液晶性ポリエステルイミド

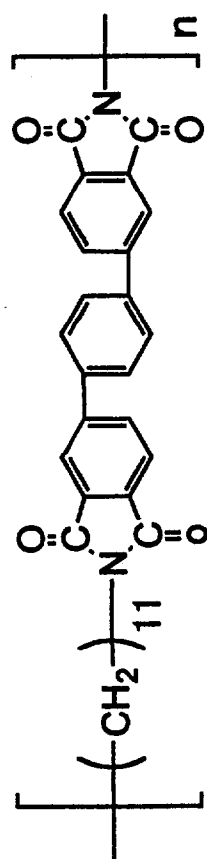


Fig.1-20 液晶性ポリイミド

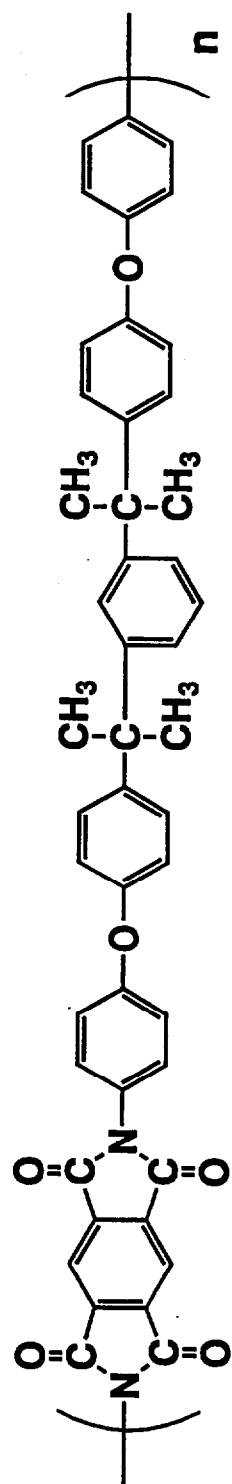
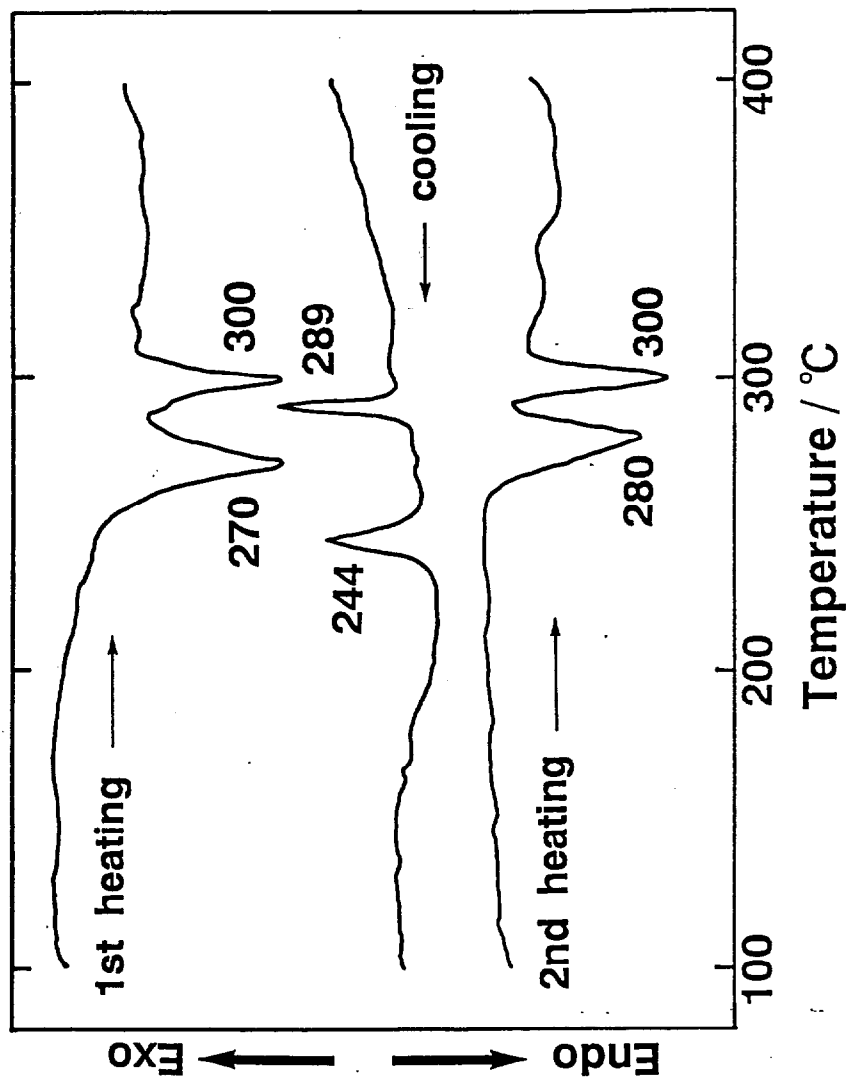


Fig.1-21 液晶性芳香族ポリイミド



F-g.1-22 液晶性芳香族ポリイミドのDSC挙動

本論文の概要は次の通りである。

第1章は緒論である。

第2章では、各種異なった化学構造を有するエーテル系ジアミン化合物を系統的に合成し、各種テトラカルボン酸二無水物との重縮合反応により各種異なった繰り返し単位構造を有するポリイミドを合成した。そしてポリイミドの構造と耐熱性および加熱溶融流動性の関係について検討した結果を示した。

第3章では、第2章の知見を基に、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニルと無水ピロメリト酸から得られた加熱溶融成形可能な結晶性ポリイミドの結晶化速度の制御方法について検討した。そして第3のモノマー成分を用いてコポリマー化することにより結晶化速度を制御できることを示した。

第4章では、ガラス転移温度250℃以上のポリイミドを溶融成形する場合、ポリイミド自体の熱分解安定性が重要な因子となることから、ポリイミドの耐熱性の中でもその熱酸化安定性に着目し、ポリイミド構造と熱酸化安定性の関係について検討した。その結果、エーテル結合種(—O—)とカルボニル結合種(—C=O—)をポリイミドの繰り返し単位構造中に含有するものが、エーテル結合種のみまたは、カルボニル結合種のみを含有するポリイミドよりも良好な熱酸化安定性を有することを示し、その理由を推定した。

第5章では、第4章の知見を基に、熱可塑性ポリイミドの繰り返し単位構造中にカルボニル結合種のみを含有する、いわゆるポリケトイミド基本骨格に嵩高いエーテル結合を有するフェノキシ基等の側鎖を導入した際の効果について検討した。そして得られたポリイミドの耐熱性、溶剤溶解性、溶融流動性について評価した結果を示した。

第6章では、これら一連の研究の中で新たに見出された1,

3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)- α , α -ジメチルベンジル]ベンゼンと無水ピロメリト酸および/またはテレフタル酸クロリドとから得られるポリイミド、ポリアミドおよびコポリアミドイミドがサーモトロピック液晶性高分子であることを示した。

第7章では、本研究の結果を総括し、加熱熔融成形可能なポリイミドの有用性について述べ、さらに今後の展望について論述した。

引用文献（第1章）

- 1) K.L.Mittal(Ed.) " Polyimides: Synthesis, Characterization, Application", Plenum Press, New York, Vols.1 and 2(1984)
- 2) M.I.Bessonv, M.M.Kotton, V.V.Kudryavtsev and L.A. Laius, "POLYIMIDES thermally Stable Polymers", Consultants Bureau, New York(1987)
- 3) D.Wilson, H.D.Stenzenberger and P.M.Hergenrother(Eds.) "POLYIMIDES", Blackie&Son Ltd., New York(1990)
- 4) M.K.Ghosh and K.L.Mittal(Eds.) "POLYIMIDES: Fundamentals and Applications", Marcel Dekker, Inc., New York(1996)
- 5) J.P.Critchley, and M.A.White, J.Polym.Sci., Polym.Chem. Edn., 10, 1809(1972)
- 6) T.M.Bogert and R.R.Renshaw, J.Am.Chem.Soc., 30, 1140 (1908)
- 7) French Pat.1,239,491(1960)
- 8) 西崎俊一郎、森脇紀元、工業化学雑誌、71、1559(1968)
- 9) Y.Oishi, et al., Macromolecules, 24, 3475(1991)

- 10) P.Delvigs, et al., J.Polym.Sci.,Part B,8,29(1970)
- 11) H.Inoue, et al., J.Appl.Polym.Sci.,60,123(1996)
- 12)W.J.Farrissey, et al.,J.Elast.Plast.,7,285(1975)
- 13)Y.Imai and K.Kojima, J.Polym.Sci.,Part A-1,10,2091(1972)
- 14)今井淑夫：「ポリイミド最近の進歩-1994」、レイテック(1995)P2
- 15)望月周、上田充、高分子加工、44、109(1995)
- 16)藤本政男、日本接着学会誌、29、422(1993)
- 17)W.R.Shiang and E.P.Woo,J.Polym.Sci.,Polym.Chem.Ed.,31, 2081(1993)
- 18)永野広作、繊維と工業、50、91(1994)
- 19)高林誠一郎、工業材料、43、78(1995)
- 20)庄子房次、SHM 会誌、12、10(1996)
- 21) F.W.Harris and L.H.Lanier, in Structure-Solubility Relationships in Polymers,(Eds. F.W.Harris and R.B.Scymour), Academic Press, New York,183(1977)
- 22) M.K.Gerber, J.R.Pratt and T.L.St.Clair, Proceedings of the Third Int.Conf. on Polyimides,101(1988)
- 23) A.K.St.Clair and T.L.St.Clair, in Polymers for High Technology,(Eds. M.J.Bowden and S.R.Turner),Amet.Chem Soc. Symp.Series,437(1987)
- 24) O.Y.Fedotava, V.I.Gorokhov, O.I.Paresishuili, G.S.Karetnikov and Kolesnikov, Vysok.Soedin,A14(6), (1972)
- 25)G.L.Brode, G.T.Kwiatkowski and J.H.Hawakami, ACS Polym.Prepr.,15(1),761(1974)
- 26)D.J.Kumar, J.Polym.Sci.:Polym.Chem.,20,3439(1984)
- 27)F.W.Harris, S.L.C.Hsu and C.C.Tso, Polym.Prep.(Am.Chem. Soc.,Div.Polym.Chem.),31,324(1990)

- 28) I.K.Spiliopoulos and J.A.Mikroyannidis, Polymer, 37, 3331 (1996)
- 29) F.W.Harris, S-H.Lin, F.Li and S.Z.D.Cheng, Polymer, 37, 5049 (1996)
- 30) U.S.Pat. 3,876,349
- 31) H.H.Gibbs and C.V.Breder, ACS Polymer Prep., 15(1) 775 (1974)
- 32) T.Takekoshi, J.L.Webb, P.P.Anderson and C.E.Olsen, Abstract from IUPAC 32nd Int.Symp. on Macromolecules, Kyoto, 464 (1988)
- 33) A.S.Argon and M.I.Bessonov, Polym.Eng.Sci., 17(3), 174 (1977)
- 34) U.S.Pat. 4,065,345
- 35) U.S.Pat. 4,094,862
- 36) A.K.St.Clair and T.L.St.Clair, 26th Int. SAMPE Symp., 26, 165 (1981)
- 37) T.L.St.Clair and D.J.Proger, J.Adhesion, 47, 67 (1994)
- 38) D.J.Proger and T.L.St.Clair, J.Adhesion Sci.Technol., 8, 67 (1994)
- 39) A.Yamaguchi and M.Ohta, Int. SAMPE Tech.Conf.Series, 18, 229 (1986)
- 40) 特開昭 62-205124 (Sep. 9. 1987)
- 41) T.L.St.Clair, "Structure-property relationships in linear aromatic polyimides."; in "POLYIMIDES", D.Wilson et al. eds., 1990, pp58-78
- 42) U.S.Pat. 4,734,482 (Mar.29, 1988)
- 43) U.S.Pat. 4,065,345 (Dec.1977)
- 44) 横田力男, "耐熱性高分子の熱分解", 「高分子実験学 4、高

- 分子の反応と分解」、高分子学会編、共立出版、1996、404
～438 頁
- 45) J.A.Cella, "Degradation and Stability of Polyimides"; in
"Polyimides: Fundamental and Applications", M.K.Ghosh
et al., Eds., Marcel Dekker, New York, 1996, pp.343-365
- 46) C.E.Sroog, A.L.Endrey, S.V.Abramo, C.E.Berr,
W.M.Edwards, K.L.Olivier, J.Polymer Sci., Part A, 3, 1373
(1965)
- 47) R.A.Dine-Hart, W.W.Wright, Die Makromol.Chem., 153,
237(1972)
- 48) 沼田、金城、高分子論文集、42(7)、443(1985)
- 49) T.L.St.Clair et al., Abstract of 4th Int'l Conf. On session V-
Structure and Properties, 1(1991)
- 50) H.D.Burks, T.L.St.Clair, D.J.Progar, Proceedings, 2nd Int'l
Conf. on Polyimides, pp.529(1985)
- 51) W.J.Jackson, Jr., J.Polym.Sci., Polym.Chem.Ed., 14, 2043
(1976)
- 52) 小出直之、坂本国輔共著、高分子学会編集「液晶ポリマー」、
共立出版(1988)
- 53) G.W.Gray, "Molecular Structure and the Properties of Liquid
Crystals." Academic Press(1962)
- 54) H.R.Kricheldorf et al., Macromolecules, 21, 551(1988)
- 55) T.Inoue, M.Kakimoto, Y.Imai, Macromolecules, 28, 6368
(1995)
- 56) 特開平 3-160024 (Jul.10.1991)
- 57) C.C.Fay et al., Oilym.Prepr., 35(1), 541(1994)
- 58) T.Asanuma et al., J.Polym.Sci.A:Polym.Chem., 32, 2111
(1994)

- 59) G. Schwarz, S.-J. Sun, H.R. Kricheldorf et al., *Macromol. Chem. Phys.* 198, 3123 (1997)
- 60) T.S. Chung et al., *ANTEC'98*, 1494 (1998)

第2章 溶融成形可能なポリイミドの合成

2-1 緒言

ポリイミドの繰り返し単位化学構造を決定する主要素の一つは、いかなる化学構造を有する原料モノマーを選択するかである。溶融成形可能なポリイミドを探索する目的で、図2-1に示す種々の構造を有する芳香族ジアミン化合物を系統的に合成し、これらジアミン化合物と各種テトラカルボン酸二無水物との重縮合反応により異なった繰り返し単位構造を有するポリイミドを合成することとした。そして用いるジアミン化合物の構造の違いに着目してポリイミドを評価検討することとした。

ジアミン化合物を合成するにあたっては、

(1) ジアミン化合物中の芳香環数を1~4まで変化させることにより分子鎖長を変化させる。

(2) 結合種はエーテル結合を主に用いるが結合種の影響を調べる際には他の結合種をジアミン化合物中に導入する。

(3) エーテル結合種とアミノ基の置換位置の違いによる影響を調べるために異性体ジアミンを用いる。

に基づき分子設計を行った。

メタ位にアミノ基を有するジアミン化合物合成法の概略を図2-2に示す。例えば LARC-TPI の原料ジアミン化合物である 3, 3'-ジアミノベンゾフェノン (3,3'-DABP と略記する。) は農薬の中間体である 4, 4'-ジクロロベンゾフェノンをニトロ化した後、塩基性下に脱ハロゲン化／還元することにより合成した。また 3, 3'-ジアミノジフェニルメタンは同ジクロロジニトロ化合物を酸性下に脱ハロゲン化／還元することにより合成した。またメタ位にアミノ基を有するエーテル系ジア

ミン化合物については、例えば 3, 3' - オキシジアニリンはメタジニトロベンゼンを縮合後還元する方法で、芳香環数が 3 個、4 個のエーテル系ジアミンについては図 2 - 2 に示すような対応するジオール化合物とジニトロベンゼンを縮合した後還元する方法で合成した。

ポリイミドは、塩基性触媒の存在下、クレゾール中でジアミン化合物とテトラカルボン酸二無水物とを反応させる通常の方法¹⁾で合成した。ポリイミドの合成においては、その骨格構造の相違がポリイミド樹脂のガラス転移温度や熔融流動性に極力反映される様にとの考えから、

- ① 分子量 (η : 対数粘度) は 0.45dl/g ~ 0.55dl/g の範囲に制御する。
- ② ポリイミドの分子末端は無水フタル酸を用いて封止することとした。分子量の制御はテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物のモル比を適正に選択することによりコントロールした。

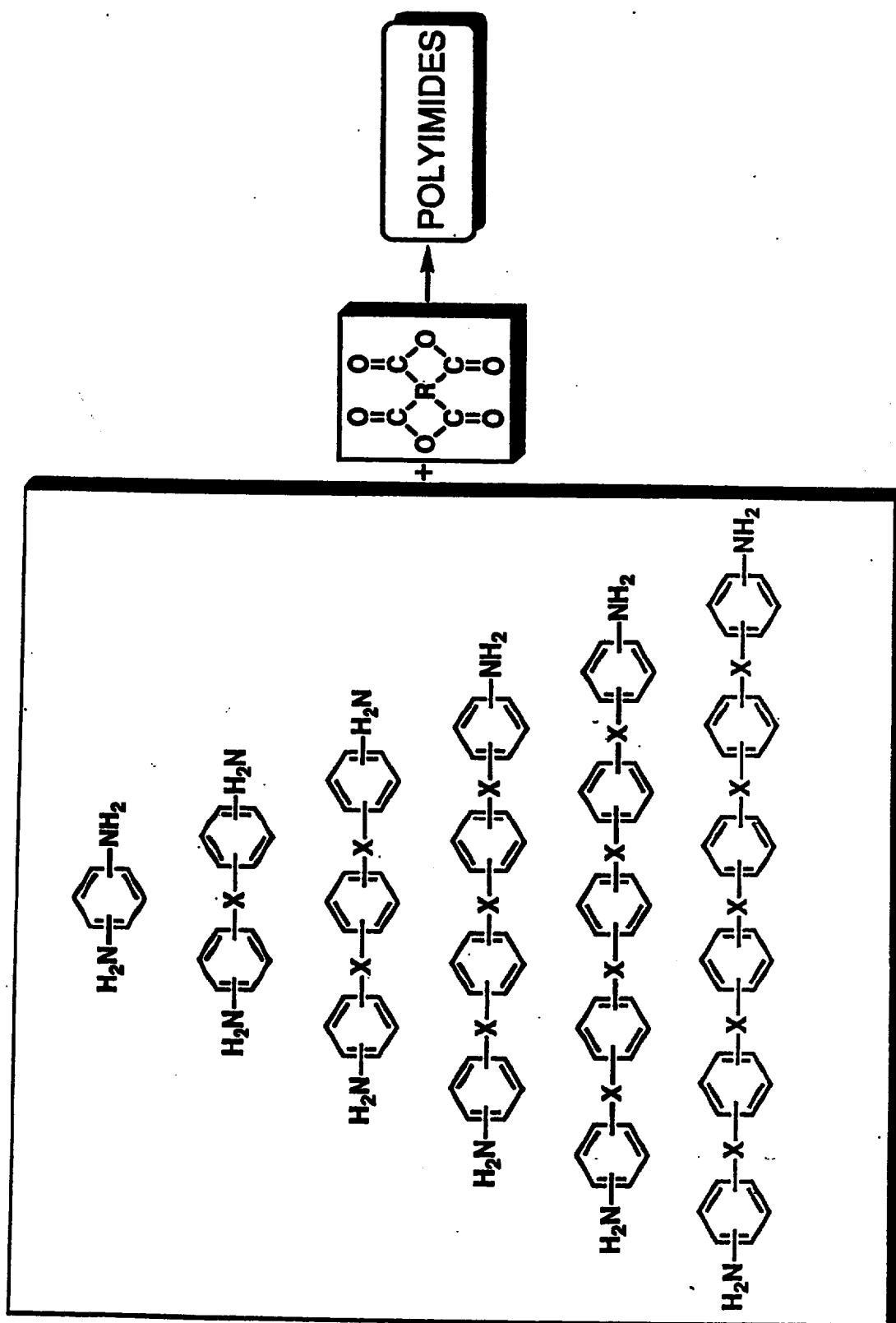


Fig.2-1 ジアミンモノマーの系統的な合成

2-2 実験と評価

2-2-1 出発原料

ジアミン化合物合成およびポリイミド重合に使用した主原料とその入手先は以下の通りである。

三井化学（株）	4-クロロニトロベンゼン 1,3-ジニトロベンゼン 1,3-ジアミノベンゼン 1,4-ジアミノベンゼン 2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン
和歌山精化工業（株）	4,4'-ジアミノジフェニルエーテル
東京化成工業（株）	3-アミノフェノール、4-アミノフェノール
Aldrich Chemical Co.	1,3,5-トリクロロベンゼン 4,4'-ジクロロジフェニルスルホン 4,4'-ジクロロベンゾフェノン レゾルシン、ハイドロキノン
半井化学（株）	4,4'-ジヒドロキシビフェニル 4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル 4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド 3-ニトロフェノール
セントラル硝子（株）	2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン
ダイセル化学工業（株）	ピロメリット酸二無水物（PMDA） 3,3',4,4'-ベンゾジフェノンテトラカルボン酸二無水物（BTDA）
三菱化学（株）	3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（BPDA）
新日本化学（株）	3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物（SODA）
Occidental Chemicals, Inc.	3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物（ODPA） 1,4-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物（HQDA）
Hoechst Chemikalien Co.	2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン二無水物（6FDA）

2-2-2 評価方法

本章においてポリイミドの評価に用いた方法について以下に示す。

1) 対数粘度数 (η)²⁾

ポリイミド粉を 0.5 g / dl 濃度で溶媒（p-クロロルフェノール／フェノール＝9／1 w t / w t 混合溶液）に溶解しサンプル溶液を調整する。ウベローデ型粘度管を用いて、35℃における溶液の降下時間 t と、溶媒の降下時間 t_0 を測定する。 t_0 の値が 90～120 秒の範囲になるような粘度管を用いる。得られた t_0 と t の値から、

$$\eta = (\ln t / t_0) / C$$

の式に従い対数粘度数を算出する。式中 C はサンプル溶液の濃度を意味する。

2) ガラス転移温度 (T_g) と融解温度 (T_m)

島津製作所製 Shimadzu 40 type 示差熱走査熱量計 (DSC ; Differential Scanning Calorimeter) を用いて測定する。ポリイミド粉をアルミパン中に約 10 mg 精秤し、窒素雰囲気下で 16℃/min の加熱速度で 450℃まで加熱する。 T_g は、 ΔT_v vs 温度のグラフの屈曲点から読み取る。また T_m は ΔT_v vs 温度カーブの吸熱ピークトップ温度を読み取る。室温から 450℃の測定範囲において屈曲点や吸熱ピークが観測されないものは「検知されず (Not Detected)」と表示することとした。

3) 熱酸化安定性 (5%重量減少温度、 T_d5)

島津製作所製 Shimadzu 40 type 熱重量分析計 (TG ; Thermogravimetric analyser) を用いて測定する。ポリイミド粉を白金セル中に約 10mg 精秤し、空気中で 10℃/min の加熱速度で 100℃まで加熱し、100℃で2時間保持した後、

さらに $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の加熱速度で 800°C まで加熱する。重量 vs 温度のカーブから、 100°C の時点を基準として 5 % の重量が減少した時点の温度を読み取り、5 % 重量減少温度 (T_{d5}) として表示した。

4) 熔融流動開始温度³⁾

島津製作所製高化式フローテスター Shimadzu Flowtester CFT-500 を用いて測定する。高化式フローテスターは図 2-3 に示すように、加熱体を有する内径 10mm のシリンダーとプランジャーおよびダイスから構成されている。ダイスの中央部には内径 1mm、長さ 10mm のオリフィスが形成されている。 100°C で 12 時間予備乾燥したポリイミド粉 1 g をシリンダー内に装入し、プランジャーを装入した後、図 2-3 に示す様にプランジャーに $100\text{ Kg}/\text{cm}^2$ の荷重をかける。そして、室温より $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の加熱速度で 500°C まで加熱する。ポリイミドが熔融流動し始めると、ダイスのオリフィスから熔融したポリイミドはシリンダー外にでるため、それに伴いプランジャーが降下する。図 2-4 にはプランジャー降下距離と温度の関係についての概略図を示す。図 2-4 におけるプランジャーの降下が確認される時の温度を読み取り熔融流動開始温度とした。室温から測定温度上限の 500°C の範囲においてプランジャーの降下が認められないものに関しては、「熔融流動セズ (No Flow ; N.F.)」と表示することとした。

5) 熔融粘度

島津製作所製高化式フローテスター Shimadzu Flowtester CFT-500 を用いて測定した。フローテスターは熔融物がオリフィスを通過するときの粘性抵抗を測定する細管式レオメーター⁴⁾である。シリンダー、プランジャー、ダイスの形状、サイズは熔融流動開始温度を測定した場合と全く同様の物を用い

た。予め 420℃に加熱されているシリンダー内に、100℃で 12 時間予備乾燥したポリイミド粉 1 g を装入した後、プランジャーを装入し、無荷重下で 5 分間保持し、ポリイミドを 420℃に加熱する。その後 100 Kg/cm² の荷重をかけることにより上部からプランジャーを通して一定の圧力を加えることにより溶融したポリイミドがオリフィスから押し出され、フローレートが測定され、420℃における溶融粘度が求められる。

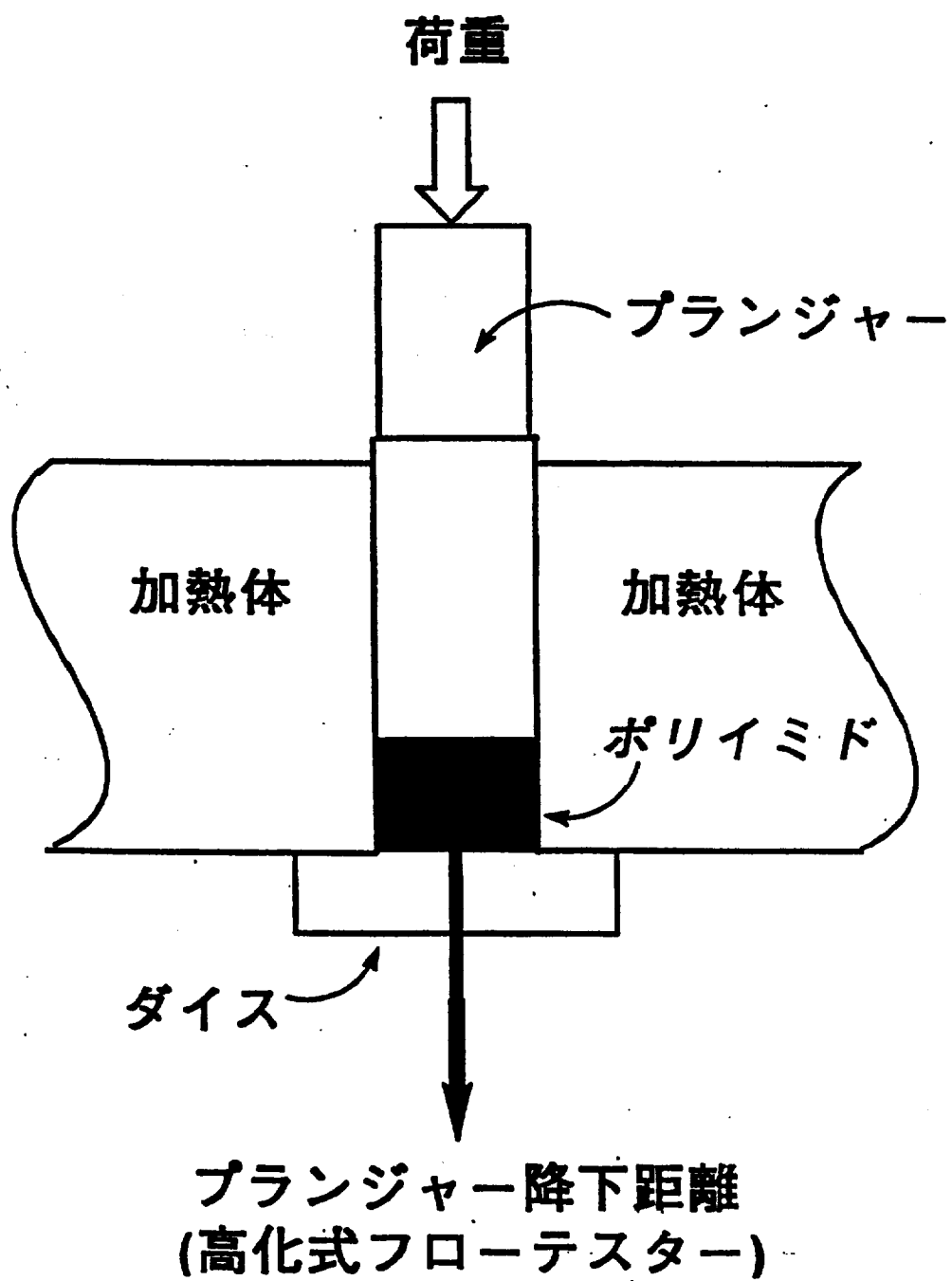


Fig.2-3 フローテスター概略図

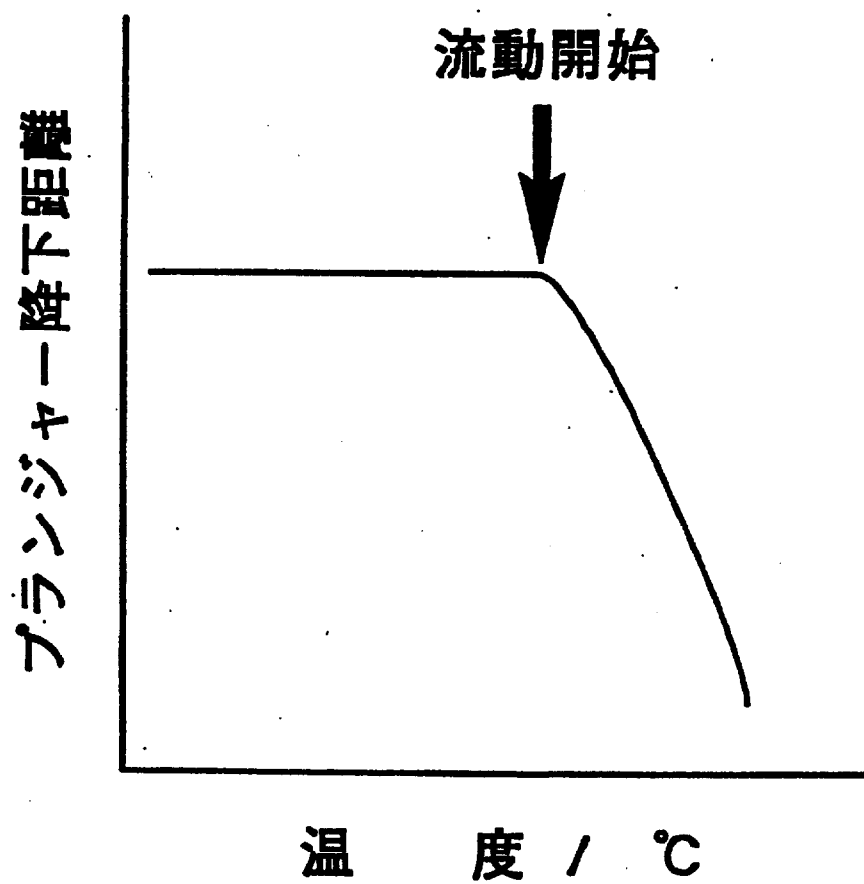


Fig.2-4 熔融流動開始温度

2-2-3 ジアミンモノマーの合成

エーテル系ジアミンモノマーの合成にあたっては、通常は、パラ位にアミノ基を有するジアミン化合物は、p-アミノフェノールとジクロロ化合物類を縮合させるか、p-クロロニトロベンゼンとジフェノール類を縮合させジニトロ化合物を合成後、それを還元する⁵⁾ことにより、またメタ位にアミノ基を有するジアミン化合物については、メタアミノフェノールとジクロロ化合物類を縮合させるか、またはジニトロベンゼンとジフェノール類とを縮合させた後、還元する方法⁶⁾で芳香環数を2~4個有するエーテル系ジアミン化合物を合成した。芳香環数1個を有する、1,4-ジアミノベンゼンと1,3-ジアミノベンゼンならびに芳香環数2個を有する4,4'-ジアミノジフェニルエーテルについては市販のものをそのまま用いても高分子量のポリイミドが得られることが確認されたので、そのまま原料ジアミンモノマーとして用いた。他の原料ジアミンモノマーは合成した。典型的なエーテル系ジアミン化合物の合成例について以下に詳細を示す。尚、ジアミン化合物の前についている表示はジアミン化合物のコードナンバーを表わすものとし、コードナンバーとジアミン化合物の構造の関係については、図2-5から図2-8にまとめて示す。

1) 芳香環数2個を有するエーテル系ジアミン⁷⁾

1 b. 3,4'-ジアミノジフェニルエーテルの合成

攪拌機、コンデンサー、窒素導入口、温度計を有する1000ml五つ口フラスコに4-クロロニトロベンゼン 165.5g (1.05 モル)、3-アミノフェノール 109.0g (1.0 モル)、炭酸カリウム 97g (0.7 モル) と 500ml の N,N-ジメチルアセトアミド (以後 DMAc と略記する。) を装入し窒素雰囲気下において、130

～135℃で 15 時間加熱攪拌を行う。反応終了後、約 200ml の DMAc を濃縮除去した後、1l の水に排出し、淡黄色の結晶を析出させる。濾別した結晶と、5 % Pd 担持活性炭触媒 4.5g および 500ml のメタノールを温度計および攪拌機を有する密封容器に装入し、室温で攪拌しながら水素ガスを導入する。反応を開始してから約 8 時間後、水素ガス吸収量 65.5 L (2.92 モル) の時点で水素の吸収が止まったので反応を終了し、触媒を濾別して濾液を得た。濾液を濃縮し、析出物を水で洗浄後乾燥することにより粗 3,4'-ジアミノジフェニルエーテル 198.5g を得た。この粗 3,4'-ジアミノジフェニルエーテルと 20g のトリエチレングリコールを蒸留釜に装入し 215～216℃、減圧度 2mmHg で蒸留することにより 177.5g (収率 88.6%) の 3,4'-ジアミノジフェニルエーテルを得た。得られた 3,4'-ジアミノジフェニルエーテルの m p 74～75℃ (lit. m p 74～74.5℃)、元素分析値は以下の通りであった。

C₁₂H₁₂N₂O ; 計算値 ; C 71.98%、H 6.04%、N 13.99%

実測値 ; C 71.71%、H 6.08%、N 13.95%

1 c. 3,3'-ジアミノジフェニルエーテルの合成

攪拌機、ディーンスターク付きコンデンサー、窒素導入口、温度計を有する 1000ml 五つ口フラスコに 3-ニトロフェノール 7.0g (0.05 モル)、96%水酸化ナトリウム 2.92g (0.05 モル)、ベンゼン 30ml と、500ml の 1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン (以後 DMI と略記する) を装入し、攪拌下に加熱して共沸脱水により系内の水を除去する。60℃付近まで冷却した後、1,3-ジニトロベンゼン 84g (0.5 モル) を加えた後、窒素雰囲気下において 170～180℃の温度において 18 時間加熱する。その後約 200ml の DMI を減圧蒸留により除去した後、500ml の水

に排出して茶褐色の粉体を析出させる。得られた粉体をベンゼンを用いて再結晶することにより 39.2 g (収率 54.8%) の 3,3'-ジニトロジフェニルエーテルを得た。得られたジニトロジフェニルエーテルの mp 127~128°C (lit. m p 124°C) であった。得られた 3,3'-ジニトロジフェニルエーテル 39g (0.15 モル)、5%Pd 担持活性炭触媒 1g および 120ml のエチレングリコールモノエチルエーテルを温度計および攪拌機を有する密封容器に装入し、60~65°C の加熱下に攪拌しながら水素ガスを導入する。反応を開始してから約 8 時間後、水素吸収量 20.2L (0.90 モル) の時点で水素の吸収が止まったので反応を終了し、触媒を濾別して濾液を得た。得られた濾液を 300ml の水に排出することにより淡赤色の固体を析出させた。得られた固体を濾別し水で洗浄した後、エタノールを用いて再結晶することにより 24.6g (収率 82.0%) の 3,3'-ジアミノジフェニルエーテルを得た。得られた 3,3'-ジアミノジフェニルエーテルの m p 81~82°C、元素分析値は以下の通りであった。

$C_{12}H_{12}N_2O$; 計算値 ; C71.98%、H6.04%、N13.99%

実測値 ; C71.54%、H6.11%、N13.93%

上記のような方法により合成した芳香環数 2 個を有するエーテル系ジアミンモノマーと市販の芳香環数 1 個を有するジアミンモノマーの構造とコードナンバーを図 2-5 にまとめて示す。

Diamines having one benzene ring



Diamines having two benzene rings

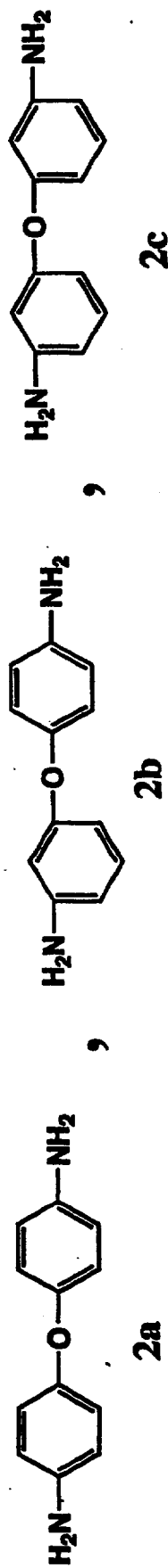


Fig.2-5 Diamines used for polyimides synthesis

2) 芳香環数3個を有するエーテル系ジアミン

3 d. 1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン⁸⁾の合成

攪拌機、ディーンスターク付きコンデンサー、窒素導入口、温度計を有する 2000ml 五つ口フラスコに、3-アミノフェノール 120g (1.1 モル)、水酸化カリウム 75g (1.15 モル)、キシレン 50ml と、500ml の DMI を装入し、攪拌下に加熱して共沸脱水により系内の水を除去する。除去された水の量は 20.5ml であった。この反応マスに、91g (0.5 モル) の 1,3,5-トリクロロベンゼンを 250ml の DMI に溶解した溶液を 1 時間かけて滴下し、その後 145~150℃で 5 時間加熱することにより残存するキシレンを除去する。その後 170~180℃で 18 時間加熱し反応を行う。反応終了後、50~70mmHg の減圧下において 690ml の DMI を除去する。得られた蒸留残さを、高攪拌している 1.5L の水に排出する。粗 1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)-5-クロロベンゼンが茶褐色のオイル状物として下層に得られる。デカンテーションにより上層の水層を除去した後、520g (2.5 モル) の 6N 塩酸を加え加熱し茶褐色オイル状物を溶解する。その後除冷し結晶を析出させる。得られた 1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)-5-クロロベンゼン塩酸塩は 174.4g (0.436 モル) であった。この塩酸塩と、54.5g (1.31 モル) の水酸化ナトリウム、3.5g 5%Pd 担持活性炭触媒と 870ml のメタノールを温度計および攪拌機を有する密封容器に装入し、室温において攪拌しながら水素ガスを導入する。反応を開始してから約 3 時間後、水素吸収量 9.6L の時点で水素の吸収が止まったので反応を終了し、不溶物を濾別して濾液を得た。この濾液に 870ml の濃塩酸を加えることにより 1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンの塩酸塩の白色結晶を得る。この結晶を濾別後、再度水に溶解し、溶液をアンモニア水を用いて中和することにより

白色結晶を得る。この白色結晶を濾別後乾燥することにより 102g (収率 70%) の 1,3-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼンを得る。得られた 1,3-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼンの m p 105~107°C、元素分析値は以下の通りであった。

$C_{18}H_{16}N_2O_2$; 計算値 ; C 73.95%、H 5.52%、N 9.85%

実測値 ; C 73.88%、H 5.70%、N 9.51%

1,3-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼンの異性体化合物である 1,4-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼンはハイドロキノンと 1,3-ジニトロベンゼンを縮合した後還元する方法で、1,4-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼンはハイドロキノンと 4-クロロニトロベンゼンを縮合した後還元する方法で、また 1,3-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼンはレゾルシンと 4-クロロニトロベンゼンを縮合した後還元する方法で各々合成した。この様な方法で合成した芳香環数 3 個を有するエーテル系ジアミンモノマーの構造とコードナンバーを図 2-6 にまとめて示す。

Diamines having three benzene rings

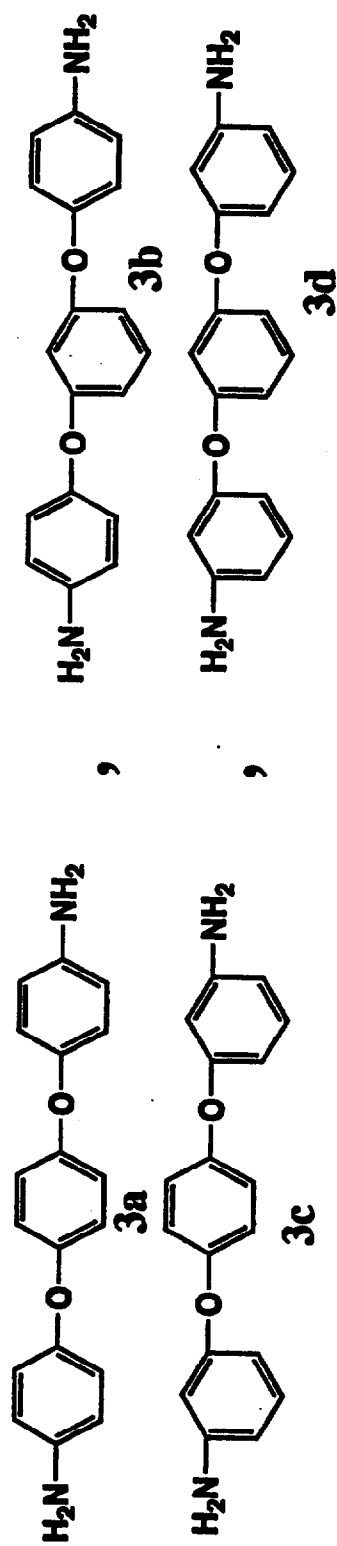


Fig.2-6 Diamines used for polyimides synthesis

3) 芳香環4個を有するエーテル系ジアミン

4 e - p. 4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゾフェノンの 合成

攪拌機、ディーンスターク付きコンデンサー、窒素導入口、温度計を有する 2000ml の五つ口フラスコに 4-アミノフェノール 160.2g (1.46 モル)、4,4'-ジクロロベンゾフェノン 176.4g (0.70 モル)、96%水酸化カリウム 84g と、1050ml の N-メチル-2-ピロリドン (以後 NMP と略記する) を装入し窒素雰囲気下において 170~175℃で3時間加熱攪拌を行う。反応終了後、反応マスを室温まで冷却し、その後、5.6L の水に排出し結晶を析出させる。得られた結晶を濾別回収した後、この結晶と 2.7L の水、150g の濃塩酸、14g の活性炭と 1250ml のイソプロピルアルコールを混合し 65℃で30分加熱攪拌後、不溶物を熱濾過により除去する。得られた濾液を希アンモニア水を用いて中和することにより 4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゾフェノンの白色結晶を析出させる。得られた結晶を濾別後、水で洗浄し乾燥することにより 196g (収率 68%) の 4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゾフェノンを得た。得られた 4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゾフェノンの m p 154~156℃、元素分析値は以下の通りであった。

$C_{25}H_{20}N_2O_3$; 計算値 ; C 75.76%、H 5.05%、N 7.07%

実測値 ; C 75.28%、H 5.18%、N 7.03%

上記のような方法により 4,4'-ジクロロジフェニルスルホンと 4-アミノフェノールとから 4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホンを合成した。また、4-クロロニトロベンゼンと、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、2,2-

ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンとを縮合した後還元する方法で、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルフィド、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンを各々合成した。この様にして合成した芳香環を4個有し、パラ位にアミノ基を有するエーテル系ジアミンモノマーの構造とコードナンバーを図2-7にまとめて示す。

Diamines having four benzene rings

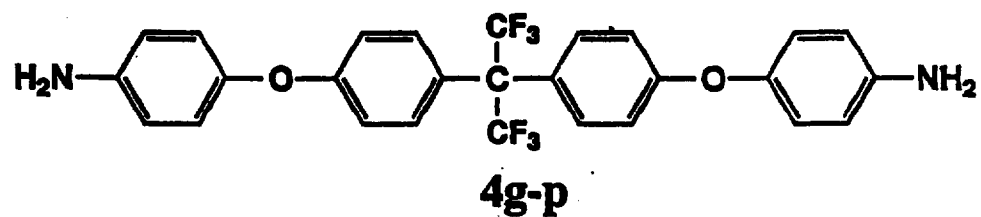
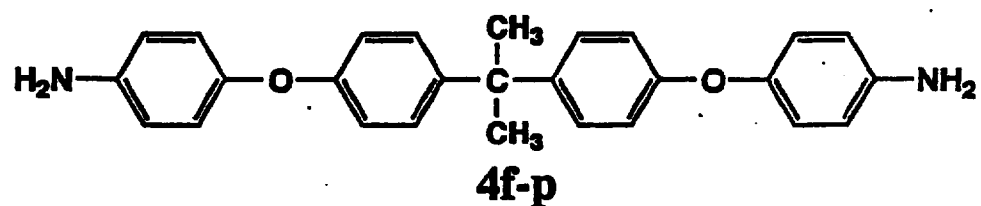
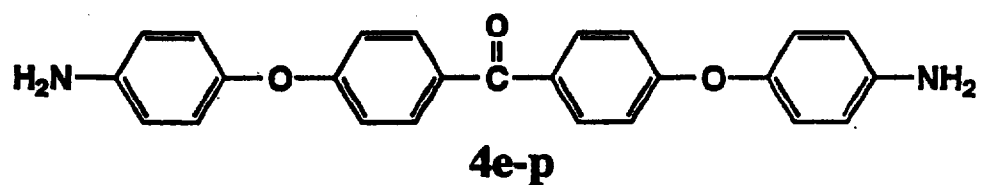
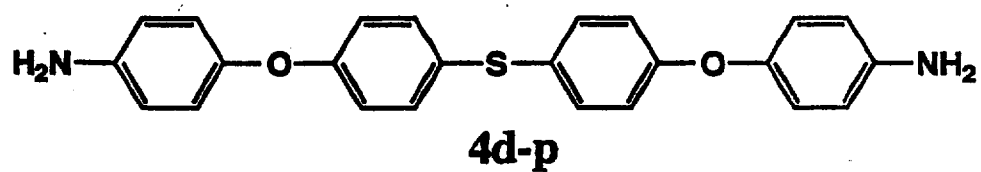
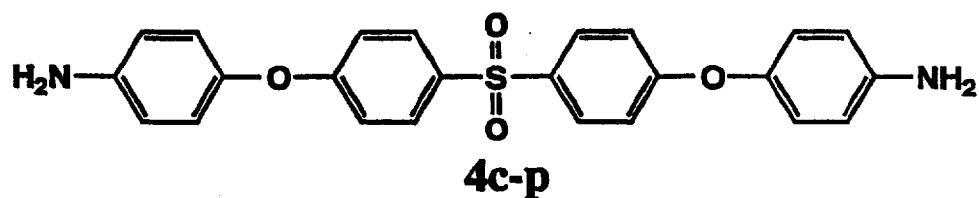
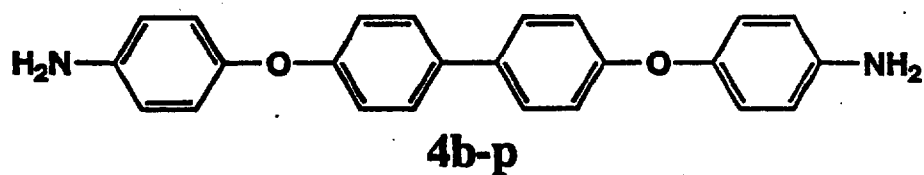
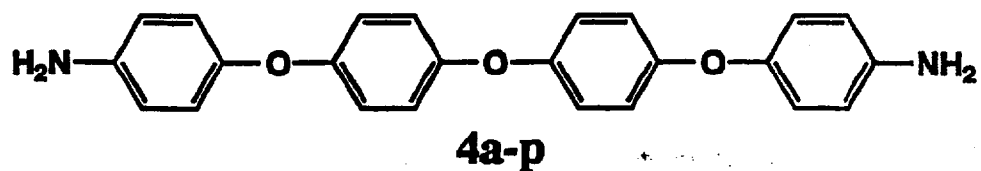


Fig.2-7 Diamines used for polyimides synthesis

4 a - m . 4,4'-ビス (3-アミノフェノキシ) ジフェニルエーテルの合成

攪拌機、ディーンスターク付きコンデンサー、窒素導入口、温度計を有する五つ口フラスコに 1,3-ジニトロベンゼン 258.9g (1.54 モル)、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル 141.6g (0.70 モル)、炭酸カリウム 232.2g (1.68 モル)、トルエン 120ml と 1.3L の N,N-ジメチルホルムアミド (以後 DMF と略記する。) を装入し、窒素雰囲気下に 150℃で 17 時間加熱攪拌を行った。反応終了後室温まで冷却し、不溶物を濾別し濾液を得た。エバポレーターを用いて 1.2L の DMF を除去し濃縮した後、700ml のメタノールに排出して茶褐色の粉体を析出させた。この粉体を濾別後 200ml のメタノールで洗浄し 60℃で乾燥して 241.5g (収率 77.6%) の粗 4,4'-(3-ニトロフェノキシ) ジフェニルエーテルを得た。攪拌機、コンデンサー、窒素導入口、温度計を有する五つ口フラスコに、得られた粗 4,4'-(3-ニトロフェノキシ) ジフェニルエーテル 241.5g (0.543 モル)、塩化鉄 0.433g (0.0016 モル)、活性炭 12.1g と 800ml のエチレングリコールモノメチルエーテルを装入し、窒素雰囲気下攪拌しながら 90℃まで加熱した。90℃において 80%ヒドラジン水和物 136.0g (2.17 モル) を 4 時間かけて滴下装入した。その後、反応混合物を 110℃で 2 時間加熱した後室温まで冷却し、不溶物を濾別して濾液を得た。得られた濾液をエバポレーターを用いてエチレングリコールモノメチルエーテルを除去し濃縮することによりオイル状生成物を得る。このオイル状生成物を、濃塩酸と食塩水の混合溶液をもちいて再結晶することにより粉体を晶析させる。得られた粉体を濾別後 665ml のエチレングリコールモノメチルエーテルに再溶解した後 28%アンモニア水溶液を用いて中和することにより粉体を得る。この粉

体を濾別回収後、活性炭 14.3g、エチレングリコールモノメチルエーテル 600ml、水 400ml と混合し、60℃で 30 分加熱攪拌した後熱濾過して活性炭を除去することにより無色透明の濾液を得る。この濾液を室温まで徐冷することにより白色結晶が析出する。この結晶を濾別後、200ml のエチレングリコールモノメチルエーテルと水(体積比 6/4)の混合溶液で洗浄した後 60℃で乾燥することにより 111.2g (収率 53.3%) の 4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ジフェニルエーテルを得る。この 4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ジフェニルエーテルの m p 114~115℃、元素分析値は以下の通りであった。

$C_{24}H_{20}N_2O_3$; 計算値 ; C 75.00%、H 5.47%、N 7.29%

実測値 ; C 74.98%、H 5.63%、N 7.13%

4 b - m. 4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル⁹⁾の合成

攪拌機、コンデンサー、窒素導入口、温度計を有する 3000ml 五つ口フラスコに 4,4'-ジヒドロキシビフェニル 186g (1.0 モル)、1,3-ジニトロベンゼン 438g (2.6 モル)、炭酸カリウム 363g と 2000ml の DMF を装入し窒素雰囲気下において攪拌しながら 145~150℃まで加熱する。145~150℃で 16 時間反応を行った後、室温まで冷却し不溶物を濾別し濾液を得る。濾液から減圧蒸留により DMF を除去し濃縮する。得られた濃縮濾液に 65℃において 2000ml のメタノールを装入し冷却することにより茶色の結晶を得る。この結晶を濾別後水とメタノールで洗浄し乾燥することにより 426g (収率 99.5%) の粗 4,4'-ビス(3-ニトロフェノキシ)ビフェニルを得る。

攪拌機、コンデンサー、窒素導入口、温度計を有する 5000ml 五つ口フラスコに、粗 4,4'-ビス(3-ニトロフェノキシ)ビフ

エニル 426g (0.98 モル)、活性炭 42.6g、塩化鉄六水和物 4.3g と 2000ml の DMF を装入し窒素雰囲気下、攪拌しながら加熱し 70~80℃に保持する。70~80℃において 196g (3.92 モル) のヒドラジン水和物を約 3 時間かけて滴下装入する。その後さらに 70~80℃で 5 時間加熱攪拌することにより反応を終了する。反応終了後、反応マスを室温まで冷却した後不溶物を濾別除去し濾液を得る。得られた濾液を 2100ml の水に排出することにより結晶を晶析させる。得られた結晶を濾別した後、205g の 35%塩酸と 2300ml の 50%イソプロピルアルコール水溶液からなる混合溶液を用いて再結晶することにより 4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル塩酸塩を得る。この塩酸塩を濾別単離後、2300ml の 50%イソプロピルアルコール水溶液に再溶解した後、20g の活性炭を加えて 30 分攪拌後不溶物を濾別除去することにより無色透明の濾液を得る。この濾液をアンモニア水を用いて中和することにより 4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニルの結晶を晶析させる。得られた結晶を濾別後水で洗浄し乾燥することにより 306.7g (収率 84.6%) の 4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニルを得る。得られた 4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニルは、mp 144~146℃、MS : 368 (M+), 340, 184, IR (KBr, cm^{-1}): 3400, 3310 (アミノ基), 1240 (エーテル結合) であり、元素分析値は以下の通りであった。

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$; 計算値 ; C 78.26%、H 5.43%、N 7.61%

実測値 ; C 78.56%、H 5.21%、N 7.66%

以下同様な方法により 1,3-ジニトロベンゼンと、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,2-ビス(4-ヒ

ドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを縮合した後還元する方法で、4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ジフェニルスルフィド、4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゾフェノン、2,2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパンを各々合成した。これら芳香環4個を有し、メタ位にアミノ基を有するエーテル系ジアミンモノマーの構造とコードナンバーを図2-8にまとめて示す。

また、本章において原料ジアミンモノマーとして使用するジアミン化合物のコードナンバー、名称および融点(m p)を表2-1にまとめて示す。

Diamines having four benzene rings

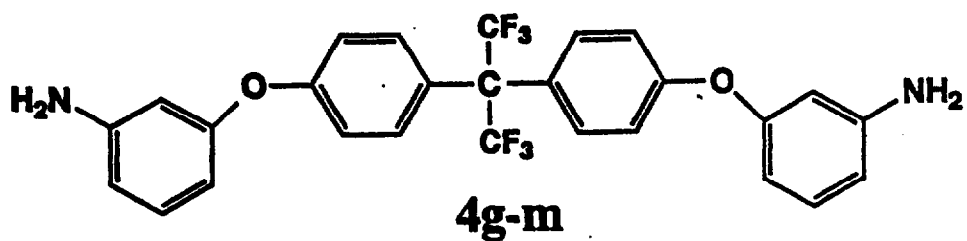
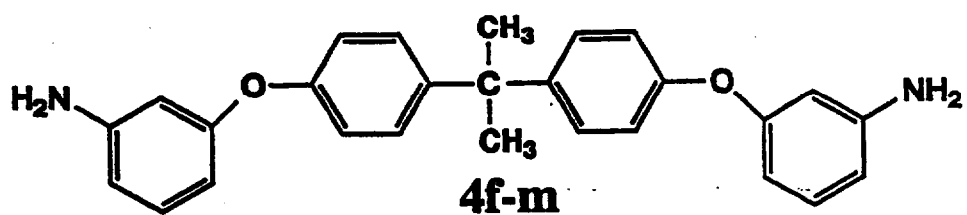
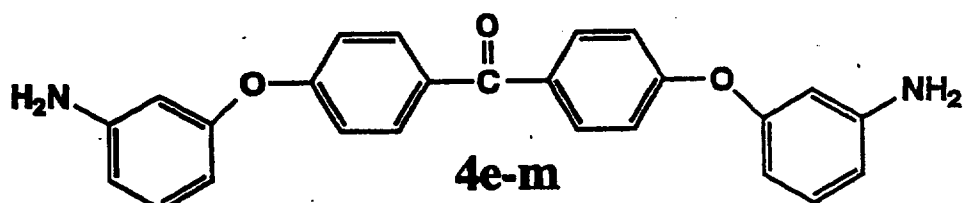
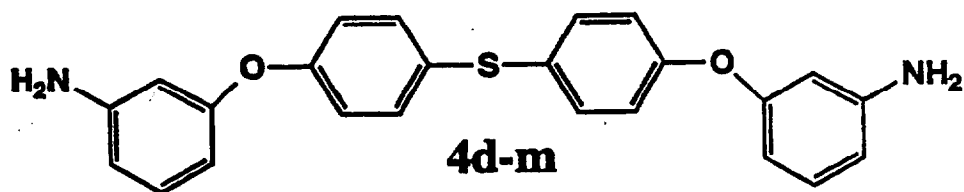
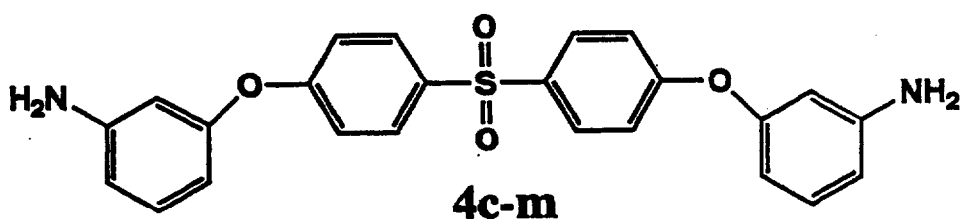
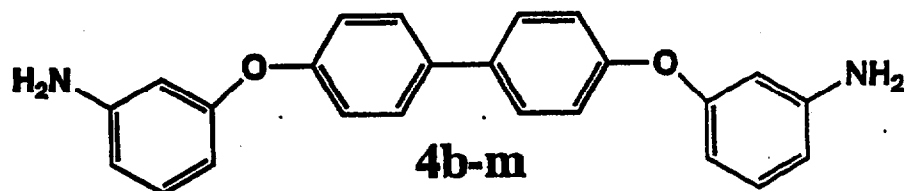
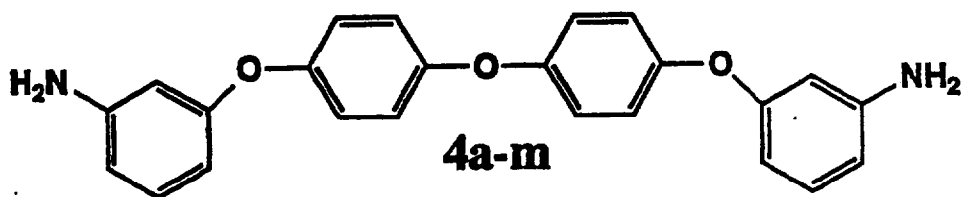


Fig.2-8 Diamines used for polyimides synthesis

表 2 - 1 原料ジアミンモノマー

コードナンバー	名称	融点 (m p) [°C]
1 a	1,4-ジ・アミノ・ベンゼン	143~145
1 b	1,3-ジ・アミノ・ベンゼン	64~66
2 a	4,4'-ジ・アミノ・ジフェニルエーテル	190~192
2 b	3,4'-ジ・アミノ・ジフェニルエーテル	74~75
2 c	3,3'-ジ・アミノ・ジフェニルエーテル	81~82
3 a	1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン	172~173
3 b	1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン	115~117
3 c	1,4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン	98~100
3 d	1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン	105~107
4 a - p	4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルエーテル	125.9~127.9
4 a - m	4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ジフェニルエーテル	114~115
4 b - p	4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビスフェニル	197.0~198.0
4 b - m	4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビスフェニル	144.5~145.5
4 c - p	4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン	194.5~196.5
4 c - m	4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン	134.5~135.5
4 d - p	4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルフィド	124.0~125.6
4 d - m	4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ジフェニルスルフィド	112.8~114.4
4 e - p	4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ヘンソ・フェノン	154~156
4 e - m	4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ヘンソ・フェノン	143.0~144.5
4 f - p	2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン	124.8~126.8
4 f - m	2,2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン	106~108
4 g - p	2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]- 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン	159.0~161.0
4 g - m	2,2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]- 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン	134.9~137.5

2-2-4 ポリイミドの重合

ポリイミドは表 2-1 に示されたジアミンモノマーと市場から入手可能なテトラカルボン酸二無水物を塩基性触媒の存在下、クレゾール中で加熱する一般的な方法で重合した。ポリイミドの重合においては、その骨格構造の相違がポリイミドの物性に極力反映される様にとの考えから、分子量 (η : 対数粘度数) は一定の範囲におさまる様に考慮した。分子量を制御するにあたってはテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物のモル比を適正に選択することによりコントロールした。モル比 (= テトラカルボン酸二無水物のモル数 / ジアミン化合物のモル数) はジアミン化合物のモル数が過剰になる様に設定した。目標とする分子量のポリイミドを得るための設定モル比は原料モノマーの反応性や純度により若干異なるが、おおよそモル比を 0.950~0.975 の範囲で変化させることにより η が 0.45g/g~0.55dl/g の範囲のポリイミドを合成することができた。またポリマーの分子末端においては、ジアミン化合物が過剰になる様にモル比を設定したことより無水フタル酸をポリマー末端封止剤として用いることとし、その使用量はジアミン化合物のモル数とテトラカルボン酸二無水物のモル数の差の 2 倍のモル数を用いることとした。また得られたポリイミド粉の乾燥温度は、乾燥前のウェット状態のポリイミドを用いて予備的に DSC により測定したポリイミドの T_g (ガラス転移温度) より 20℃低い温度に設定した。予備的な DSC 測定において T_g が読み取れないものについては全て 200℃で乾燥することとした。以下にポリイミド重合の典型的な例を示す。

攪拌機、コンデンサー、窒素導入口、温度計を有する 300ml 五つ口フラスコに、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカル

ボン酸二無水物（以後ODPAと略記する）18.05g（0.0582モル）、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル 12.02g（0.0600モル）、無水フタル酸 0.53g（0.0036モル）、0.84g（0.009モル）の γ -ピコリンと 123g のm-クレゾールを装入し、窒素雰囲気下において 150℃で 4 時間加熱攪拌を行う。その後反応マスを冷却し、ホモミキサー中で高攪拌下にある大過剰のメタノールに排出する。析出したポリイミド粉は濾別後メタノールを用いて数回洗浄を行った後エアーオーブン中 180℃で 4 時間乾燥する。得られたポリイミド粉は 28.2g（収率 98.1%）であり、対数粘度数 0.49dl/g、ガラス転移温度 205℃を有していた。

2-3 結果と考察

1) ジアミンモノマーの合成

パラ位にアミノ基を有するジアミン化合物は、4-アミノフェノールと対応するジクロロ化合物を縮合させる方法か、または4-クロロニトロベンゼンと対応するジヒドロキシ化合物を縮合させその後ニトロ基を還元しジアミン化合物とする方法で合成した。パラ位にアミノ基を有するジアミン化合物の収率は75~95%の範囲であり比較的高収率であった。またメタ位にアミノ基を有するジアミン化合物は1,3-ジニトロベンゼンと対応するジヒドロキシ化合物とをニトロ置換反応により縮合しその後還元する方法で合成した。図2-9に芳香環数4個のメタ位にアミノ基を有するジアミンの反応スキームを示す。ニトロ化合物の還元はヒドラジン還元でも水素ガスによる還元でもいずれも問題なく実施することができた。メタ位にアミノ基を有するジアミン化合物の収率は55~80%程度でありパラ位にアミノ基を有する異性体化合物と比較して低い傾向が見られた。

2) ポリイミドの重合

ポリイミドの重合は図2-10に示される一般にワンステップ法^{10)~11)}と呼ばれている方法も用い、塩基性触媒の存在下、フェノール系溶剤中でジアミン化合物とテトラカルボン酸二無水物を重縮合させる方法で重合した。塩基性触媒としては文献記載とうりゃーピコリンを使用した。

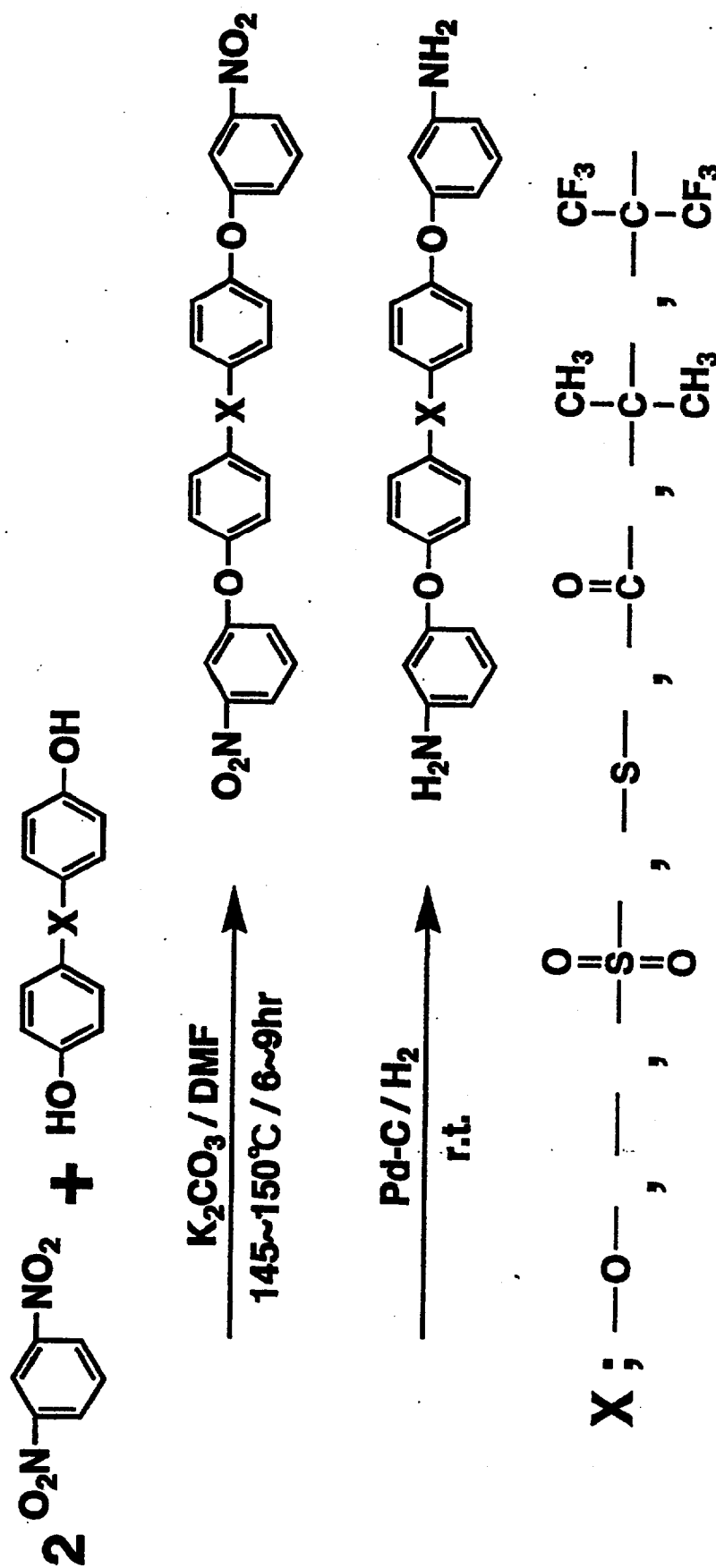


Fig.2-9 Diamine synthesis

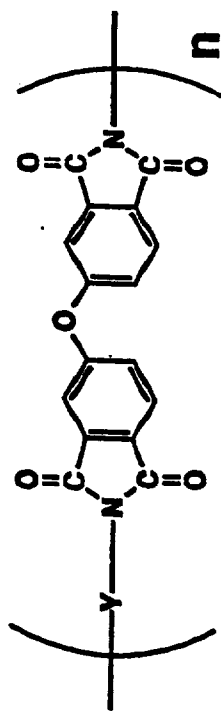
3) ポリイミド構造と耐熱性 (T_g) の関係

3) -a 原料ジアミンモノマーの分子鎖長の影響

表 2-2 に O D P A と異なった分子鎖長を有するエーテル系ジアミンから合成したポリイミドの対数粘度 (η)、ガラス転移温度 (T_g)、融解温度 (T_m) をまとめて示している。P2~P8 のいずれのポリイミドも η が 0.45~0.54 dl/g の範囲にそろっている。P1 のポリイミドは η 測定溶媒に溶解しなかったため η は測定できなかった。表中 P1~P4 はいずれもアミノ基の置換位置がパラ位のジアミン化合物から得られたポリイミドであり、P1 から P4 になるに従いエーテル基で結合されたフェニル基の数が増加しジアミンの分子鎖長は長くなっている。そしてポリイミド合成に使用したジアミンの分子鎖長が P1 から P4 へ長くなるに従い得られたポリイミドの T_g は 326°C、242°C、222°C、204°C と低くなって行く傾向があることが判る。この傾向はアミノ基の置換位置がメタ位であるジアミン化合物を用いた P5~P8 のポリイミドの場合においても同様であり、やはりジアミンの分子鎖長が P5 から P8 へと長くなるに従い、得られるポリイミドの T_g は 261°C、205°C、189°C、181°C と低くなって行くことがわかる。またポリイミドの T_m と用いたジアミン化合物の分子鎖長との間には明瞭な相関はみられないが、用いたジアミン化合物の芳香環の数が 2 個、4 個と偶数個の場合、 T_m が低くなる（パラ位にアミノ基を有するジアミンを用いた場合）か、または結晶性を発現しにくくなる傾向（メタ位にアミノ基を有するジアミンを用いた場合）があるのではないかと推測される。

Table 2-2

Characterization of polyimides obtained from ether diamines having different chain length.



Polyimide	dianhydride	diamine	Y	η (dl/g) ^a	T _g (°C) ^b	T _m (°C) ^b
P1	ODPA	1a		I.S. ^c	326	N.D. ^d
P2	ODPA	2a		0.52	242	374
P3	ODPA	3a		0.50	222	428
P4	ODPA	4a-p		0.45	204	332
P5	ODPA	1b		0.47	261	491
P6	ODPA	2c		0.49	205	N.D.
P7	ODPA	3c		0.45	189	318
P8	ODPA	4a-m		0.54	181	N.D.

a. Inherent viscosity (η) determined on 0.5% solutions in a solvent (p-chlorophenol/phenol=9/1 on the weight basis) at 35°C.

b. Differential Scanning Calorimetry at a heating rate of 16°C/min.

c. Insoluble in a solvent for η measurement.

d. Not detected.

図 2-11 に表 2-2 中のジアミン化合物中の芳香環の数に着目し、その数と得られたポリイミド P1 から P8 の T_g の関係についてまとめた結果を示す。この結果からわかる様にジアミン化合物中の芳香環の数が同じ場合（ジアミン化合物が異性体の関係にあり、ポリイミドは構造異性の関係にある場合）、パラ位にアミノ基を有するジアミン化合物から得られたポリイミドの T_g の方が、メタ位にアミノ基を有するジアミン化合物より得られるポリイミドの T_g よりも常に高く、分子鎖長が長くなるに従いその T_g の差は小さくなってゆく傾向があることがわかる。この結果はポリイミドの T_g は繰り返し単位中のイミド基の含有量に大きく支配されているものの、イミド基が芳香環に結合する結合のしかた（例えば、ジアミン中のエーテル結合に対してパラ位とかメタ位による相違）によっても変化することを意味しているものと考えられる。

以上より①ポリイミドを構成するジアミンモノマーの分子鎖長が長くなると得られるポリイミドの T_g は低くなる。②メタ位にアミノ基を有するジアミン化合物から得られるポリイミドの T_g はパラ位にアミノ基を有する対応する異性体ジアミン化合物から得られるポリイミドの T_g よりも低くなる、ことが明らかとなった。

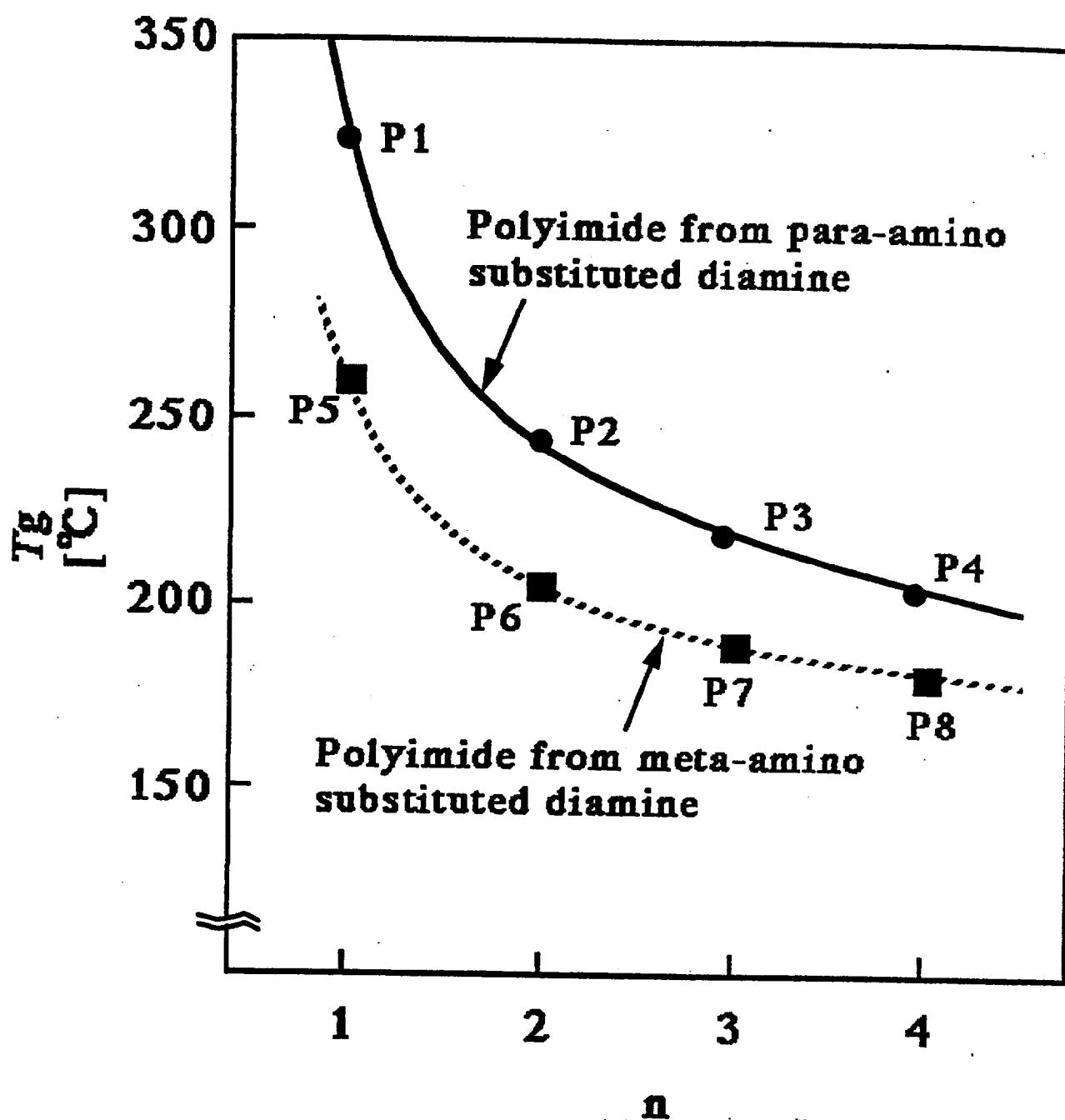
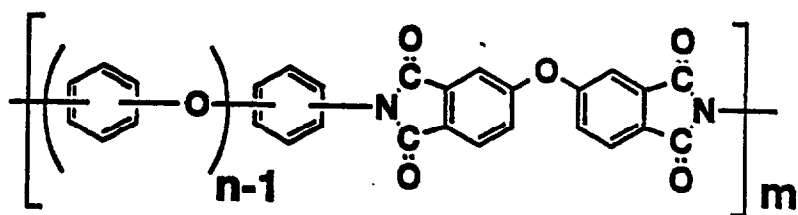


Fig.2-11 Effect of chain length of ether diamine on T_g of polyimide

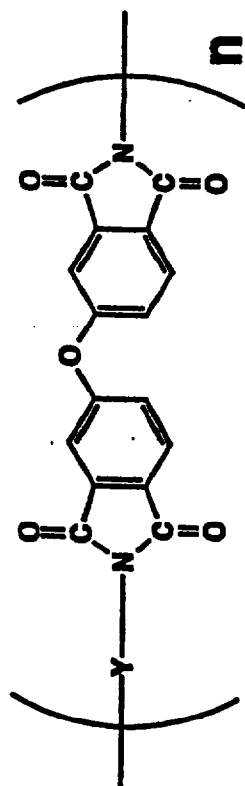


3) -b 原料ジアミンモノマー中のメタ結合含有量の影響

表 2-3 に芳香環の数が 2 個および 3 個のエーテル系ジアミンモノマーと O D P A とから得られるポリイミドの η 、 T_g 、 T_m をまとめて示す。いずれのポリイミドの η も 0.45dl/g~0.53dl/g の範囲におさまっている。表中 P2、P9、P10 のポリイミドはいずれも芳香環数 2 個のジアミノジフェニルエーテルの異性体ジアミンモノマーと O D P A とから得られるポリイミドであり、これらポリイミドは構造異性の関係にある。そして P2、P9、P10 の順にジアミンモノマー中のメタ結合の含有比率は増加しており、この順に従い得られたポリイミドの T_g は、242°C、219°C、205°C と低下してゆくことがわかる。またこの傾向は芳香環数 3 個のビス（アミノフェノキシ）ベンゼンの異性体ジアミンモノマーと O D P A とから得られるポリイミド P11、P12、P8、P13 においても同様であることがわかる。すなわち、P11、P12、P8、P13 のポリイミドはいずれも構造異性の関係にあり、この順で使用ジアミンモノマー中のメタ結合含有比率は増加している。そしてメタ結合の含有比率が増加するに従い得られたポリイミドの T_g は 222°C、201°C、189°C、168°C と低下してゆくことがわかる。また、P12 と P8 のポリイミドに着目すると、これら二つの原料ジアミンモノマー中のメタ結合の含有比率は同じであるにもかかわらず、メタ位にアミノ基が結合した原料ジアミンモノマーを用いたポリイミド P8 の方が低い T_g となることがわかる。以上より、①ポリイミドを構成するジアミンモノマー中のメタ結合含有比率が高くなると得られるポリイミドの T_g は低くなる。②ポリイミドを構成するジアミンモノマー中のメタ結合含有比率が同じ場合はメタ位にアミノ基を有するジアミンモノマーから得られるポリイミドの T_g の方が低くなる。ことが明らかとなった。

Table 2-3

Characterization of polyimides obtained from ether diamine isomers having two or three benzene rings.



Polyimide	dianhydride	diamine	Y	η (dV/g) ^a	T _g (°C) ^b	T _m (°C) ^b
P2	ODPA	2a		0.52	242	374
P9	ODPA	2b		0.50	219	325
P10	ODPA	2c		0.49	205	N.D. ^c
P11	ODPA	3a		0.50	222	428
P12	ODPA	3b		0.50	201	341
P8	ODPA	3c		0.45	189	318
P13	ODPA	3d		0.53	168	N.D.

a. Inherent viscosity (η) determined on 0.5% solutions in a solvent (p-chlorophenol/phenol=9/1 on the weight basis) at 35°C.

b. Differential Scanning Calorimetry at a heating rate of 16°C/min.

c. Not detected.

3) -c 原料ジアミンモノマー中のアミノ基置換位置の影響

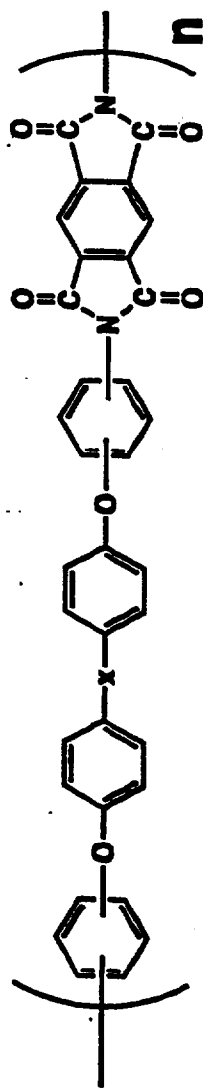
表 2-4 に芳香環数が 4 個のエーテル系ジアミンモノマーと無水ピロメリト酸（以後 PMDA と略記する）とから得られるポリイミドの η 、 T_g をまとめて示す。表中ジアミンの欄には表 2-1、図 2-7 および図 2-8 に示されているコードナンバーが記載されている。例えば P14 と P15 について見ると、P14 は 4,4'-ビス（4-アミノフェノキシ）フェニルスルフィド（コードナンバー；4d-p）と PMDA から得られるポリイミドを、また P15 は 4,4'-ビス（3-アミノフェノキシ）フェニルスルフィド（コードナンバー；4d-m）と PMDA から得られるポリイミドを示しており、原料ジアミンモノマー中のアミノ基の置換位置がパラ位であるかメタ位であるかの相違以外は全く同様な構造を有している構造異性の関係にあるポリイミドである。そして P16 と P17、P18 と P19、P20 と P21、P22 と P23、P24 と P25 も原料ジアミンモノマー中の中央の結合種 X が P14 と P15 の時のスルフィド基と異なるだけで、各々の関係は、P14 と P15 の構造異性の関係と同様な関係にあるポリイミドである。まず表中の η の欄より P22 のポリイミド以外のいずれのポリイミドの η も 0.46dl/g~0.53dl/g の範囲におさまっていることがわかる。そして構造異性の関係にあるポリイミドの T_g を比較すると、いずれもパラ位にアミノ基を有するジアミンモノマーから得られたポリイミドの T_g の方がメタ位にアミノ基を有するジアミンモノマーから得られたポリイミドの T_g よりも高いことがわかる。そしてその相違はもっとも差の少ないものでジアミンモノマー中央の結合種 X がカルボニル基のもので 59°C（P20 と P21 の T_g 差）、もっとも差の大きなものでジアミンモノマー中央の結合種 X がヘキサフルオロプロパン基のもので 92°C（P18 と P19 の T_g 差）もあること

がわかる。次に結合種 X の影響についてみる。パラ位にアミノ基を有するジアミンモノマーから得られたポリイミド (P14、P16、P18、P20、P22、P24) の内、最も T_g の低い P14 が 288℃、最も T_g の高い P24 が 320℃でありその相違は 32℃程度である。またメタ位にアミノ基を有するジアミンモノマーから得られたポリイミド (P15、P17、P19、P21、P23、P25) の内、最も T_g の低い P15 が 208℃、最も T_g の高い P25 が 254℃であり、その相違は 46℃であることがわかる。この結果より、原料ジアミンモノマーのアミノ基の置換位置がパラ位とメタ位の相違により得られるポリイミドの T_g は 59~92℃の範囲で変化するのに対し、ジアミンモノマー中央の結合種 X が異なることにより得られるポリイミドの T_g は 34~46℃程度の変化であることがわかる。

以上より、①ポリイミドを構成するジアミンモノマー中のアミノ基の置換位置の相違は、得られるポリイミドの T_g に大きな影響を与える。②ジアミンモノマー中のアミノ基の置換位置がメタ位のものから得られるポリイミドの T_g は、パラ位のものから得られるポリイミドの T_g と比較して 59~92℃低くなる。③ジアミンモノマーを構成する分子鎖中の結合種 X の相違が選られるポリイミドの T_g に与える影響は、ジアミン中のアミノ基の置換位置の影響よりも小さい。ことが明らかとなった。

Table 2-4

Effect of amino substituted position in ether diamine having four benzene rings on T_g of polyimide.



Polyimide	dianhydride	diamine	x	η (dl/g) ^a	T_g (°C) ^b
P14	PMDA	4d-p	-S-	0.49	288
P15	PMDA	4d-m		0.48	208
P16	PMDA	4f-p	CH ₃ -C-	0.51	304
P17	PMDA	4f-m	CH ₃ -C-	0.54	218
P18	PMDA	4g-p	CF ₃ -C-	0.53	310
P19	PMDA	4g-m	CF ₃ -C-	0.49	218
P20	PMDA	4e-p	O -C-	0.46	289
P21	PMDA	4e-m		0.51	230
P22	PMDA	4b-p		LS. ^c	310
P23	PMDA	4b-m		0.49	250
P24	PMDA	4c-p	O -S- O	0.47	320
P25	PMDA	4c-m		0.49	254

a. Inherent viscosity (η) determined on 0.5 % solutions in a solvent (p-chlorophenol/phenol=9/1 on the weight basis) at 35°C.

b. Differential Scanning Calorimetry at a heating rate of 16°C/min.

3) -d テトラカルボン酸二無水物構造の影響

表2-5にメタ位にアミノ基を有する芳香環数が4個の各種エーテル系ジアミンモノマーと各種テトラカルボン酸二無水物から得られるポリイミドの T_g をまとめて示す。表中縦の欄にはジアミンモノマー中央の結合種Xの種類を、また横の欄にはテトラカルボン二無水物の無水物基以外の部分の構造と、対応するテトラカルボン酸二無水物の略称を記載している。まずPMDAの欄に着目してみると、エーテル系ジアミンモノマー中央の結合種Xがスルホン基、直接結合、カルボニル基、ヘキサフルオロプロパン基、イソプロピリデン基、エーテル基、スルフィド基と変化するに従い、ポリイミドの T_g は 254°C から 208°C へと低下してゆく傾向が有ることがわかる。この結合種Xの相違によるポリイミドの T_g の変化挙動はテトラカルボン酸二無水物成分が、DSDA、6FDA、BPDA、BTDA、ODPA、HQDAのいずれの場合においても同様な傾向を示し、ジアミン中の結合種Xがスルホン基からスルフィド基に変化するに従いポリイミドの T_g は低下してゆく。またジアミンモノマー中の結合種Xがスルホン基の場合に着目すると、テトラカルボン酸二無水物成分がPMDA、DSDA、6FDA、BPDA、BTDA、ODPA、HQDAと変化するに従い、ポリイミドの T_g は 254°C から 200°C まで低下してゆく傾向があることがわかる。このテトラカルボン酸二無水物成分の構造の相違によるポリイミドの T_g の変化挙動は結合種Xが、直接結合、カルボニル基、ヘキサフルオロプロパン基、イソプロピリデン基、エーテル基、スルフィド基のいずれの場合においても同様な傾向を示し、テトラカルボン酸二無水物成分がPMDAからHQDAに変化するに従いポリイミドの T_g は低下する。このように、エーテル系ジアミン中の結合種Xおよびテトラカルボ

ン酸二無水物構造のフレキシビリティが増加してゆくに従い得られるポリイミドの T_g は低下してゆくことがわかる。そしてこの結果より、表中に示されているモノマーを適切に組み合わせることにより、 T_g が 254℃から 169℃のポリイミド構造を自由に選択できることがわかる。

Table 2-5 T_g 's of polyimides and their chemical structures.

$\left(\text{Ph-O-X-Ph-O-Ph-N} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{R} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{N} \right)_n$		$T_g (^{\circ}\text{C})^a$							
X	R	PMDA	DSDA	6FDA	BPDA	BTDA	ODPA	HQDA	
$\text{O}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{O}$		254	237	236	235	224	211	200	
$-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CF}_3$		250	232	228	221	216	199	195	
$-\text{C}(=\text{O})-\text{CF}_3$		230	222	214	211	205	193	183	
$-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$		218	215	209	208	201	189	182	
$-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$		218	212	202	202	195	184	178	
$-\text{O}-$		212	208	200	199	192	181	171	
$-\text{S}-$		208	207	200	195	186	175	169	

a: Differential Scanning Calorimetry at a heating rate of 16°C/min

4) ポリイミド構造と加熱熔融流動性の関係

4) - a 熔融流動開始温度

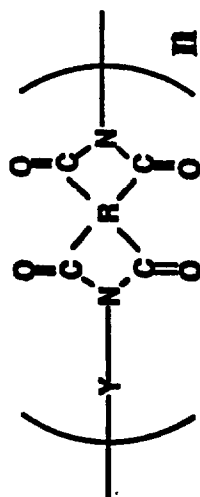
表 2-6 に種々の芳香環数、アミノ基置換位置、結合種を有するエーテル系ジアミンモノマーと各種テトラカルボン酸二無水物とから得られるポリイミドの熔融流動開始温度をまとめて示す。表中ジアミンの欄はアミノ基の置換位置、芳香環数で分類されており、構造の欄にはジアミンモノマーのコードナンバーが記載されている。また熔融流動開始温度の欄はポリイミド合成に用いたテトラカルボン酸二無水物の種類により分類されている。例えば表中一番上の行は、パラ位にアミノ基を有する芳香環 1 つのジアミンモノマー、1 a (1,4-ジアミノベンゼン) と PMDA、BPDA、BTDA、ODPA、HQDA から得られるポリイミドの熔融流動開始温度を示しているが、いずれも N.F. の記載があり、500℃までの測定温度内においては熔融流動しなかったことを示してある。また表中一番下の行における、メタ位にアミノ基を有する芳香環数 4 個のジアミンモノマー、4 g-m (2,2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン) と PMDA、BPDA、BTDA、ODPA、HQDA とから得られるポリイミドは、それぞれ、380℃、265℃、265℃、255℃、240℃で熔融流動し始めることを示している。この結果より、パラ位にアミノ基を有するジアミンモノマーを使用した場合、芳香環数 2 個以上を有するジアミンモノマーを用い、しかもテトラカルボン酸二無水物成分としては、BTDA 以上のフレキシビリティを有する構造を選択することにより初めて熔融流動性を有するポリイミドが得られることがわかる。また PMDA をテトラカルボン酸二無水物成分として選択し、パラ位にアミノ基を有するジアミンモノマーを用いた場合は、芳香環数が 4 個のジアミンモノ

マーを選択しても熔融流動するポリイミドが得られなかったことがわかる。一方、メタ位にアミノ基を有するジアミンモノマーを使用した場合は、芳香環数1個のジアミンモノマーを用いても、テトラカルボン酸二無水物成分としてHQDAを選択すれば熔融流動性を有するポリイミドが得られることがわかる。またテトラカルボン酸二無水物成分としてPMDAを選択した場合においても、メタ位にアミノ基を有するジアミンモノマーを用いた場合は、芳香環数3個以上のジアミンモノマーを選択すれば熔融流動性を有するポリイミドが得られることがわかる。

4) -b ポリイミド構造と熔融流動性

表2-7には表2-6のデーターからポリイミド構造と熔融流動性の関係について描いた模式図を示す。表2-8中の黒塗りの部分は熔融流動性を有する領域を白抜きの部分は熔融流動性を有さない領域を示している。この図より、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル（パラ位にアミノ基を有し、芳香環数2個のジアミン化合物）とPMDAとから構成される従来のポリイミド構造（KAPTONTM、VEPELTM等）は熔融流動性を有さない領域にふくまれていることがわかる。またエーテル系のジアミン化合物とは異なるが、3,3'-ジアミノベンゾフェノン（メタ位にアミノ基を有し、芳香環数2個のジアミン化合物）とBTDAとから構成されるNASAが開発したLARC-TP1は熔融流動性を有する領域に含まれていることがわかる。

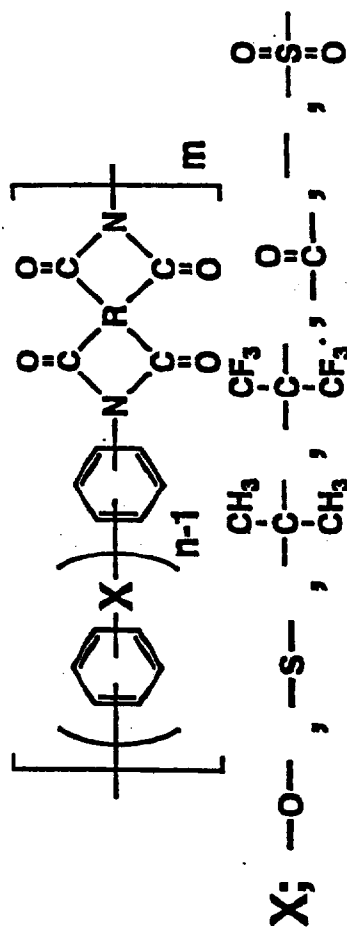
Table 2-6 Melt flow start temperature of polyimide and its structure

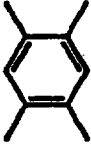
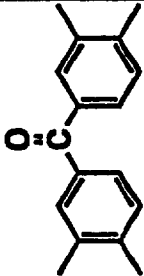
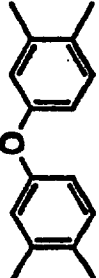
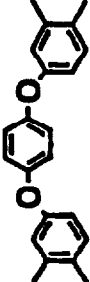


Diamine ; Y			Melt flow start temperture (°C)					
Amino substituted position	Number of benzene rings	Structure	Dianhydride ; R					
			PMDA	BPDA	BTDA	ODPA	HQDA	
para	1	1a	N.F.*	N.F.	N.F.	N.F.	N.F.	
	2	2a	N.F.	N.F.	440	360	350	
	3	3a	N.F.	N.F.	N.F.	430	----	
		3b	N.F.	N.F.	445	345	----	
	4	4a-p	N.F.	----	----	335	----	
		4b-p	N.F.	430	----	----	----	
	meta	1	1b	N.F.	N.F.	N.F.	N.F.	290
		2	2c	N.F.	310	355	280	290
3		3c	----	390	----	320	----	
		3d	315	285	260	220	----	
4		4a-m	260	270	260	245	235	
		4b-m	385	300	325	270	----	
		4c-m	330	300	285	275	265	
		4d-m	265	255	260	235	230	
	4e-m	280	275	270	250	265		
	4f-m	345	----	----	----	----		
	4g-m	380	265	265	255	240		

*) Melt flow was not observed at a temperature lower than 500°C

Melt flowability of polyimides and their structures



Diamine		R				
		 PMDA	 BPDA	 BTDA	 ODPA	 HQDA
para	n					
	1					
	2					
	3					
meta	4					
	1					
	2					
	3					
	4					

☐ Infusible

☐ Melt flowable

5) 高耐熱性を有する溶融流動可能なポリイミド

上記の3) ポリイミド構造と耐熱性(T_g)の関係、および4) ポリイミド構造と加熱溶融流動性の関係の検討結果より T_g が 250°C 以上であり、しかも溶融流動性を有する2種のポリイミドを選択し、その溶融粘度と耐熱性について検討した結果を表2-8にまとめて示す。選択したポリイミド構造は、4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン(コードナンバー; 4c-m)とPMDAから構成されるポリイミドA構造と、4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル(コードナンバー; 4b-m)とPMDAとから構成されるポリイミドB構造である。表2-8の結果より、ポリイミドAもポリイミドBも 420°C において各々 $452\text{ Pa}\cdot\text{sec}$ と $410\text{ Pa}\cdot\text{sec}$ の溶融粘度を有していることがわかる。通常、溶融粘度が $1000\text{ Pa}\cdot\text{sec}$ 以下ならば射出成形が可能なことから、いずれのポリイミドの溶融粘度も射出成形が可能なレベルであると判断できる。また耐熱性の評価結果からは、ポリイミドAは T_m が観測されないことより非晶性のポリイミドと考えられる。一方、ポリイミドBは T_m を 388°C に有していることから結晶性のポリイミドと考えられる。また熱酸化安定性の尺度の一つである5%重量減少温度(T_{d5})の比較からは、ポリイミドBの T_{d5} が 550°C に対し、ポリイミドAの T_{d5} は 538°C とやや低いことが判る。この熱酸化安定性の相違はポリイミドAとポリイミドBの繰返し単位構造中に含有される構造の相違、すなわちジフェニルスルホン構造(ポリイミドA)とビフェニル構造(ポリイミドB)の熱酸化安定性の相違に起因しているものと推定される。

Table 2-8 Basic properties of melt processable polyimides

Items	Test Method	Unit	Polyimide A	Polyimide B
η	—	dl/g	0.48	0.50
T_g	DSC	°C	254	250
T_m	DSC	°C	N.D.	388
$T_{d5}^{*)}$	TGA	°C	539	550
Melt Viscosity (at 420°C under 100kg load)	Flow Tester	Pa · sec	452	410

***) 5% weight reduction temperature in air**

表 2-9 にポリイミド B を用いて得た射出成形体の基本物性を、他の射出成形可能な耐熱性樹脂および焼結成形したポリイミド (VESPELTM) 物性と比較したデータ^{1,2)}を示す。このデータよりポリイミド B の機械物性は従来の樹脂と比較して同等以上であり、その耐熱性は格段に優れていることがわかる。尚このデータは三井化学(株)の資料より引用したものである。

Table 2-9 Basic properties of polyimide B

Items	Unit	polyimide B	PEEK	<ULTEM> 1000	<VESPEL> (SP-1)*
T _g	°C	250	143	215	-----
T _m	°C	388	334	-----	-----
Density	g/cc	1.33	1.30	1.27	1.36
Tensile Strength	kgf/mm ²	9.40	9.90	10.7	7.38
Flexural Strength	kgf/mm ²	14.0	14.5	14.8	9.84
Flexural Modulus	kgf/mm ²	300	380	337	253
Compression Strength	kgf/mm ²	12.2	12.2	14.3	-----
Izod Impact Strength (Notched)	kgfcm/cm	9.0	7.0	5.0	-----

* Cited from "Engineering Plastics". Edited by T.Hirai, Plastic Age Press, p209(1984)

2 - 4 総括

エーテル系ジアミンモノマーの構造に着目し、そのジアミンモノマーから得られるポリイミド構造と耐熱性および加熱熔融流動性の関係について、1) ジアミンモノマー中のアミノ基の置換位置がパラ配位で分子鎖長が短い程、高耐熱性（高ガラス転移温度）のポリイミドを与える。2) ジアミンモノマー中のアミノ基の置換位置がメタ配位で分子鎖長が長い程、優れた加熱熔融流動性を有するポリイミドを与える。3) ジアミンモノマー中の芳香環結合基の種類により、耐熱性、結晶性、加熱熔融流動性が変化する。ことを示した。そして 4,4'-ビス（3-アミノフェノキシ）ジフェニルスルホンと PMDA から構成されるポリイミドおよび、4,4'-ビス（3-アミノフェノキシ）ビフェニルと PMDA から構成されるポリイミドがガラス転移温度 250℃以上で熔融成形可能なポリイミドであることを示した。

引用文献（第2章）

- 1) F.W.Harris and L.H.Lanier, in Structure-Solubility Relationships in Polymers, (Eds, F.W.Harris and R.B.Scymour), Academic Press, New York, 183(1977)
- 2) E.A.Collins, J.Bares and F.W.Billmeyer, Jr., "Experiments in Polymer Science", JOHN WILEY & SONS, New York (1973)
- 3) S.Tamai, A.Yamaguchi and M.Ohta, Polymer, 37, 3683 (1996)
- 4) 小野木重治、化学者のためのレオロジー、化学同人、p23 (1982)
- 5) G.Brode, J.Polym.Sci., Polym.Chem.Edn., 12, 575(1974)
- 6) F.J.William and P.E.Donahue, J.Org.Chem., 42(21), 3414(1997)
- 7) S.Tamai, W.Yamashita and A.Yamaguchi, Int. SAMPE, Tech.Conf.Series, 26, 365(1994)
- 8) 特開昭 61-194050
- 9) 特開昭 62-70347
- 1 0) Chem.Abst., 62, 10636(1965)
- 1 1) S.V.Vinogradova and G.L.Slonimskii et al., Polym.Sci. USSR., 11(12), 3098(1969)
- 1 2) 山口彰宏、太田正博、玉井正司、山口桂三郎、森田守次、第 44 回高分子学会年次大会予稿集 44(1)、84(1995)

第3章 4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニルを一成分とするコポリイミドの特性評価

3-1 緒言

第2章の検討結果より見出された 4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニルとPMDAとから構成されるポリイミドは高耐熱性($T_g=250^{\circ}\text{C}$ 、 $T_m=388^{\circ}\text{C}$)を有する結晶性の加熱溶融成形可能なポリイミドであったため、レオロジー的な検討やモロロジー的な検討が多く^{1)~13)}の研究者により行われている。この結晶性を有するという特徴は、樹脂としての耐薬品性、耐熱性を考えた場合、非常に有利な性質である。しかし、加熱溶融成形性の観点から考えると、成形材料として用いる場合は少なくとも結晶融解温度以上の加熱温度が必要となり、このポリイミドの場合について考えれば最低でも 388°C 以上の高温加熱が必要となる。そこで著者は、成形加工時は非晶状態を保持し比較的低い温度での成形加工を可能とし、その後、後結晶化させることにより耐薬品性、耐熱性を保持させる方法はないかと考えた。そして、このポリイミドの結晶化速度を制御することができれば、この目的を達成できるのではないかと考えた。ポリマーの結晶状態はポリマー分子の規則正しい配列により形成されとの考えからポリマーの繰返し単位構造中に配列を乱す因子を導入し、その因子の導入量を変化させることにより結晶化速度を制御できる可能性があると考えた。

以上の様な考えの基に本章においては 4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニルとPMDAとから構成されるポリイミド骨格の中に、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(以後 4,4'-ODAと略記する。)または 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボ

ン酸二無水物（以後B P D Aと略記する。）とから誘導される耐熱性を有するポリイミドユニットを導入することにより、繰り返し単位構造中に配列を乱す因子を導入することとした。そして、その導入量と結晶化速度および熔融流動性の関係について検討することにより、結晶化速度の制御方法を見出そうと試みた。

3-2 実験と評価

3-2-1 出発原料

4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニルは第2章2-2-3項の方法に従い合成した。4,4'-ODA、PMDA、BPDAは第2章2-2-1項に記載の入手先から入手したものをそのまま使用した。

3-2-2 評価方法

本章におけるポリイミドの評価に用いた方法のうち、対数粘度数(η)、ガラス転移温度(T_g)と融解温度(T_m)、は第2章2-2-2項に記載の方法でおこなった。その他の評価方法は以下の通りである。

1) 熱酸化安定性(1%重量温度、 T_{d1})

島津製作所製 Shimadzu 40 type 熱重量分析計(TG ; Thermogravimetric analyser)を用いて測定する。ポリイミド粉を白金セル中に約 10mg 精秤し、空気中で $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の加熱速度で 100°C まで加熱し、 100°C で 2 時間保持した後、さらに $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の加熱速度で 800°C まで加熱する。重量 vs 温度のカーブから、 100°C の時点を基準として 1% の重量が減少した時点の温度を読み取り、1% 重量減少温度(T_{d1})として表示した。

2) 熔融粘度

第2章2-2-2項5)と同様にして測定した。測定は 380°C 、 400°C 、 420°C の温度で実施した。

3) 結晶化度¹⁴⁾

ポリイミドの結晶化度は日本分光社製広角X線回折装置(WAXS)を用いて測定した。測定には平滑サンプルホルダーと

グラファイトモノクロメーターを用い、対陰極にはCuを用いて50KV/200mAの走査条件で測定した。1 sカウント密度は0.02度(2 θ)とし、5から50度(2 θ)の範囲で測定した。まず、ポリイミド粉を420℃で5分間、100Kg/cm²Gの圧力下に圧縮成形しフィルム化した後、氷水につけて急冷し、50～70ミクロン厚みの非晶質状態のフィルムを作成する。この非晶質状態のフィルムと結晶化の進んだフィルムのX線回折ハローを比較することにより結晶化度を求めた。図3-1に例を示す。図3-1中、破線は非晶質状態のポリイミドのハローを示している。また、実線は結晶状態のハローを示している。この図より結晶によるハロー部分の面積を全体の面積の100分率で表示することにより結晶化度を求めた。図中の実線で示されているハローは、4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニルとPMDAから得られるポリイミドを非晶化後、320℃のオープン中に60分保持した際のハローを示している。

4) 結晶化速度

上記3)項で作成した非晶質のポリイミドフィルムを窒素雰囲気下320℃のオープン中に放置し、オープン中での滞留時間と、フィルムの結晶化進行度合いを測定する¹⁴⁾ことにより比較した。

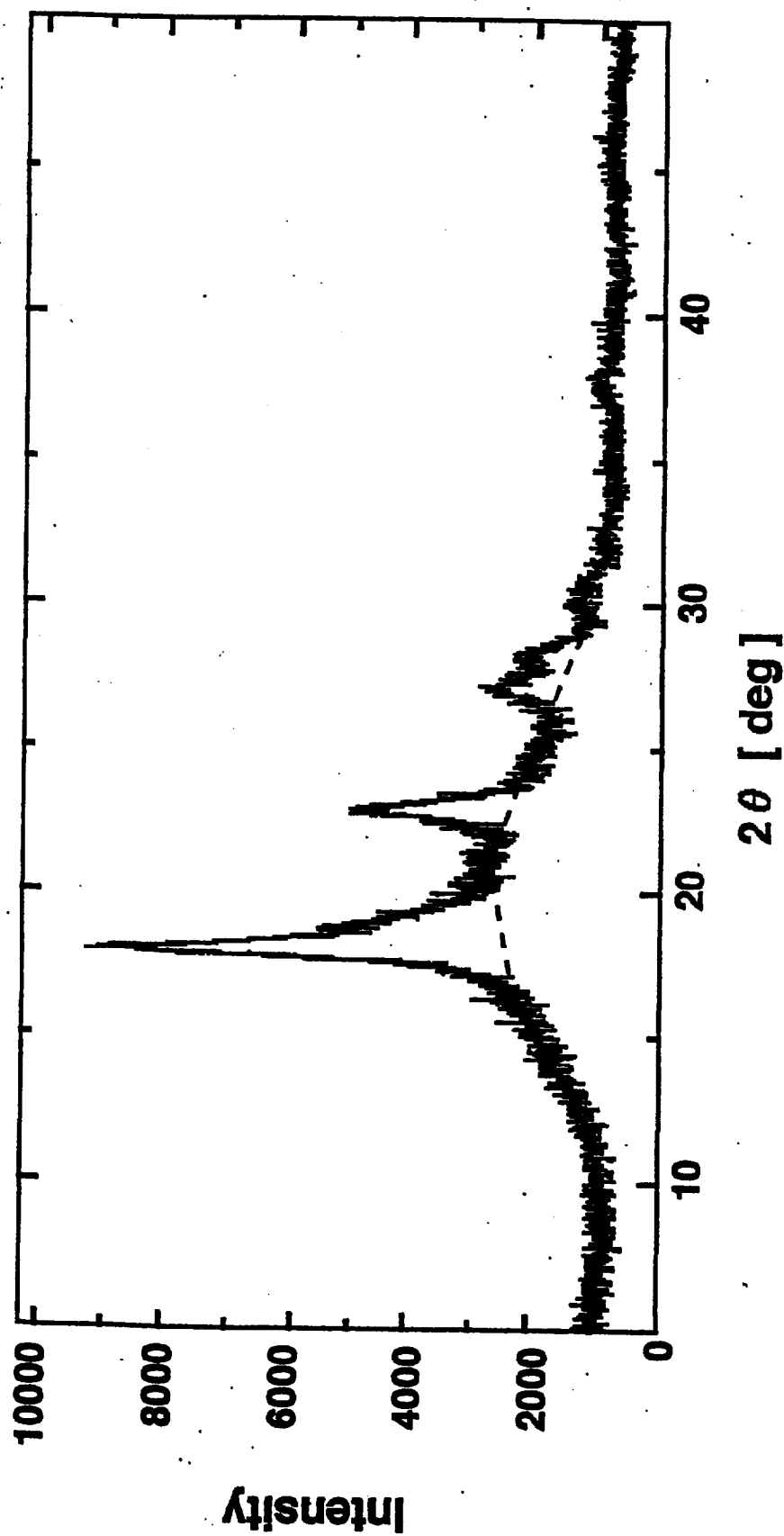


Fig.3-1

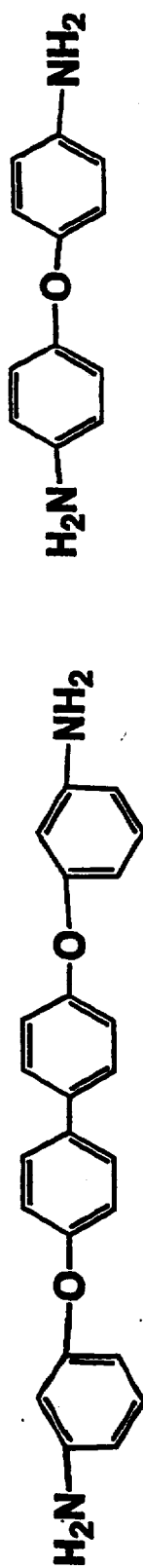
**WAXS of polyimide A (Table 1, Code A), after 60min storage in an oven at 320°C.
The dotted line represents a quenched, fully amorphous sample.**

3-2-3 ポリイミドおよびコポリイミドの重合

本章におけるポリイミドおよびコポリイミドは図3-2に示すジアミンモノマーとテトラカルボン酸二無水物を塩基性触媒の存在下、クレゾール中で加熱する一般的な方法で重合した。ジアミンモノマーとしては4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル(以後BABと略記する。)と4,4'-ODAを、テトラカルボン酸二無水物としてはPMDAとBPDAを用いた。ポリイミドおよびコポリイミドの重合においては、その骨格構造の相違が物性に極力反映される様にとの考えから、分子量(η :対数粘度)は一定の範囲におさまる様に考慮した。分子量を制御するにあたってはテトラカルボン酸二無水物成分とジアミンモノマー成分のモル比を適正に選択することによりコントロールした。モル比(=テトラカルボン酸二無水物成分のモル数/ジアミンモノマー成分のモル数)はジアミンモノマー成分のモル数が過剰になる様に設定した。目標とする分子量のポリイミドを得るための設定モル比は原料モノマー成分の組成比によって若干異なるが、おおよそモル比を0.950~0.975の範囲で変化させることにより η が0.45dl/g~0.55dl/gの範囲のポリイミドを合成することができた。またポリマーの分子末端においてはジアミンモノマー成分が過剰になる様にモル比を設定したことより無水フタル酸をポリマー末端封止剤として用いることとし、その使用量はジアミンモノマー成分のモル数とテトラカルボン酸二無水物成分のモル数の差の2倍のモル数を用いることとした。また得られたポリイミドおよびコポリイミド粉の乾燥温度は、乾燥前のウェット状態のポリイミドおよびコポリイミドを用いて予備的にDSCにより測定したポリイミドおよびコポリイミドの T_g (ガラス転移温度)より20℃低い温度に設定した。予備的なDSC測定において T_g が読み取れな

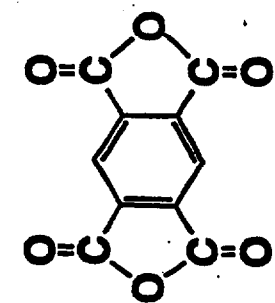
いものについては全て 200℃で乾燥することとした。以下コポリイミド重合の典型的な例を示す。

攪拌機、コンデンサー、窒素導入管、温度計を有する 5000ml 五つ口フラスコに、B A B 331.56g (0.90 モル)、4,4'-O D A 20.02g(0.10 モル)、P M D A 207.20g(0.95 モル)、14.84g(0.10 モル)、 γ -ピコリン 14g と m-クレゾール 3500g を装入し、窒素雰囲気下において 150℃で 4 時間加熱攪拌を行う。その後反応マスを冷却し、ホモミキサー中で高攪拌下にある大過剰のメチルエチルケトン中に排出する。析出したコポリイミド粉は濾別後メチルエチルケトンを用いて数回洗浄を行った後エアーオーブン中 230℃で 4 時間乾燥する。得られたコポリイミド粉の収量は 534.9g (収率 99.5%) であり、対数粘度数 0.50dl/g、ガラス転移温度 252℃を有していた。

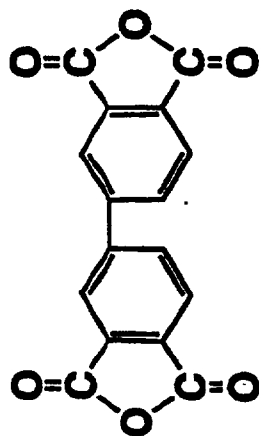


BAB

4,4'-ODA



PMDA



BPDA

Fig.3-2 Chemical structures of monomers used for polymer synthesis

3-3 結果と考察

1) ポリイミドおよびコポリイミドの重合

ポリイミドおよびコポリイミドの重合は第2章、図2-10に示したワンステップ法を用い、塩基性触媒の存在下、フェノール系溶剤中でジアミンモノマー成分とテトラカルボン酸二無水物成分を重縮合させる方法で重合した。表3-1に合成したポリイミドおよびコポリイミドのモノマー成分組成比率と各ポリマーのサンプルコードをまとめて示す。

Table3-1 Monomer compositions and sample codes

Sample codes	BAB ^{*1)} (mol%)	4,4'-ODA ^{*2)} (mol%)	PMDA ^{*3)} (mol%)	BPDA ^{*4)} (mol%)
A	100	0	100	0
B	98	2	100	0
C	95	5	100	0
D	90	10	100	0
E	87	13	100	0
F	70	30	100	0
G	100	0	90	10
H	100	0	80	20
I	100	0	50	50
J	100	0	20	80
K	100	0	0	100

*1) 4,4'-bis(3-aminophenoxy)biphenyl

*2) 4,4'-oxydianiline

*3) Pyromellitic dianhydride

*4) 3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride

2) コポリイミド組成と耐熱性の関係

表3-2に合成したポリイミドおよびコポリイミドの対数粘度数 (η)、ガラス転移温度 (T_g)、融解温度 (T_m)、および熱酸化安定性の一つの尺度である1%重量減少温度 (T_{d1})をまとめて示している。A~Kのいずれのポリマーも η が 0.47~0.53dl/g の範囲にそろっている。表中AはB A BとP M D Aとから構成されるホモポリイミドである。B~FはB A B、4,4'-O D AとP M D Aとから構成されるコポリイミドであり、4,4'-O D Aのジアミンモノマー成分としての含有モル%は、B、C、D、E、Fの順に、2%、5%、10%、13%、30%と増加している。これらB~Fのコポリイミドの T_g は248°C~253°Cの範囲に有り、ホモポリマーであるAポリイミドの T_g (=250°C) とほぼ同レベルの T_g を有していることがわかる。また T_m について見ると、A~FのポリマーのうちホモポリイミドであるAだけが388°Cの融点を有しているものの、B~Fのコポリイミドはいずれも融点が観測されないことがわかる。さらに、1%重量減少温度 T_{d1} の欄を見ると、B~Fのコポリイミドの T_{d1} 値は508°C~515°Cの範囲にあり、いずれの値もホモポリイミドであるAの T_{d1} 値の517°Cとほぼ同レベルの値を示していることがわかる。 T_{d1} 値は空気中での加熱により1%の重量減少が観測される温度を表わしていることより、 T_{d1} の値が大きいほど熱酸化安定性に優れていることを意味する。したがって、この結果はA~Fのポリマーはいずれも同レベルの熱酸化安定性を有していることを示している。これらの結果よりB A BとP M D Aとから構成されるポリイミド骨格にコポリマー成分として4,4'-O D A成分を2~30モル%導入しても、 T_m が観測されなくなることを除けば、得られるコポリイミドのガラス転移温度、熱酸化安定性等の基本的な熱物性は

ホモポリイミドであるAとほとんど差がないことがわかる。

表中KはBABとBPDAとから構成されるホモポリイミドである。G～JはBAB、PMDAとBPDAとから構成されるコポリイミドであり、BPDAのテトラカルボン酸二無水物成分としての含有モル%は、G、H、I、Jの順に、10%、20%、50%、80%と増加している。これらG～JのコポリイミドとPMDA成分が100%であるAおよびBPDA成分が100%であるKの T_g を比較すると、BPDA成分の含有モル%が増加するに従い、すなわちA、G、H、I、J、Kの順に T_g は、250℃、246℃、239℃、232℃、229℃、225℃と徐々に低下して行くことがわかる。またBPDAをコポリマー成分として得られたG～Jのコポリイミドも、BABとBPDAとから構成されるホモポリイミドであるKも T_m を示さないことがわかる。また T_d1 値について見るとGからJの順にやや増加傾向がある様に見受けられるが、ホモポリイミドであるAとKの T_d1 値を考えあわせると明瞭な傾向ではないと判断される。

以上の結果より、BABとPMDAとから構成されるポリイミドAの骨格にコポリマー化成分として、4,4'-ODAの様なジアミンモノマーを2～30モル%導入しても、またBPDAの様なテトラカルボン酸二無水物成分を10～80モル%導入しても得られるコポリイミドは結晶融解温度 T_m を示さなくなることがわかる。これは、Aの繰返し単位構造中に結晶化のための配列を乱す因子、すなわち、4,4'-ODAとPMDAとから構成されるポリイミドユニットや、BABとBPDAとから構成されるポリイミドユニットが導入されたためにポリイミド分子が規則正しい配列を取り難くなり、そのために結晶化しにくくなったものと推定される。またポリイミドAの骨格に

4,4'-ODAとPMDAとから構成されるポリイミドユニットを導入したコポリイミドにおいてはそのガラス転移温度も熱酸化安定性もホモポリイミドであるAと同レベルであった。この結果よりコポリマー化成分を選択することにより耐熱性は保持したままで結晶性をくずすことができることが明らかとなった。一方、BABとBPDAとから構成されるポリイミドユニットを導入したコポリイミドにおいては、そのガラス転移温度は低下する傾向を示したが、熱酸化安定性はホモポリマーAと同レベルであった。この結果より基本骨格に導入するコポリマー化成分から構成されるポリイミドの T_g が基本骨格を構成するポリイミドの T_g よりも低い場合、得られるコポリイミドの T_g はそのモノマー成分比に対応して低下してゆくが、熱酸化安定性はポリイミドが本来有する特性であるために大きな影響は受けないことがわかった。

Table3-2 Basic properties of synthesized polyimides and copolyimides

Sample codes	η ^{*1)} (dl/g)	T_g ^{*2)} (°C)	T_m ^{*2)} (°C)	T_d1 ^{*3)} (°C)
A.....	0.48	250	388	517
B.....	0.50	248	N.D. ^{*4)}	515
C.....	0.51	248	N.D.	501
D.....	0.50	252	N.D.	508
E.....	0.51	253	N.D.	510
F.....	0.50	249	N.D.	514
G.....	0.47	246	N.D.	503
H.....	0.47	239	N.D.	514
I.....	0.52	232	N.D.	527
J.....	0.53	229	N.D.	529
K.....	0.50	225	N.D.	536

^{*1)} Inherent viscosity was measured at a concentration of 0.5% in a solvent (p-chlorophenol/phenol=9/1 on the weight basis) at 35°C

^{*2)} D.s.c at a heating rate of 16°C min⁻¹.

^{*3)} Temperature where the sample loss 1% of its weight under air atmosphere measured by t.g.a. with a 10°C min⁻¹ heating rate.

^{*4)} Not detected.

3) コポリイミド組成と加熱溶融流動性の関係

表3-3にポリイミドおよびコポリイミドの溶融粘度をまとめて示す。A~Fのポリイミドおよびコポリイミドについては380℃、400℃、420℃における溶融粘度を、またG~Kについては420℃における溶融粘度を示している。この結果よりA、B、Fは380℃において溶融流動しなかったことがわかる。AはBABとPMDAとから構成されるポリイミドであり、388℃に融解温度(T_m)を有していることより、 T_m より低い380℃では結晶が融解しないため溶融流動しなかったと考えられる。

図3-3にはA~Fのポリイミドおよびコポリイミドについて、380℃、400℃、420℃における溶融粘度と、ポリマーの繰返し単位中の4,4'-ODAユニットの含有量の関係についてまとめた。なお図中の破線部は推定値を実線部は実測値を示している。図3-3の結果より400℃および420℃においては、ポリマーの繰返し単位中の4,4'-ODAの含有量が増加するに従い溶融粘度が増加する傾向が有ることがわかる。A~FのポリイミドおよびコポリイミドはBAB、4,4'-ODAとPMDAとから構成されており、4,4'-ODAの含有量が増加するとゆうことは、ポリマーの繰返し単位中の4,4'-ODA/PMDAのポリイミドユニットの含有量が増加することを意味する。4,4'-ODA/PMDAから構成されるポリイミドは不融特性を有することで知られているKAPTONTMやVESPELTMの基本骨格構造であり、コポリイミドの繰返し単位中にこの不融特性を有するユニットが増加してゆくために、得られるコポリイミドの溶融流動性が損なわれてきているものと考えられる。380℃の結果をみると、4,4'-ODAの含有量が10%程度の時に最も低い溶融粘度を示すことが

わかる。先に述べた様に、4,4'-ODAの含有量が0%のポリイミドAは388℃に T_m を有しているために熔融流動せず、4,4'-ODAの含有量が10%以下の領域においては、4,4'-ODAの導入によりAの結晶構造が乱されてくるためにコポリイミド化の効果が現れ、熔融粘度が低下してゆくのだと考えられる。一方、4,4'-ODAの含有量が10%以上の領域においては400℃、420℃の結果より考察した様に4,4'-ODA/PMDAの不融特性を有するユニットが増加するために熔融流動性が阻害されて熔融粘度が上昇してゆくものと考えられる。

一方、表3-4の結果より、BAB、PMDAとBPDAから構成されるポリイミドおよびコポリイミド、すなわちAとG~Kのポリマーについてみると、繰り返し単位中のBPDAの含有量が0% (A)、10% (G)、20% (H) と増加するに従いその熔融粘度は430 Pa. sec、410 Pa. sec、390 Pa. sec と徐々に低下して行くものの、BPDAの含有量が50% (I) 以上の領域においては、その熔融粘度は350~360 Pa. sec の範囲でほぼ同レベルの熔融粘度となることがわかる。

以上の結果よりコポリイミドの熔融流動性はコポリマー化するユニットが構成するポリイミドユニットの相違により大きく変化することがわかる。すなわち不融特性を有する4,4'-ODA/PMDAを構成する4,4'-ODAを用いてコポリマー化を図った場合は10%以上の含有量になると不融特性によりコポリマーの熔融流動性が阻害され、一方、第2章の検討結果からわかる様に優れた熔融流動性を有するBAB/BPDAを構成するBPDAを用いてコポリマー化を図った場合はその含有量が増加するに従いその熔融流動性は向上してゆくことが明らかとなった。

Table3-3 Melt-flow viscosities of polyimides and copolyimides

Sample codes	Melt-flow viscosity (Pa.sec) ^{*1)} Measurement temp. (°C)		
	380	400	420
A	N.F. ^{*2)}	760	430
B	N.F. ^{*2)}	870	460
C	1910	810	470
D	1320	720	470
E	1900	910	510
F	N.F. ^{*2)}	10200	2670
G	— ^{*3)}	— ^{*3)}	410
H	— ^{*3)}	— ^{*3)}	390
I	— ^{*3)}	— ^{*3)}	350
J	— ^{*3)}	— ^{*3)}	360
K	— ^{*3)}	— ^{*3)}	350

*1) Measurd by using a Flow-Tester setting an orifice with 1mm diameter and 10mm length, under 100kg cm² load.

*2) Did not melt-flow.

*3) Did not measure.

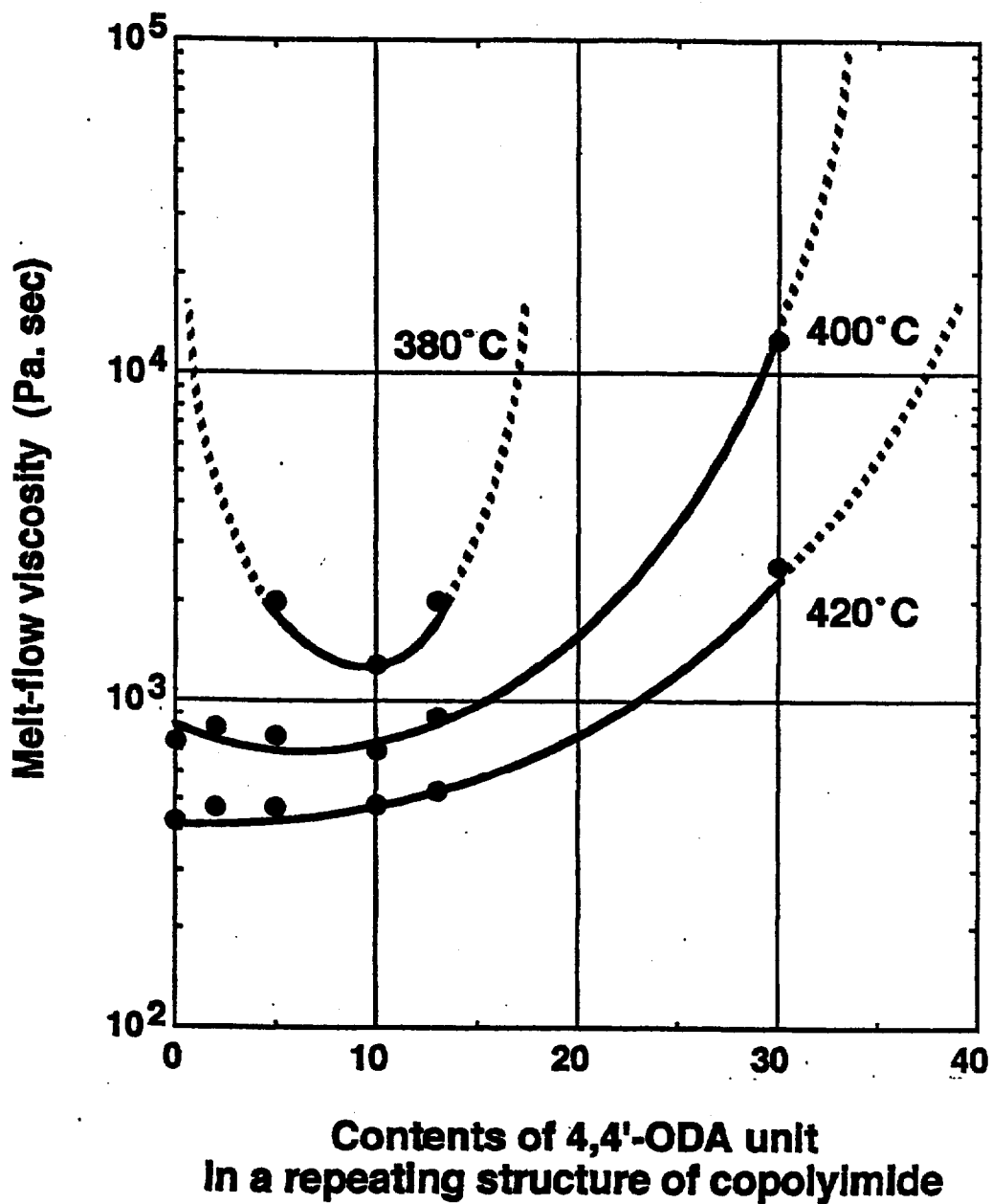


Fig.3-3

**Melt-flow viscosity versus contents of 4,4'-ODA unit
In a repeating structure of copolyimide**

4) コポリイミド組成と結晶化速度の関係

図3-4にポリイミドAおよびコポリイミドD、H、Iの結晶化挙動について検討した結果を示す。Aは表3-3の結果より示差熱走査熱量計（以下DSCと略記する。）の測定結果より結晶融解温度（ T_m ）が観測されたポリイミドであり、D、H、Iは同様な試験結果からは T_m が観測されなかったコポリイミドである。まず、本章3-2、3-2-1の3）項に記載の方法で、ポリイミドAおよびコポリイミドD、H、Iの非晶質状態のフィルム（50~70ミクロン厚み）を各々10枚作成する。そして、それらのフィルムを320℃に設定したエアオーブン中に投入し、一定時間経過ごとにフィルムを取り出し、取り出したフィルムの結晶化度を3）項記載のWAXSを用いて測定した。そしてその結晶化度を縦軸に、オーブン中の滞留時間を横軸にとり、まとめたものが図3-4である。オーブンの温度を320℃に設定したのは非晶質状態のAを用いてDSCを測定した場合320~330℃の温度域に発熱ピークが観測され¹⁶⁾~¹⁸⁾、その発熱ピークが結晶化による発熱ピーク（ T_c ）ではないかと推定したためである。図3-4の結果より、A、D、Hはそれぞれ、滞留時間5分、50分、100分の時点から結晶化が観測され始めるのに対して、BPDAを50モル%もちいてコポリマー化したIは5000分の滞留時間においても結晶化が観測されないことがわかる。また、A、D、Hはそれぞれ滞留時間50分、500分、800分の時点で結晶化度27~30%に達し、増加は止まる。この結果より4,4'-ODAを10モル%用いてコポリマー化したDも、BPDAを20モル%用いてコポリマー化したHも結晶化の速度は遅くなるものの、最終的には27~30%の結晶化度に到達することがわかる。

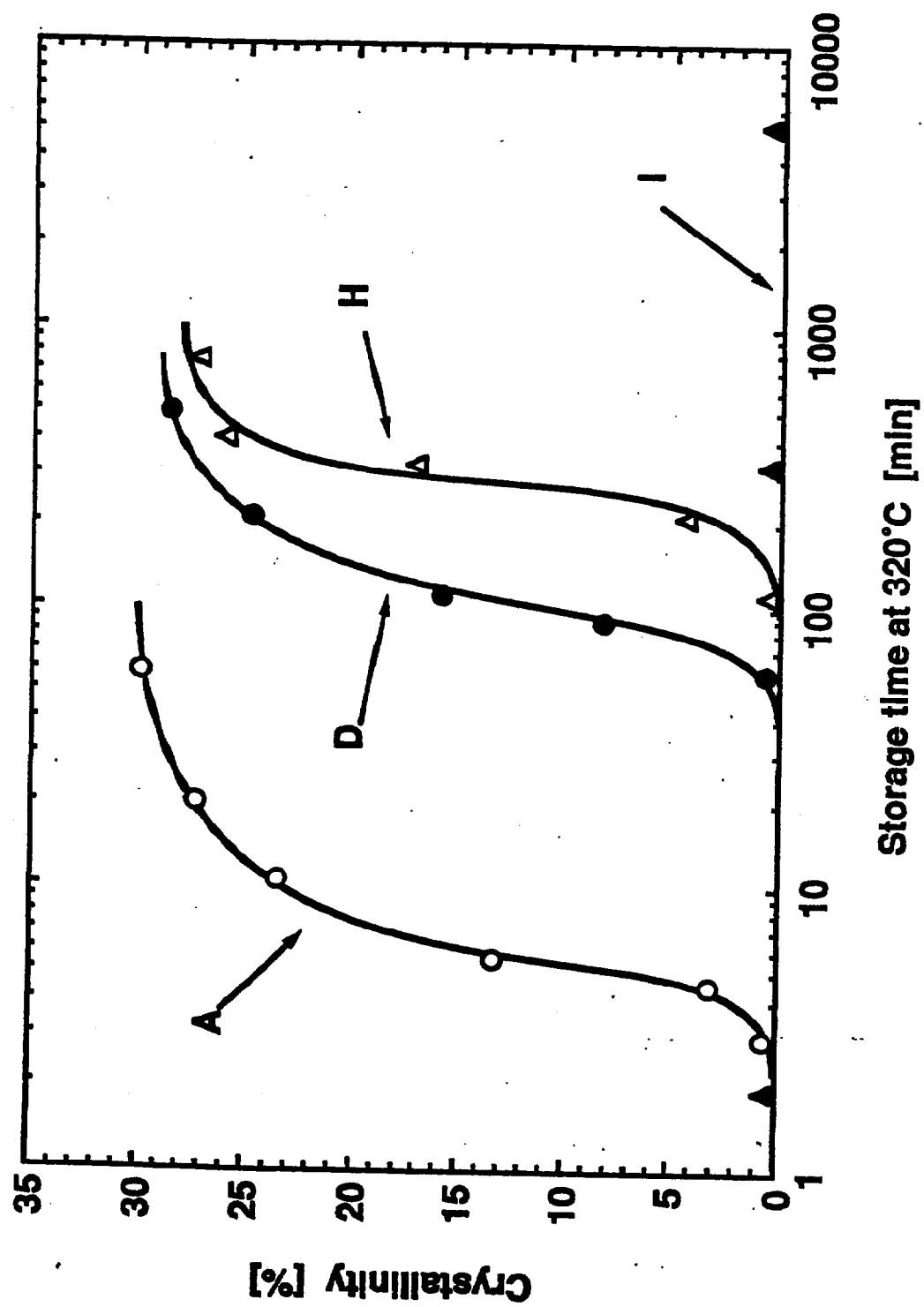


Fig.3-4 Crystallization behaviour of copolyimides based on 4,4'-bis(3-aminophenoxy)biphenyl.

3-4 総括

4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニルとPMDAとから構成される基本骨格を有するポリイミドに、4,4'-ODAやBPDAから誘導されるポリイミドユニットを導入することにより、到達結晶化度までの時間を遅らせることができることを示した。また導入されるポリイミドユニットの性質と量の相違により得られるコポリイミドの溶融流動特性は大きく変化することを示した。

引用文献(第3章)

- 1) P.M.Hergenrother, SPE Conf. On High Temperature Polymer and Their Uses, Cleveland, OH, Oct.2-4(1989)
- 2) S.H.Olson, SAMPE Journal, vol.26, No.5, 31(1990)
- 3) T.Hirade, Y.Hama, T.Sasuga and T.Seguchi, Polymer, 32, 2499(1991)
- 4) P.Huo, J.Friler and P.Cebe, Mat.Res.Sci.Proc., 227(1991)
- 5) K.Okuyama, H.Salaitani and H.Arikawa, Macromolecules, 25, 7261(1992)
- 6) P.Huo and P.Cebe, Polymer, 34, 696(1993)
- 7) P.Huo, J.Friler and P.Cebe, Polymer, 34, 4387(1993)
- 8) T.Takahashi, S.Yuasa, M.Tsuji and K.Sakurai, J.Macromol. Sci. Phys., 33, 63(1994)
- 9) S.P.Ma, T.Sasaki, K.Sakurai and T.Takahashi, Polymer, 35, 5619(1994)
- 10) Y.Aihara and P.Cebe, Polym. Eng. And Sci., vol.34, No.16, 1275(1994)

- 11) 高橋利禎、青山かおり、馬石平、辻正晴、桜井謙資、高分子論文集、Vol. 51、No. 1、22 (1994)
- 12) 岩本典之、小滝喜明、宗宮詮、日本機械学会第 73 期通常総会講演会講演論文集(Ⅱ)、707 (1996)
- 13) 岩本典之、宗宮詮、日本機械学会論文集(A編)62 巻 603 号 95(1996)
- 14) 足立吟也、機器分析のてびき③、化学同人、64(1980)
- 15) S.Tamai, H.Oikawa, M.Ohta and A.Yamaguchi, Polymer, 39, 1945(1998)
- 16) U.S.Pat. 5,288,843(22 Feb.1994)
- 17) U.S.Pat. 5,459,233(17 Oct.1995)
- 18) U.S.Pat. 5,506,311(9 Apr.1996)

第4章 ポリイミドの熱酸化安定性の評価

4-1 緒言

第2章においては、ポリイミドの構造と耐熱性および加熱熔融流動性の関係について検討した。その際、耐熱性の尺度としてはガラス転移温度および結晶融解温度に着目した。一方、高分子化合物の耐熱性の尺度としては熔融、軟化等の現象に大きく関与する融解温度およびガラス転移温度と、熱分解安定性とは大別され、ポリイミドの熱分解安定性に関しても多くの先駆的研究^{1)~6)}がなされている。本論文において検討している加熱熔融成形が可能なポリイミド^{7)~8)}に関しても、押し出し成形や射出成形にポリイミドを供する場合その熱分解安定性、特に熱酸化安定性が加熱熔融成形性の善し悪しを決定する重要な因子の一つとなってくる。そこで本章においては、熱分解性のなかでも特に熱酸化安定性に着目し、ポリイミド構造と熱酸化安定性の関係について検討することとした。検討を進めるにあたっては加熱熔融流動性を有するポリイミドの繰返し単位構造^{9)~10)}中に含有される結合種の相違¹¹⁾が、熱酸化安定性におよぼす影響について検討することからはじめた。結合種としては、エーテル結合種とカルボニル結合種を取り上げ、まずは3,3'-ジアミノジフェニルエーテル（以後3,3'-ODAと略記する。）、3,3'-ジアミノベンゾフェノン（以後3,3'-DABPと略記する。）、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物（以後ODPAと略記する。）と3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（以後BTDAと略記する。）から得られる四種の繰返し単位構造を有するポリイミドを選定し、イミド結合以外の結合種（エーテル結合、カルボ

ニル結合)がポリイミドの熱酸化安定性に及ぼす影響について検討することとした。ポリイミドの合成においては、その骨格構造の相違がポリイミド樹脂の熱酸化安定性に極力反映される様にとの考えから、①分子量 (η : 対数粘度数) は 0.45dl/g ~ 0.55dl/g の範囲に制御する。②ポリイミドの分子末端は無水フタル酸を用いて封止することとした。

4-2 実験と評価

4-2-1 出発原料

3,3'-ODA は第2章2-2-3項1)、1 c. に従い合成した。3,3'-DABP は三井化学(株)の製品をそのまま使用した。4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン はイハラ化学(株)から、ジフェニルエーテルおよび3-ニトロベンゾイルクロリド は東京化成工業(株)から入手した。本章においてジアミンモノマー合成およびポリイミド重合に用いた他の原料はすべて第2章2-2-1項記載の入手元から入手した。

4-2-2 評価方法

本章におけるポリイミドの評価に用いた方法のうち、対数粘度(η)、ガラス転移温度(T_g)と融解温度(T_m)、は第2章2-2-2項に記載の方法で行った。その他の評価方法は以下の通りである。

1) 熱酸化安定性試験

合成したポリイミド粉を粉砕し100メッシュの篩をパスした粉体を試験サンプルとして使用する。約10gのポリイミド粉体を磁性皿に精秤し、350℃に設定したエアーオーブンに装入する。エアーオーブン中のエアーの置換は1時間に10回置換される様に設定してある。350℃エアーオーブン中の滞留時間に対してポリイミドの重量減少量(wt%)を測定し、時間 vs 重量減少量(%)のグラフにまとめる。

4-2-3 ジアミンモノマーの合成

本章においては、エーテル結合種のみを含有する原料ジアミンモノマーとしては 3,3'-ODA を、カルボニル結合種のみを含有する原料ジアミンモノマーとしては 3,3'-DABP を用いた。またエーテル結合種とカルボニル結合種を同一分子内に含有する原料ジアミンモノマーとして、4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゾフェノンと、4,4'-ビス(3-アミノベンゾイル)ジフェニルエーテルを合成した。4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゾフェノンは、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノンと 1,3-ジニトロベンゼンを縮合させた後、還元する方法で合成した。また 4,4'-ビス(3-アミノベンゾイル)ジフェニルエーテルは 3-ニトロベンゾイルクロリドとジフェニルエーテルのフリーデルクラフト反応により得られたジニトロ化合物を還元することにより合成した。以下、詳細な合成方法について記載する。

1) 4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゾフェノン

(以後 APBP と略記する。)の合成

攪拌機、コンデンサー、窒素導入口、温度計を有する 500ml フラスコに 4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン 20g (0.093 モル)、1,3-ジニトロベンゼン 37.5g (0.22 モル)、炭酸カリウム 30g と 350ml のスルホランを装入し、窒素雰囲気下において 160~170℃で 10 時間加熱攪拌を行う。反応終了後、得られた反応マスを 3000ml の水に排出し、析出した粉体を濾別洗浄、乾燥することにより 39g の 4,4'-ビス(3-ニトロフェノキシ)ベンゾフェノンを得る。この粗 4,4'-(3-ニトロフェノキシ)ベンゾフェノン 39g (0.094 モル)、活性炭 3.9g、塩化鉄 0.39g と 200ml のエチレングリコールモノメチルエーテルを混合し、70~80℃

で 0.5 時間加熱する。そして 19g (0.37 モル) のヒドラジン水和物を 70~80℃において 2 時間かけて滴下装入し、その後 70~80℃で更に 6 時間加熱攪拌を続ける。反応終了後、冷却し触媒を濾別除去した後、溶媒を濃縮除去し残さを得る。残さを 20g の 35%塩酸と 95ml の水からなる混合液に加熱溶解した後 9.4g の塩を加え、冷却する。得られた目的物の塩酸塩を濾別し、10%食塩水で再結したあと、140g の 50%IPA 水溶液に加熱溶解し、1.5g の活性炭を用いて処理し透明溶液を得る。得られた溶液をアンモニア水を用いて中和することにより白色結晶が得られる。得られた結晶を濾別、洗浄、乾燥することにより 29.6g (収率 80%) の 4,4'-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゾフェノンを得る。得られた 4,4'-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゾフェノンは m p 142~144℃、MS:m/e 396(M⁺), 212、IR (KBr, cm⁻¹): 3470, 3370 (アミノ基)、1625 (カルボニル結合)、1220、1240 (エーテル結合) であり、元素分析値は以下の通りであった。

C₂₅H₂₀N₂O₃ ; 計算値 ; C 75.76%、H 5.05%、N 7.07%

実測値 ; C 75.60%、H 5.20%、N 6.99%

2) 4,4'-ビス (3-アミノベンゾイル) ジフェニルエーテル (以後 A B D E と略記する。) の合成

攪拌機、コンデンサー、窒素導入口、温度計を有する 500ml フラスコにジフェニルエーテル 20.42g (0.12 モル)、3-ニトロベンゾイルクロリド 46.8g (0.25 モル) と 120ml の 1,2-ジクロロエタンを装入し、10~20℃で 0.5 時間攪拌を行う。その後、48.5g (0.36 モル) のアルミニウムクロリドを 10~20℃を保持しながら約 1 時間かけて装入する。その後混合物を徐々に加熱し、還流状態で 3 時間保持した後冷却する。その後反応マスを

氷水と 35%塩酸からなる混合液（体積比で 75/10）350ml に排出する。水層を除去した後 200ml のエタノールで洗浄後濾別し乾燥後メチルイソブチルケトンを用いて再結する。得られた 4,4'-ビス（3-ニトロベンゾイル）ジフェニルエーテルは 37.5g（収率 67%）であった。得られたジニトロ化合物 37.5g（0.08 モル）と、5%Pd 担持活性炭触媒 1.9g およびジオキサン 300ml を温度計および攪拌機を有する密封容器に装入し、70~80℃の加熱下において水素を導入する。反応開始後約 1 時間で水素の吸収が止まったので反応を終了し冷却後触媒を濾別して濾液を得た。得られた濾液に 300ml の水を装入し白色結晶を析出させた。得られた結晶を濾別後、洗浄、乾燥することにより、30.4g（収率 93%）の 4,4'-ビス（3-アミノベンゾイル）ジフェニルエーテルを得た。得られた 4,4'-ビス（3-アミノベンゾイル）ジフェニルエーテルの m p 149~151℃、元素分析値は以下の通りであった。

$C_{26}H_{20}N_2O_3$; 計算値 ; C 76.46%、H 4.94%、N 6.86%

実測値 ; C 76.36%、H 4.99%、N 6.79%

4-2-4 ポリイミドの重合

本章におけるポリイミドは図 4-1 に示すジアミンモノマーとテトラカルボン酸二無水物を塩基性触媒の存在下、クレゾール中で加熱する一般的な方法で重合した。ジアミンモノマーとしては 3,3'-DABP、3,3'-ODA、APBP、ABDE の 4 種を、テトラカルボン酸二無水物としては PMDA、BTDA と ODP A を用いた。ポリイミドの重合においては、その骨格構造の相違が物性に極力反映される様にとの考えから、分子量（ η : 対数粘度）は一定の範囲におさまる様に考慮した。分子量を制御するにあたってはテトラカルボン酸二無水物成分とジ

アミンモノマー成分のモル比を適正に選択することによりコントロールした。モル比（＝テトラカルボン酸二無水物成分のモル数／ジアミンモノマー成分のモル数）はジアミンモノマー成分のモル数が過剰になる様に設定した。目標とする分子量のポリイミドを得る為の設定モル比は原料モノマーの種類、純度によって若干異なるが、おおよそモル比を 0.950～0.975 の範囲で変化させることにより、 η が 0.45dl/g～0.55dl/g の範囲のポリイミドを合成することができた。またポリマーの分子末端においてはジアミンモノマー成分が過剰になる様にモル比を設定したことより無水フタル酸をポリマー末端封止剤として用いることとし、その使用量はジアミンモノマー成分のモル数とテトラカルボン酸二無水物成分のモル数の差の 2 倍のモル数を用いることとした。また得られたポリイミドの乾燥温度は、乾燥前のウェット状態のポリイミドを用いて予備的に DSC により測定したポリイミドの T_g （ガラス転移温度）より、20℃低い温度に設定した。予備的な DSC 測定において T_g が読み取れない場合はすべて 200℃で乾燥することとした。以下ポリイミド重合の典型的な例を示す。

攪拌機、コンデンサー、窒素導入管、温度計を有するフラスコに BTD A 18.75g (0.0582 モル)、3,3'-ODA 12.02g (0.0600 モル)、無水フタル酸 0.53g (0.0036 モル)、 γ -ピコリン 0.84g (0.009 モル) と m-クレゾール 120g を装入し窒素雰囲気下において 150℃で 4 時間加熱攪拌を行う。その後反応マスを冷却し、ホモミキサー中で高攪拌下にある大過剰のメチルエチルケトン中に排出する。析出したポリイミド粉は濾別後メチルエチルケトンを用いて数回洗浄を行った後エアーオーブン中 200℃で 4 時間乾燥する。得られたポリイミド粉の収量は 29.83g (収

率 96%) であり、対数粘度数 0.50dl/g、ガラス転移温度 221℃を有していた。

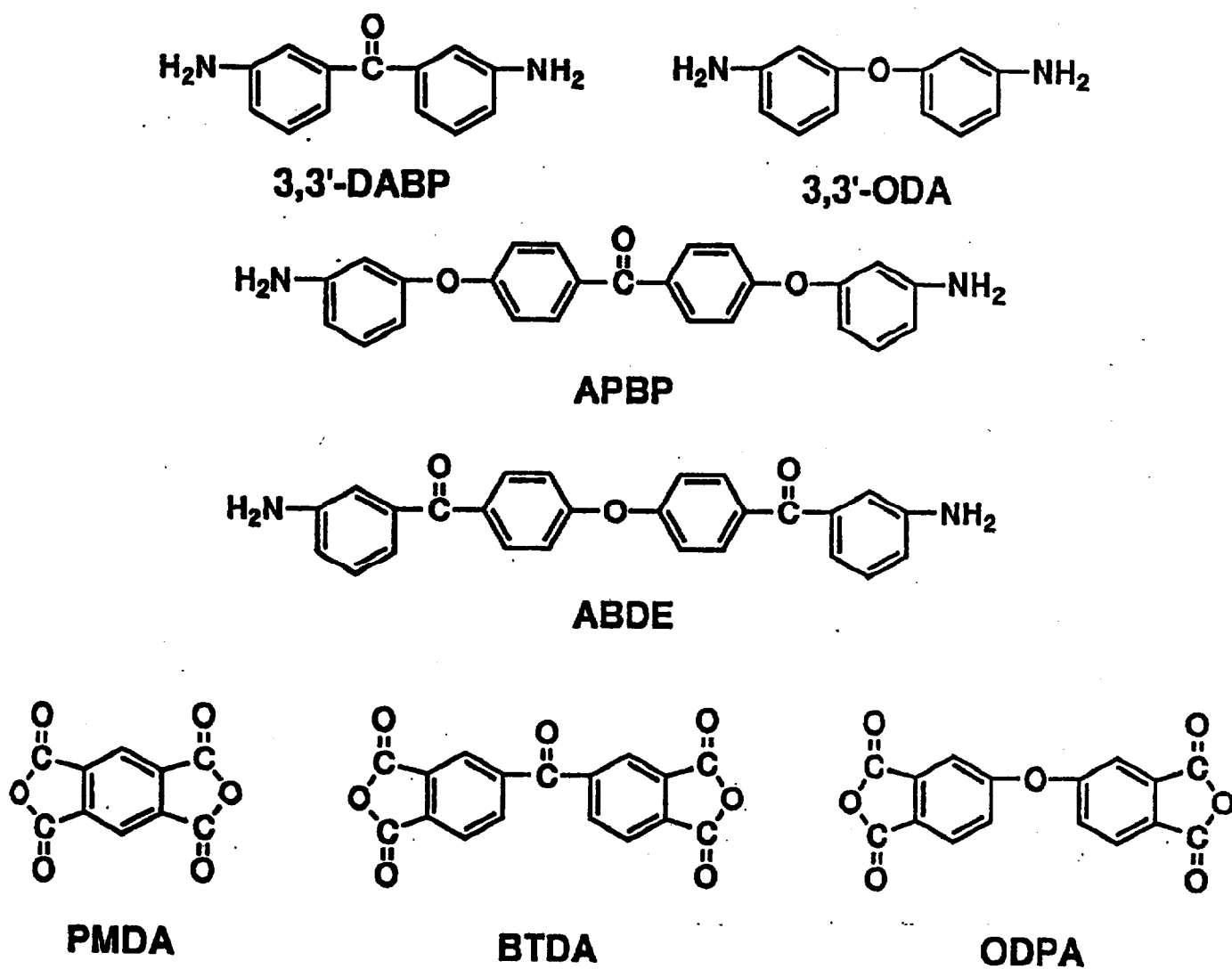


Fig.4-1 Chemical structures of monomers used for polyimide syntheses.

4-3 結果と考察

1) ジアミンモノマーの合成

本章においては、同一分子内にエーテル結合種とカルボニル結合種を含有するジアミンモノマーとして、4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゾフェノン(APBP)と4,4'-ビス(3-アミノベンゾイル)ジフェニルエーテル(ABDE)を合成した。APBPは4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノンと1,3-ジニトロベンゼンを縮合した後還元する方法で合成した。4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノンを基準とする収率は73.6%であった。ABDEは3-ニトロベンゾイルクロリドとジフェニルエーテルのフリーデルクラフト反応により得られたジニトロ化合物を還元することにより合成した。ジフェニルエーテルを基準とする収率は62.3%であった。APBPおよびABDEの反応スキームを図4-2、図4-3にそれぞれ示す。

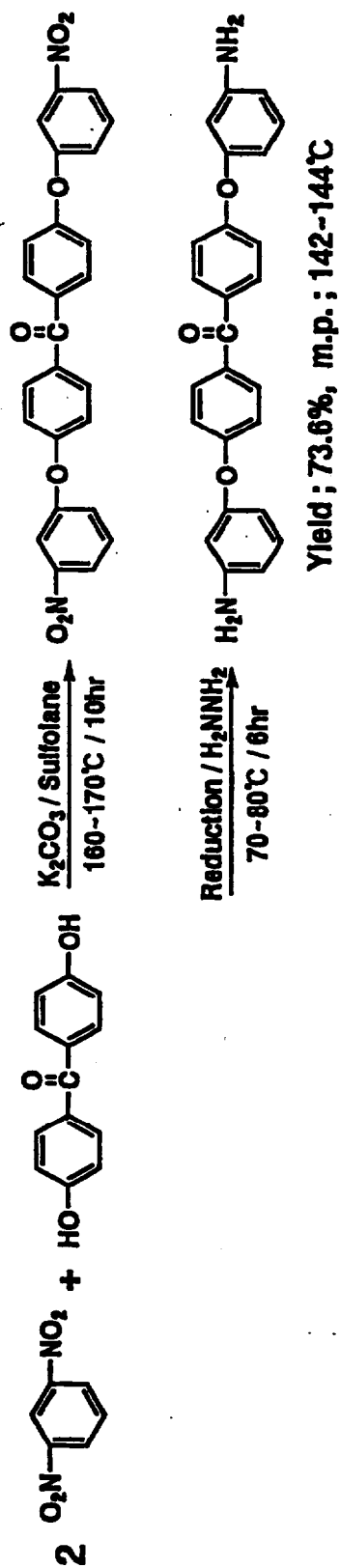


Fig.4-2 APBP synthesis

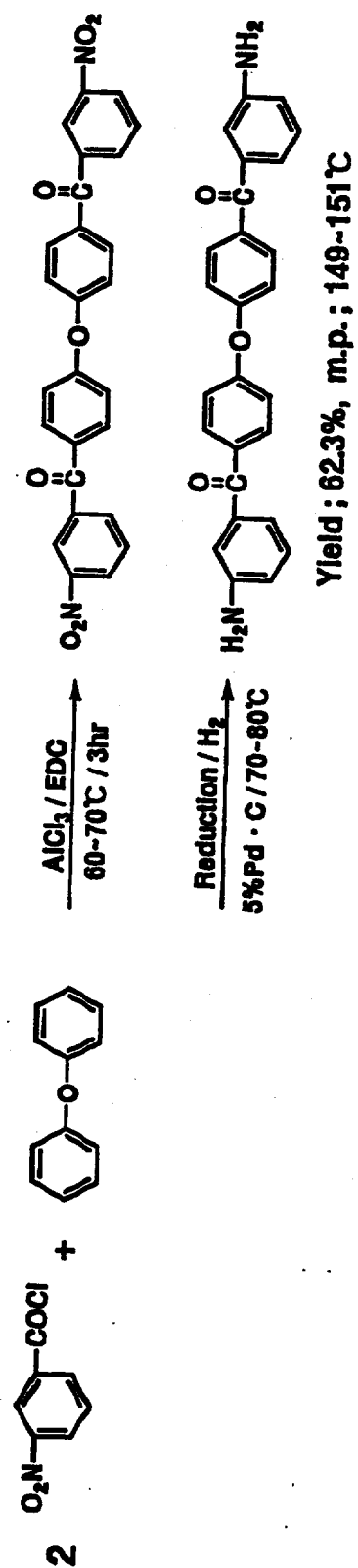


Fig.4-3 ABDE synthesis

2) ポリイミドの重合

ポリイミドの重合は第2章、図2-10に示される一般にワンステップ法と呼ばれている方法を用い、塩基性触媒の存在下、クレゾール溶媒中でジアミンモノマー成分とテトラカルボン酸二無水物成分を重縮合させる方法で重合した。表4-1に合成した各ポリイミドのサンプルコードナンバー、モノマー構成、および得られたポリイミドの対数粘度数 (η)、ガラス転移温度 (T_g)、融解温度 (T_m) をまとめて示した。A~Jのいずれのポリイミドも η が 0.49~0.53dl/g の範囲にそろえられていることが判る。表中A~Dはカルボニル結合種のみ、またはエーテル結合種のみを構造中に含有するジアミンモノマーすなわち、3,3'-DABPまたは3,3'-ODAと、構造中にカルボニル結合種のみ、またはエーテル結合種のみを含有するテトラカルボン酸二無水物成分すなわち、BTDAまたはODPAとから構成される繰り返し単位構造を有するポリイミドである。Aは3,3'-DABPとBTDAとから構成されるポリイミドであり、繰り返し単位構造中のイミド結合以外の結合種はカルボニル結合種のみで構成されている。Bは3,3'-ODAとBTDAとから、またCは3,3'-DABPとODPAとから構成されるポリイミドであり、その繰り返し単位構造中のイミド結合以外の結合種としてエーテル結合種とカルボニル結合種を含有している。一方Dは3,3'-ODAとODPAとから構成されるポリイミドであり、繰り返し単位構造中のイミド結合以外の結合種はエーテル結合種のみで構成されている。E~Gはジアミンモノマー中にエーテル結合種とカルボニル結合種の両方を含有するAPBPとから得られるポリイミドであり、H~Jはジアミンモノマー中にエーテル結合種とカルボニル結合種の両方を含有するABDEとから得られるポリイミドである。

Table4-1

Basic Properties of Polyimides

Sample Code	Monomer Composition: Diamine/Dianhydride ^a	η^b (dL/g)	T_g^c (°C)	T_m^c (°C)
A	3,3'-DABP/BTDA	0.49	240	N.D. ^d
B	3,3'-ODA/BTDA	0.50	221	359
C	3,3'-DABP/ODPA	0.51	225	N.D. ^d
D	3,3'-ODA/ODPA	0.49	205	N.D. ^d
E	APBP/PMDA	0.49	228	N.D. ^d
F	APBP/BTDA	0.50	202	N.D. ^d
G	APBP/ODPA	0.53	192	N.D. ^d
H	ABDE/PMDA	0.50	247	367
I	ABDE/BTDA	0.52	216	N.D. ^d
J	ABDE/ODPA	0.49	206	N.D. ^d

^a Tetracarboxylic dianhydride.^b Inherent viscosity (η) determined on 0.5 % solutions in a solvent (*p*-chlorophenol/phenol = 9/1 wt/wt) at 35°C.^c Dsc at a 16°C/min heating rate.^d Not detected.

3) - a. ポリイミドの構造と熱酸化安定性の関係

表 4-2 に第 3 章、3-2-2 項に従って測定した A~D のポリイミドの空気中における 1% 重量減少温度 T_{d1} をまとめて示す。この結果よりいずれのポリイミドの T_{d1} 値も 494~519°C の範囲であり同レベルの値を示しており、昇温法により測定した熱酸化分解の測定結果からはこれら A~D のポリイミドの熱酸化安定性の序列については議論できないと判断した。図 4-4 に A~D のポリイミドの 350°C/空気中での等温重量減少挙動を時間に対してまとめた結果を示す。この結果より、約 100 時間の 350°C における滞留により、B と C はおよそ 2% の重量減少を示すのに対し、A は約 5% の重量減少を、D に至っては約 20% も重量が減少することがわかる。この結果は 350°C における熱酸化安定性は B と C のほうが A や D よりも優れていることを示している。そしてこの傾向は 100 時間以上の滞留においてさらに顕著になることより、350°C におけるこれら A~D のポリイミドの熱酸化安定性の序列は、 $B = C > A > D$ であることがわかる。一方、表 4-1 の結果より、これら A~D のポリイミドの T_g は、A、C、B、D の順に 240°C、225°C、221°C、205°C と低くなり、繰り返し単位構造中のカルボニル結合種の含有比率が低くなるほど T_g も低くなる傾向があることがわかる。しかしながら、これらポリイミドの T_g を高い順に並べた際の序列は $A > C = B > D$ となり、先の熱酸化安定性の序列、 $B = C > A > D$ とは全く異なることがわかる。さらに、この熱酸化安定性は、359°C に結晶融解点を有する B と、 T_m を有さない C が同レベルであることより、ポリイミドが結晶性か非晶性かには大きく依存しないことがわかる。次にこれら A~D のポリイミドの繰り返し単位構造に着目して、その熱酸化安定性との関係について考えてみる。上記の熱酸化

安定性の序列 $B = C > A > D$ より、これら4種のポリイミドのうち、熱酸化安定性に優れているBとCは、それぞれ 3,3'-ODAとBTDAおよび 3,3'-DABPとODPAとから構成されるポリイミドであり、いずれもその繰返し単位構造中にエーテル結合種とカルボニル結合種を含有するものである。これに対しBおよびCよりも熱酸化安定性に劣るAは 3,3'-DABPとBTDAとから構成されるポリイミドであり、その繰返し単位構造中にイミド結合以外の結合種としてはカルボニル結合種のみしか含有していない。また最も熱酸化安定性の劣っていたDは 3,3'-ODAとODPAとから構成されるポリイミドであり、その繰返し単位構造中にイミド結合以外の結合種としてはエーテル結合種のみを含有するものであった。この結果はポリイミドの繰返し単位構造中にエーテル結合種とカルボニル結合種の両方を含有するものは、その熱酸化安定性が優れる傾向があることを示しているものと思われる。芳香族ポリイミドの熱酸化分解は、イミド環部分を含めた構成単位中の結合解離エネルギーの最も小さい箇所から起こり、多くの場合イミド環部分から分解が起こると考えられている¹⁴⁾。ここでイミド環部分の電子の欠乏度を考えてみるとBTDAから得られるポリイミドはODPAから得られるポリイミドと比較して電子吸引性のカルボニル基を有している分だけ電子の欠乏度が高まり安定性が低下することが予測される。従って $B = C > A$ の序列は理解できる。しかしながらこの考えにもとずけば、ODAとODPAから構成される電子供与性同士からなるポリイミドDが最も熱酸化安定性に優れるはずであるが、実験事実とは全く異なりポリイミドDの熱酸化安定性が最も悪い結果となっている。実験事実の様なエーテル結合種とカルボニル結合種の両方の結合種を有するポリイミドの優れた熱酸化安定性の発現を説

明するには、図4-5に示す様な電子的な均衡状態を想定することにより説明できるかもしれない。すなわち、エーテル結合種は電子供与性を有しており、またカルボニル結合種は電子吸引性を有していることより、繰り返し単位構造中にエーテル結合種とカルボニル結合種の両方を有しているBやCのポリイミドは図4-5に描いたような電子的な均衡状態が形成されるためにより熱酸化的に安定になるのではないかと推定される。またジフェニルエーテル骨格はエーテル酸素により電子供与性を帯び、一方ベンゾフェノン骨格はカルボニル基のために電子吸引性を帯び、イミド環部分は電子吸引性の成分であるから、これらポリイミドは主鎖が電子供与性と電子吸引性の成分で構成されている。従って、これらポリイミドは分子内や図4-6に示すような分子間における電荷移動錯体^{1,2)}~^{1,3)}(CT-コンプレックス)を形成する可能性があると考えられる。これら電荷移動錯体形成の有無も熱酸化安定性の序列に影響を与えているのかもしれない。

Table4-2 ポリイミドの1%重量減少温度

Sample Code	Monomer Composition Diamine / Dianhydride	Td ₁ *)
A	3,3'-DABP / BTDA	519
B	3,3'-ODA / BTDA	500
C	3,3'-DABP / ODPA	498
D	3,3'-ODA / ODPA	494

*) Temperature where the sample loss 1% of its weight under air atmosphere measured by t.g.a. with a 10°C/min heating rate.

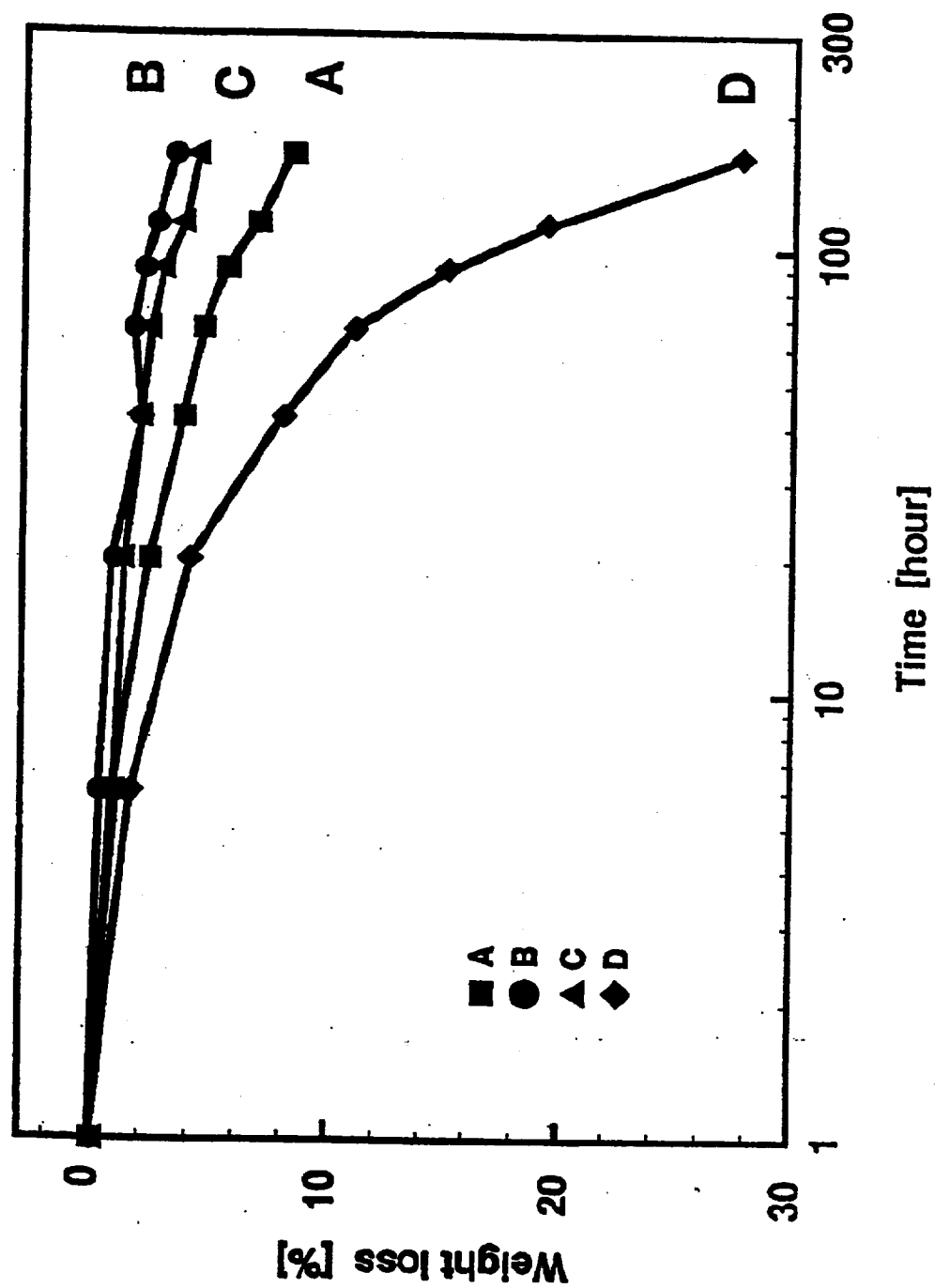


Fig.4-4 TGA curves of polyimides at 350°C in air.

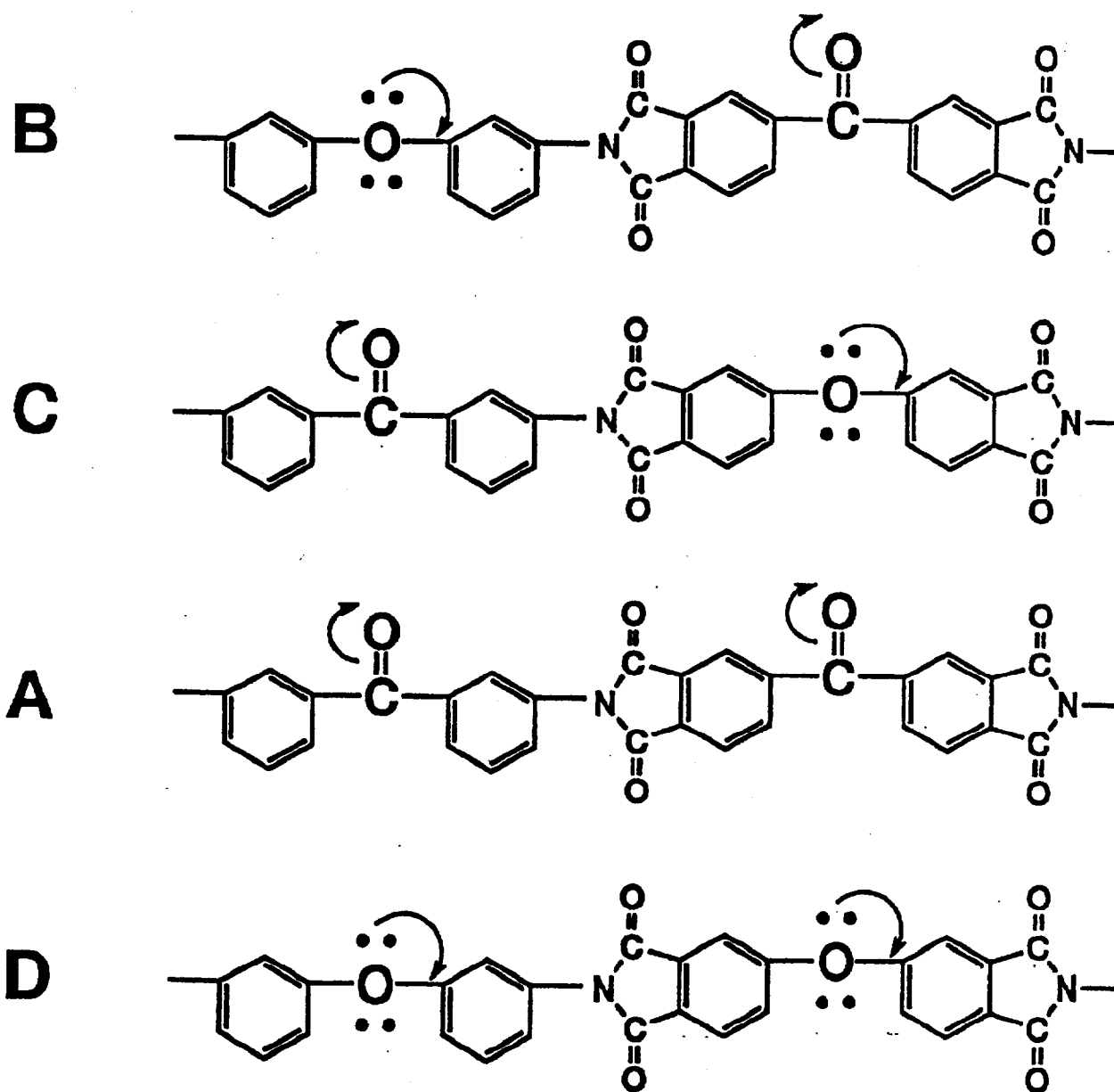


Fig.4-5 Model drawings of electronic conditions.

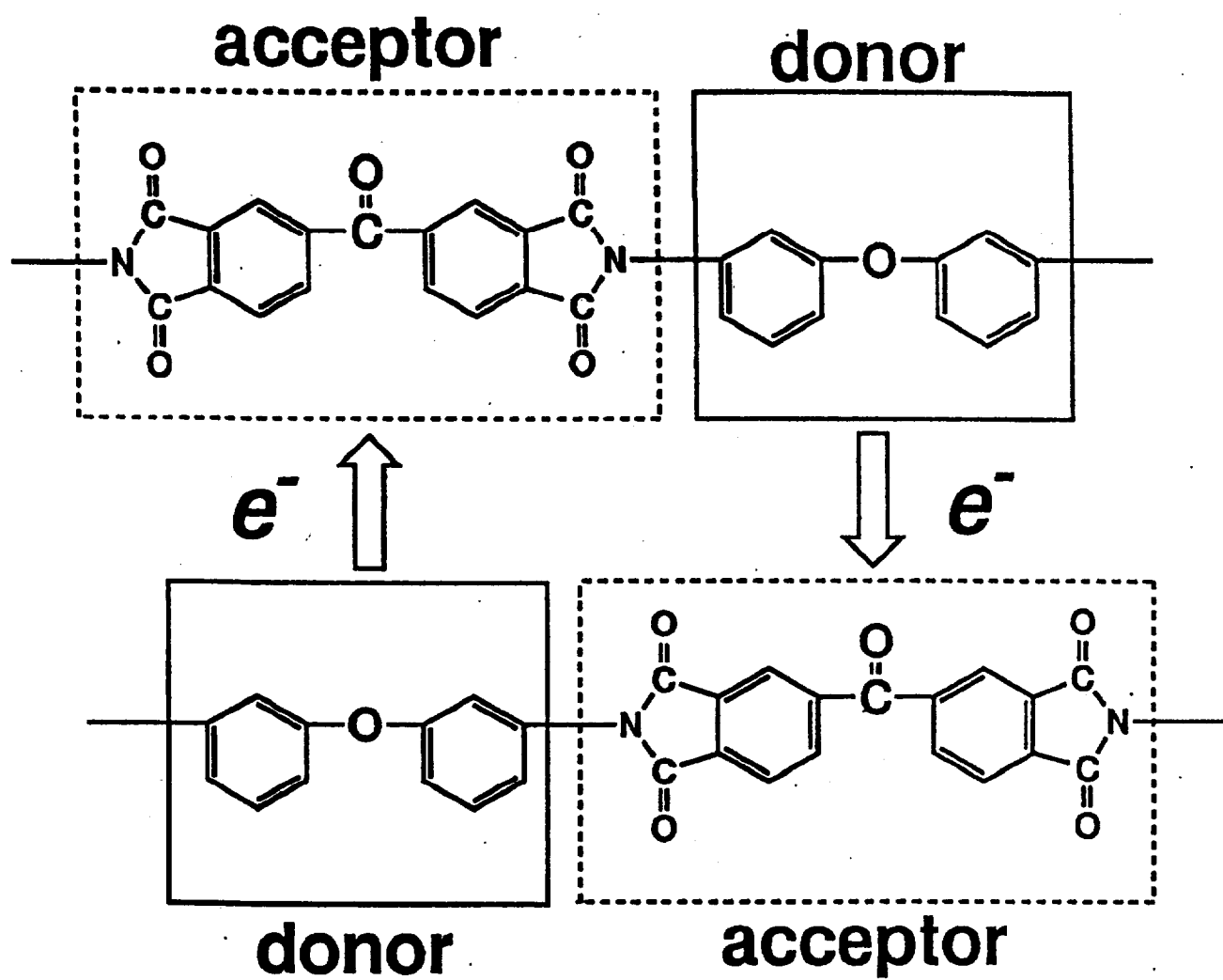


Fig.4-6 Model drawing of the CT complex.

3) - b. エーテル結合種とカルボニル結合種を含有する

ジアミンモノマーから得られるポリイミドの熱酸化 安定性

ポリイミド E ~ J はエーテル結合種とカルボニル結合種を含有するジアミンモノマーと PMDA、BTDA および ODPA とから構成されるポリイミドである。表 4-1 の結果より、APPBP を原料とするポリイミド E ~ G において、その T_g は $E > F > G$ の順に低くなる傾向があることがわかる。これら 3 種のポリイミドの内最も高い T_g を与えるのが PMDA から得られた E で、最も低い T_g を与えるのが ODPA から得られる G であった。この傾向は ABDE を原料ジアミンモノマーとして用いたポリイミド H ~ J においても同様であり、PMDA から得られる H が最も高い T_g ($=247^{\circ}\text{C}$) を与え、ODPA から得られる J が最も低い T_g ($=206^{\circ}\text{C}$) を与える。そしてその T_g の序列は $H > I > J$ となっている。また E ~ J のポリイミドのうち T_m が観測されたのは ABDE と PMDA とから構成されるポリイミド H だけであった。図 4-7 にポリイミド E ~ G の $50^{\circ}\text{C}/\text{空気中}$ における重量減少挙動カーブ (TGA カーブ; Thermogravimetric analysis curve) を示す。この結果より、196 時間後の時点において E、F、G の重量減少量は、それぞれ 14.5%、7.5%、5.7% であり、これら三つのポリイミドのうち G が最も熱酸化安定性に優れ、その序列は $G > F > E$ であることがわかる。一方、これら三種のポリイミド E、F、G の T_g の序列は $E (228^{\circ}\text{C}) > F (202^{\circ}\text{C}) > G (192^{\circ}\text{C})$ であり熱酸化安定性の序列 $G > F > E$ とは全く相関しないことがわかる。

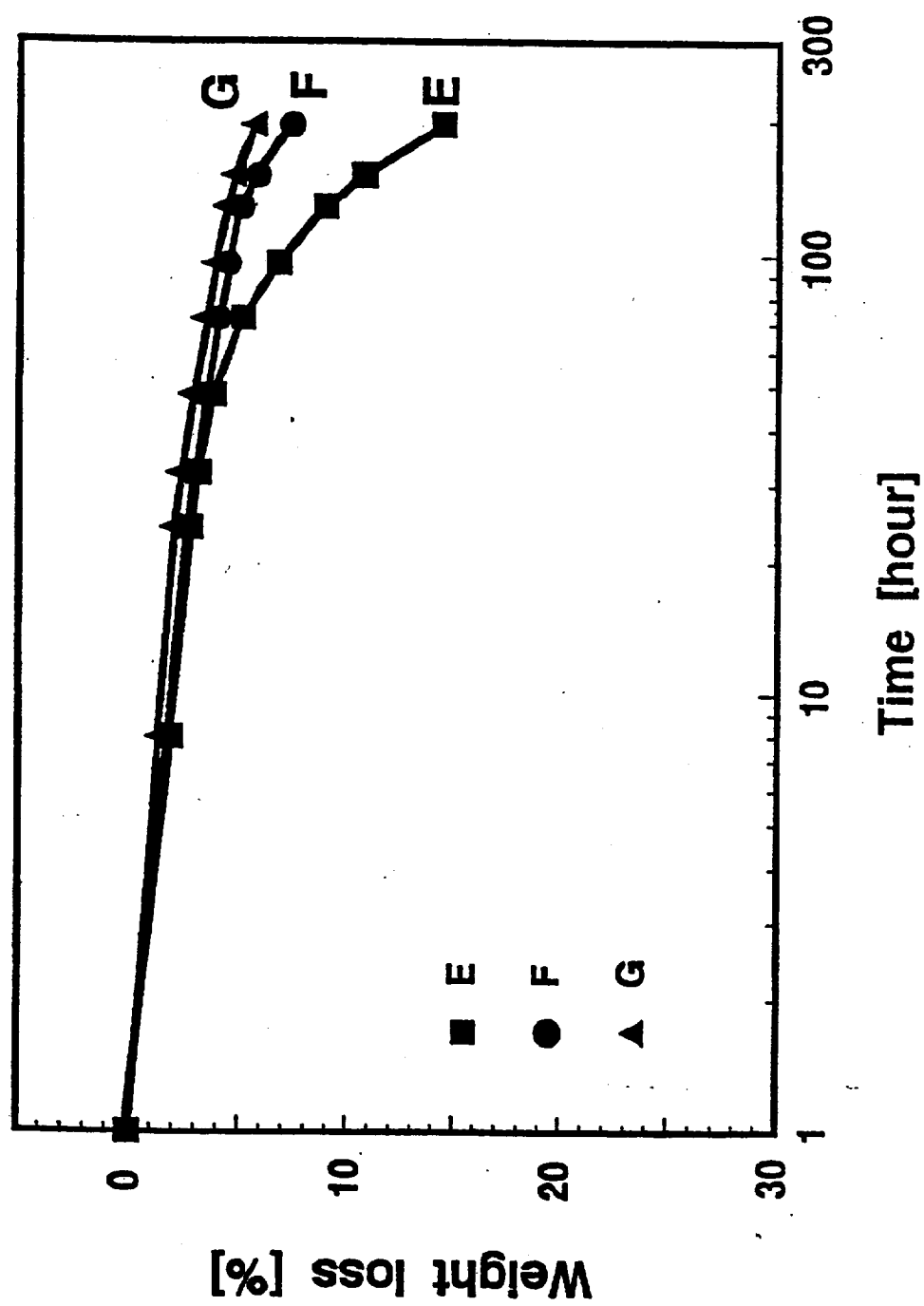


Fig.4-7 TGA curves of polyimides from APBP at 350°C in air.

図4-8にはポリイミドH~Jの350℃/空気中における重量減少挙動カーブ(TGAカーブ)を示す。この結果より196時間後の時点においてH、I、Jの重量減少量は、それぞれ27.4%、6.8%、7.6%であり、これら三種のポリイミドのうちHが最も熱酸化安定性に劣り、熱酸化安定性の良好な順の序列は、 $J=I>H$ であることがわかる。一方、これら三種のポリイミドH、I、Jの T_g の序列は表4-1の結果より、 $H(247^{\circ}\text{C})>I(216^{\circ}\text{C})>J(206^{\circ}\text{C})$ であり、熱酸化安定性の序列 $J=I>H$ とは全く相関がないことがわかる。またこれら三種のポリイミドのうちHは367℃の高い T_m を有している結晶性のポリイミドであるにもかかわらず三種のポリイミドのうちで最も熱酸化安定性に劣ることより、結晶性の有無が熱酸化安定性の良否におおきな影響を与えないことがわかる。

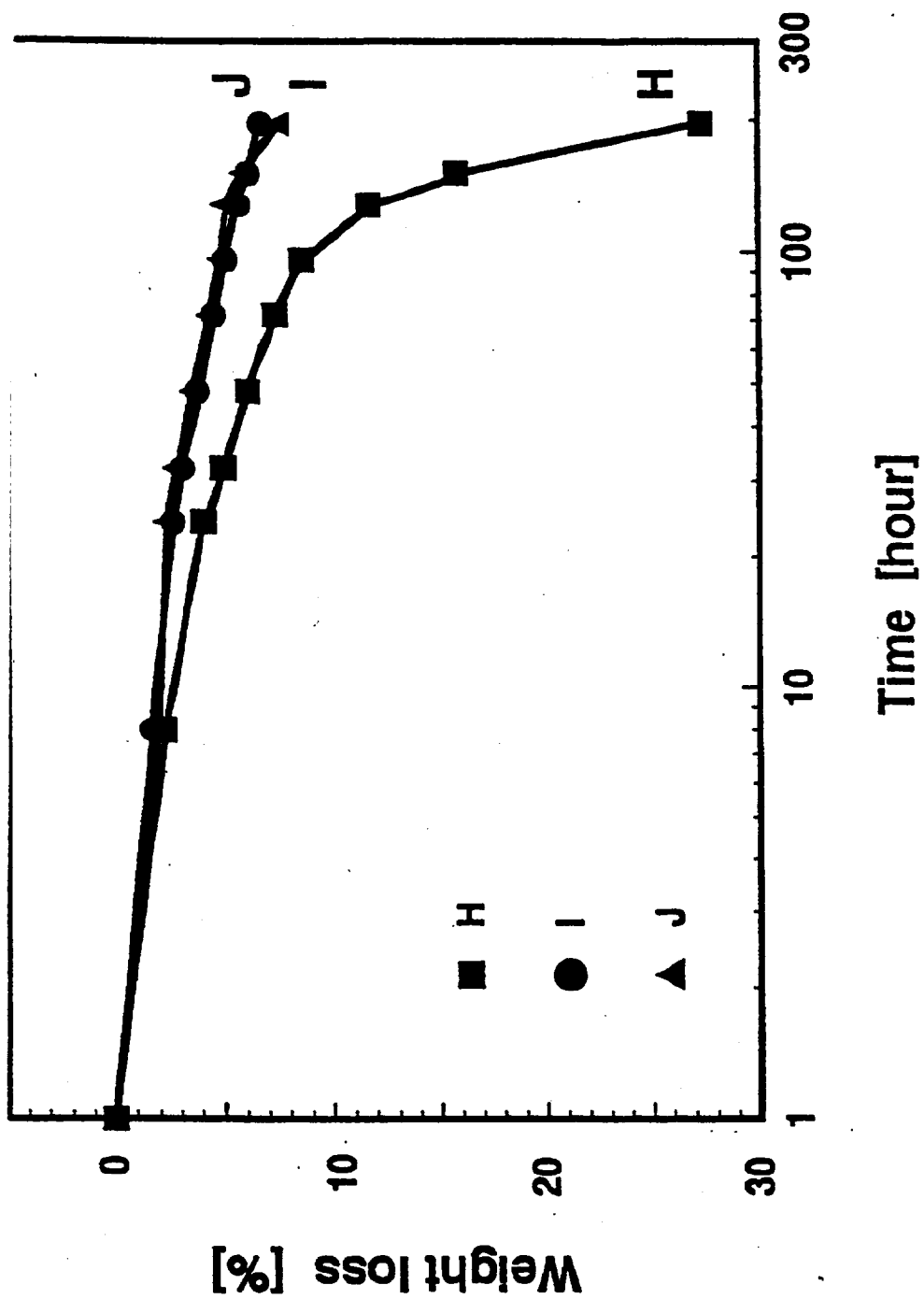


Fig.4-8 TGA curves of polyimides from ABDE at 350°C in air.

これらの結果より、エーテル結合種とカルボニル結合種の両方をその化学構造中に有するジアミンモノマーすなわち、A P B PやA B D Eから得られるポリイミドの熱酸化安定性はテトラカルボン酸二無水物成分の化学構造に依存してくると思われる。例えば、図4-9に表わすようなベンゼン-イミド環構造上の電子の偏り度合いを考えることにより熱酸化安定性序列について考察してみる。すなわちO D P Aから得られるベンゼン環は二つの電子吸引性基（カルボニル基）と一つの電子供与性基（エーテル基）を有しているのに対し、P M D Aから得られるベンゼン環は四つの電子吸引性基（カルボニル基）を有しており一つの電子供与性基も有していない。したがってP M D Aから構成されているポリイミドたとえばHは、O D P Aから得られるポリイミドJよりも電子的に欠乏状態に有るために、高温下において酸素の攻撃を受けやすくなるためにその熱酸化安定性は低下するのではないかと推定される。また共にピロメリットイミド環を有するポリイミドEとHの熱酸化安定性を比較すると、A P B Pから得られるEの方がA B D Eから得られるHよりも良い熱酸化安定性を示している。これはA B D EのほうがA P B Pよりも多くのカルボニル基を有するために電子的に欠乏状態にあるジアミン構造であるためと推測される。またA P D PおよびA B D E系ポリイミドにおいて、B T D AおよびO D P Aとから得られるポリイミドがP M D Aから得られるポリイミドと比べて良好な熱酸化安定性を示すのは、図4-5や4-6で想定した電子供与性基と電子吸引性基のバランスした状態や、C T-コンプレックスの形成が、P M D Aから得られるポリイミドよりも容易に達成されるためと推定される。

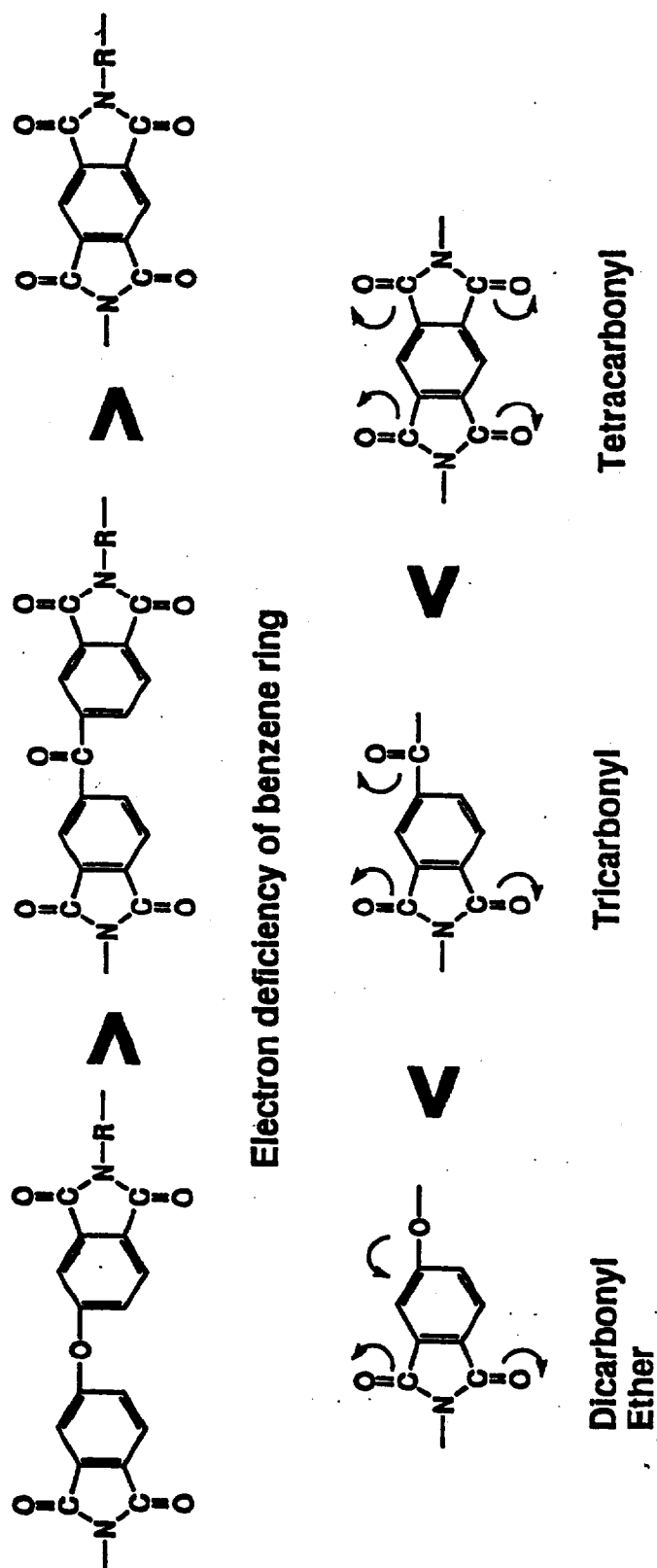


Fig.4-9 Order of thermo-oxidative stability of polyimides from diamines having both ether and carbonyl moieties.

4 - 4 総括

エーテル結合種とカルボニル結合種の両方を繰り返し単位構造中に含有するポリイミドは良好な熱酸化安定性を有することを示した。

引用文献（第4章）

- 1) J.S.Cella, Degratation and Stability of Polyimides, in Polyimides: Fundamental and Applications, N.K.Ghosh and K.L.Mittal, Eds., Marcel Dekker, New York, 279(1996)
- 2) M.I.Bessonov, M.M.Kotton, V.V.Kudryavtsev and L.A.Laius, Polyimides: Thermally Stable Polymers, Consultants Bureau, New York, (1987)
- 3) J.P.Critchley and W.W.Wright, Rev.High.Temp.Mater., 4(2), 107(1979)
- 4) P.E.Cassidy, in Thermally Stable Polymers, W.W.Wright, Ed., Marcel Dekker, New York, (1980)
- 5) V.L.Bell, B.L.Stump and H.Gager, J.Polym.Sci: Chem.Ed., 14, 2275(1976)
- 6) T.L.St.Clair and M.K.Gerber, Abstract of 4th Int. Conf. On Polyimides Session V-Structure and Properties, 1(1990)
- 7) S.Tamai, A.Yamaguchi and M.Ohta, Polymer, 37, 3683 (1996)
- 8) U.S.Pat.4,847,349(Jul.11,1989)
- 9) D.J.Prodar, T.L.St.Clair, H.Burks, C.Gautreavx, A.Yamaguchi and M.Ohta, Int. SAMPE, Tech. Conf. Ser., 21, Vol.1, 544(1989)

- 10) M.Ohta, S.Tamai, T.W.Towell, N.J.Johonston and T.L.St.Clair, Int. SAMPE Symp.,35, Vol.1,1030(1990)
- 11) S.Tamai, W.Yamashita and A.Yamaguchi, Int. SAMPE, Tech. Conf. Ser., 26,365(1994)
- 12) J.M.Salley and C.W. Frank, Charge transfer in Aromatic Polyimides, in Polyimides: Fundamental and Applications, N.K.Ghosh and K.L.Mittal, Eds., Marcel Dekker, New York,279(1996)
- 13) B.V.Kotov, Polym. Sci. U.S.S.R., 19,711(1977)
- 14) 横田力男、“耐熱性高分子の熱分解”、「高分子実験学 4、高分子の合成と反応(3)、高分子の反応と分解」、高分子学会編、共立出版、pp.404(1996)

第5章 溶融成形可能でかつ溶剤溶解性ポリイミドの合成

5-1 緒言

1970年代の後半にNASA (National Aeronautics and Space Administration) により開発されたポリケトイミド、LARC-TPI^{1)~6)}が、高耐熱性のホットメルト型接着剤として初めて紹介されて以来、原料ジアミンモノマーやテトラカルボン酸二無水物類を化学的に修飾したり、適正な分子量コントロールをすることにより、LARC-I-TPI⁷⁾、LARC-CPI^{8)~9)}、LARC#1500¹⁰⁾等の、成形性が改良されたいくつかのポリケトイミド類が開発されている。本章においては、くり返し単位構造中にカルボニル結合種のみを含有するポリケトイミド、LARC-TPIの基本骨格に着目し、このポリケトイミド基本骨格に嵩高いエーテル結合を有するフェノキシ基等の側鎖を導入した際の効果について検討することとした。これはポリケトイミド基本骨格にエーテル結合を有する嵩高い基を導入することにより、第4章の結果から予測されるように、カルボニル結合種とエーテル結合種の共存により熱酸化安定性が向上し、しかも耐熱性のある嵩高い基が導入されることにより、溶剤溶解性^{11)~16)}が付与され、新たな機能を有するポリイミド類が開発される可能性があると考えたためである。ポリケトイミド基本骨格へのフェノキシ基等の嵩高い基の導入は、原料ジアミンモノマー骨格に導入することにより行った。具体的には3,3'-ジニトロ-4,4'-ジクロロベンゾフェノンまたは3,3'-ジニトロ-4-クロロベンゾフェノンを出発原料として用い、クロル基と、フェノールやビスフェノールのヒドロキシ基を縮合させることによりジニトロ化合物にフェノキシ

基等を導入した。そしてその後、ニトロ基をアミノ基に変換することによりフェノキシ基等の嵩高い基を有するジアミンモノマーを合成した。この様にして合成した基本骨格としてベンゾフェノン骨格を有する各種ジアミンモノマーを 3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (BTDA) と重縮合させることにより側鎖にフェノキシ基等の嵩高いペンダントエーテルグループを有する各種ポリケトイミド類^{17)~19)}を重合した。この様にして合成したポリケトイミド類の耐熱性、加熱溶融流動性、溶剤溶解性について評価検討することにより嵩高いペンダントエーテルグループの導入効果について明らかにした。

5-2 実験と結果

5-2-1 出発原料

嵩高いペンダントエーテルグループを有するジアミンモノマーを合成するために主原料として使用した 3,3'-ジニトロ-4,4'-ジクロロベンゾフェノンおよび 3,3'-ジニトロ-4-クロロベンゾフェノンは大和化成工業（株）から入手した。また、ソディウムメトキサイド、フェノール、4-ヒドロキシビフェニルは関東化学（株）から入手したものをを用いた。本章においてジアミンモノマー合成およびポリイミド重合に用いた他の原料はすべて第2章2-2-1項記載の入手元から入手した。

5-2-2 評価方法

本章におけるポリイミドの評価に用いた方法のうち、対数粘度数（ η ）、ガラス転移温度（ T_g ）、融解温度（ T_m ）、熱酸化安定性（5%重量減少温度、 T_{d5} ）は第2章2-2-2項に記載の方法で行った。その他の評価方法は以下の通りである。

1) 溶融粘度

第2章2-2-2項5)と同様にして測定した。測定は360℃、380℃および400℃の温度で実施した。

2) 溶解度

ポリイミド粉約2gを精秤し、重量%で20%になる様に所定の有機溶剤を加え、密封下に室温で攪拌した。攪拌開始後1時間後に目視で溶解を確認した。一部でも不溶物が確認されるものは i. S. (insoluble) と表示した。

5-2-3 ジアミンモノマーの合成

本章において用いたジアミンモノマーのうち、3,3'-DABP 以外のジアミンモノマーは合成した。3,3'-ジアミノ-4,4'-ジフェノキシベンゾフェノンおよび 3,3'-ジアミノ-4,4'-ビス(ビフェノキシ)ベンゾフェノンは、3,3'-ジニトロ-4,4'-ジクロロベンゾフェノンとフェノールまたは 4-ヒドロキシビフェニルを炭酸カリウムの存在下に縮合し、得られた対応するジニトロ化合物を還元することにより合成した。3,3'-ジアミノ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノンは、3,3'-ジニトロ-4,4'-ジクロロベンゾフェノンとソディウムメトキサイドを反応させて得られた対応するジニトロ化合物を還元することにより合成した。また 3,3'-ジアミノ-4-ビフェノキシベンゾフェノンおよび 3,3'-ジアミノ-4-フェノキシベンゾフェノンは 3,3'-ジニトロ-4-クロロベンゾフェノンとフェノールまたは 4-ヒドロキシビフェニルを炭酸カリウムの存在下に縮合し、得られた対応するジニトロ化合物を還元することにより合成した。以下詳細な合成方法について記載する。

1) 3,3'-ジアミノ-4,4'-ジフェノキシベンゾフェノン

(以後 DPB と略記する。) の合成

攪拌機、コンデンサー、温度計を有する 500ml フラスコに 3,3'-ジニトロ-4,4'-ジクロロベンゾフェノン 80g (0.235 モル)、フェノール 45.5g (0.483 モル)、炭酸カリウム 39g (0.282 モル) と、150g の DMF を装入し、130℃で 5 時間加熱攪拌した後、80℃に冷却し、不溶の無機残さを熱濾過により濾別除去する。得られた濾液に 60ml の水を加え室温まで冷却することにより結晶を析出させる。得られた結晶を濾別、メタノール洗浄、60℃乾燥することにより 3,3'-ジニトロ-4,4'-ジフェノキシベンゾ

フェノン 92.0g (収率 86%) を得る。得られた 3,3'-ジニトロ-4,4'-ジフェノキシベンゾフェノン 92.0g (0.201 モル) と、5%Pd 担持アルミナ触媒および 230g のメチルセロソルブを温度計および攪拌機を有する密封容器に装入し、70~80℃の加熱下において水素を導入する。反応開始後約 4 時間の間に 26L の水素を吸収した後吸収が停止したので反応を終了した。反応マスを室温まで冷却した後触媒を濾別し濾液を得た。濾液を濃縮することにより結晶を析出させた。得られた結晶を濾別後、メタノール洗浄、乾燥することにより、69g (収率 86%) の 3,3'-ジアミノ-4,4'-ジフェノキシベンゾフェノンを得た。得られた 3,3'-ジアミノ-4,4'-ジフェノキシベンゾフェノンの m p 153.3~154.0℃、元素分析値は以下の通りであった。

$C_{25}H_{20}N_2O_3$; 計算値 ; C 75.74%、H 5.18%、N 7.07%

実測値 ; C 75.62%、H 5.20%、N 7.01%

2) 3,3'-ジアミノ-4,4'-ビス (ビフェニルオキシ)

ベンゾフェノン (以後 D B B と略記する。) の合成

D P B 合成時におけるフェノールを 4-ヒドロキシビフェニルに変更したこと意外は全く同様にして合成した。3,3'-ジニトロ-4,4'-ジクロロベンゾフェノンを基準とする 3,3'-ジアミノ-4,4'-ビス(ビフェニルオキシ)ベンゾフェノンの収率は 81.2% であった。得られた 3,3'-ジアミノ-4,4'-ビス (ビフェニルオキシ) ベンゾフェノンの m p 214.6~215.3℃、元素分析値は以下の通りであった。

$C_{37}H_{28}N_2O_3$; 計算値 ; C 81.00%、H 5.14%、N 5.11%

実測値 ; C 81.03%、H 5.15%、N 5.08%

3) 3,3'-ジアミノ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン

(以後DMBと略記する。)の合成

攪拌機、コンデンサー、温度計を有する 1000ml 四つ口フラスコに、3,3'-ジニトロ-4,4'-ジクロロベンゾフェノン 100g(0.293 モル)と 500g のテトラヒドロフランを装入し、攪拌下に 0℃まで冷却する。ここに 34.5g のソディウムメトキサイド(28%メタノール溶液、0.645 モル)を 2 時間かけて滴下装入する。その後、20℃で 3 時間攪拌を行った後不溶物を濾別除去し濾液を得る。得られた濾液を 60℃に加熱した後 1000ml の水を加えて室温まで冷却することにより粉体を析出させる。得られた粉体を濾別回収後 1,2-ジクロロエタンを用いて再結して 84g(収率 86.0%)の 3,3'-ジニトロ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノンを得る。得られた 3,3'-ジニトロ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン 84g(0.253 モル)と、5%Pd 担持アルミナ触媒 2.5g および 420g のDMFを温度計と攪拌機を有する密封容器に装入し、45~55℃の加熱下において水素を導入する。反応開始後約 3 時間で約 34L の水素を吸収した時点で吸収が止まったので反応を終了し、触媒を濾別の後、濾液を得た。80℃において得られた濾液に 1280g の水を装入した後、室温まで冷却することにより粉体を析出させた。得られた粉体を濾別回収後 IPA を用いて再結することにより、27g(収率 39%)の 3,3'-ジアミノ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノンを得た。得られた 3,3'-ジアミノ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノンの mp 128.2~129.2℃、元素分析値は以下の通りであった。

$C_{15}H_{16}N_2O_3$; 計算値; C 66.16%、H 5.92%、N 10.29%

実測値; C 65.98%、H 5.98%、N 10.21%

4) 3,3'-ジアミノ-4-ピフェニルオキシベンゾフェノン

(以後MBBと略記する。)の合成

攪拌機、コンデンサー、温度計を有する 500ml フラスコに 3,3'-ジニトロ-4,4'-ジクロロベンゾフェノン 61.3g (0.2 モル)、4-ヒドロキシビフェニル 35.7g (0.21 モル)、炭酸カリウム 16.6g (0.12 モル) と 235g の DMF を装入し、攪拌下に 140~150°C に加熱し、同温度で 1.5 時間保持した後 100°C に冷却して熱濾過し、不溶物を濾別除去した。得られた濾液に水を混合した後、室温まで冷却することにより結晶を析出させた。得られた結晶を濾別後 IPA で洗浄し、73.8g (83.8%) の 3,3'-ジニトロ-4-ビフェニルオキシベンゾフェノンを得た。得られた 3,3'-ジニトロ-4-ビフェニルオキシベンゾフェノン 73.8g (0.17 モル)、5%Pd 担持アルミナ触媒 5.9g および 370g の DMF を温度計と攪拌機を有する密封容器に装入し、40~50°C の加熱下において水素を導入する。反応開始後約 9 時間で約 22L の水素を吸収した時点で吸収が止まったので反応を終了し、触媒を濾別の後、濾液を得た。得られた濾液に水を混合することにより結晶を析出させた。結晶を濾別回収することにより 53.3g (収率 83.6%) の 3,3'-ジアミノ-4-ビフェニルオキシベンゾフェノンを得た。得られた 3,3'-ジアミノ-4-ビフェニルオキシベンゾフェノンの mp 167.1~168.1°C、元素分析値は以下の通りであった。

$C_{25}H_{20}N_2O_2$; 計算値 ; C 78.93%、H 5.30%、N 7.36%

実測値 ; C 78.81%、H 5.36%、N 7.43%

5) 3,3'-ジアミノ-4-フェノキシベンゾフェノン

(以後 MPB と略記する。) の合成

MBB 合成時における 4-ヒドロキシビフェニルをフェノールに変更したこと意外は全く同様にして合成した。3,3'-ジニトロ-4-クロロベンゾフェノンを基準とする 3,3'-ジアミノ-4-フ

エノキシベンゾフェノンの収率は 71.5%であった。得られた 3,3'-ジアミノ-4-フェノキシベンゾフェノンの $m.p$ 111.6~113.0°C、元素分析値は以下の通りであった。

$C_{19}H_{16}N_2O_2$; 計算値 ; C 74.98%、H 5.30%、N 9.20%

実測値 ; C 75.01%、H 5.43%、N 9.31%

5-2-4 ポリイミドの重合

本章におけるポリイミドは図 5-1 に示すジアミンモノマーと 3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (BTDA) を塩基性触媒の存在下、クレゾール中で加熱する一般的な方法で重合した。図 5-1 には本章で用いるジアミンモノマーの化学構造とその略称を記載している。ジアミンモノマーとしては 3,3'-DABP、DMB、MPB、DPB、MBB、DBB の 4 種を、テトラカルボン酸二無水物としては BTDA を用いた。ポリイミドの重合においては、その骨格構造の相違が物性に極力反映される様にとの考えから、分子量 (η : 対数粘度) は一定の範囲におさまる様に考慮した。分子量を制御するにあたってはテトラカルボン酸二無水物成分とジアミンモノマー成分のモル比を適正に選択することによりコントロールした。モル比 (= テトラカルボン酸二無水物成分のモル数 / ジアミンモノマー成分のモル数) はジアミンモノマー成分のモル数が過剰になる様に設定した。目標とする分子量のポリイミドを得るための設定モル比は原料モノマーの種類、純度によって若干異なるが、おおよそモル比を 0.950~0.975 の範囲で変化させることにより、 η が 0.45dl/g~0.55dl/g の範囲のポリイミドを合成することができた。またポリマーの分子末端においてはジアミンモノマー成分が過剰になる様にモル比を設定したことにより無水フタル酸をポリマー末端封止剤として用いることと

し、その使用量はジアミンモノマー成分のモル数とテトラカルボン酸二無水物成分のモル数の差の2倍のモル数を用いることとした。また得られたポリイミドの乾燥温度は、乾燥前のウェット状態のポリイミドを用いて予備的にDSCにより測定したポリイミドの T_g より20℃低い温度に設定した。予備的なDSC測定において T_g が読み取れない場合はすべて200℃で乾燥することとした。以下ポリイミド重合の典型的な例を示す。

攪拌機、コンデンサー、窒素導入管、温度計を有するフラスコにBTD A 31.58g (0.098 モル)、DPB 39.65g (0.10 モル)、無水フタル酸 0.592g (0.004 モル)、 γ -ピコリン 1.4g と m-クレゾール 285g を装入し、窒素雰囲気下において150℃で4時間加熱攪拌を行う。その後反応マスを冷却し、ホモミキサー中で高攪拌下にある2000mlのメチルエチルケトン中に排出する。析出したポリイミド粉は濾別後メチルエチルケトンを用いて数回洗浄を行った後エアーオーブン中220℃で4時間乾燥する。得られたポリイミド粉の収量は66.3g (収率 97.1%) であり、対数粘度数 0.45dl/g、ガラス転移温度 245℃を有していた。

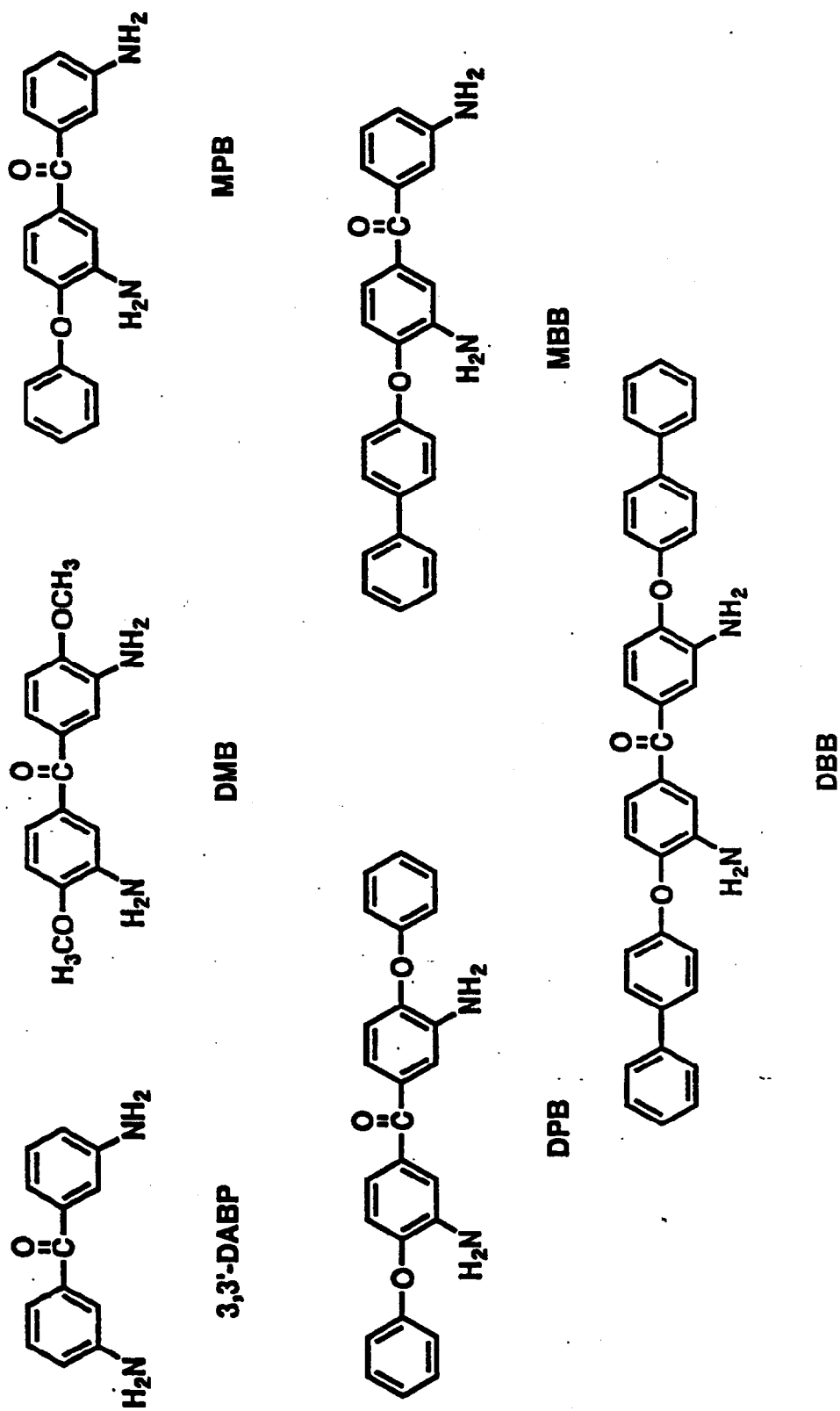


Fig.5-1 Chemical structures of the diamines used for polyimide synthesis.

5-3 結果と考察

1) ジアミンモノマーの合成

本章において合成された嵩高いペンダントエーテルグループを含有するジアミンモノマーは、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジフェノキシベンゾフェノン (DPB)、3,3'-ジアミノ-4,4'-ビス(ビフェニルオキシ)ベンゾフェノン (DBB)、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン (DMB)、3,3'-ジアミノ-4-ビフェニルオキシベンゾフェノン (MBB) および 3,3'-ジアミノ-4-フェノキシベンゾフェノン (MPB) の5種である。DPBとDBBは3,3'-ジニトロ-4,4'-ジクロロベンゾフェノンと対応するフェノール化合物を炭酸カリウムの存在下に縮合し、その後還元する図5-2に示すスキームに従い合成した。フェノール化合物としてフェノールを用いた場合も、4-ヒドロキシビフェニルを用いた場合も収率は74~81%と比較的高かった。DMBは3,3'-ジニトロ-4,4'-ジクロロベンゾフェノンとナトリウムメトキサイドを低温下に反応させた後還元する図5-3に示すスキームに従い合成したがトータル収率は34%と低いものであった。MBBとMPBは3,3'-ジニトロ-4-クロロベンゾフェノンと対応するフェノール加工物を炭酸カリウムの存在下に縮合し、その後還元する図5-4に示すスキームに従い合成した。フェノール化合物としてフェノールを使用した場合も、4-ヒドロキシビフェニルを使用した場合をいずれの場合も収率は70%程度であった。

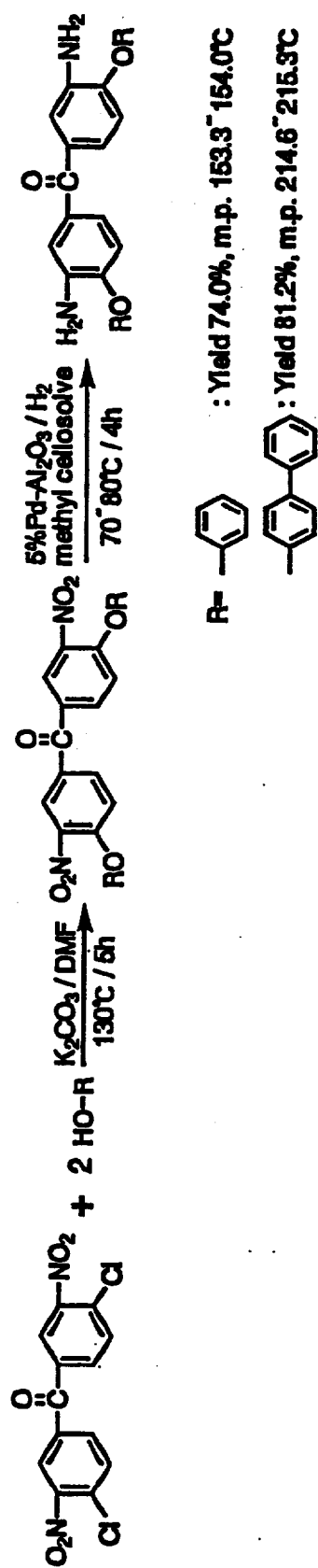


Fig.5-2 DPB, DBB synthesis

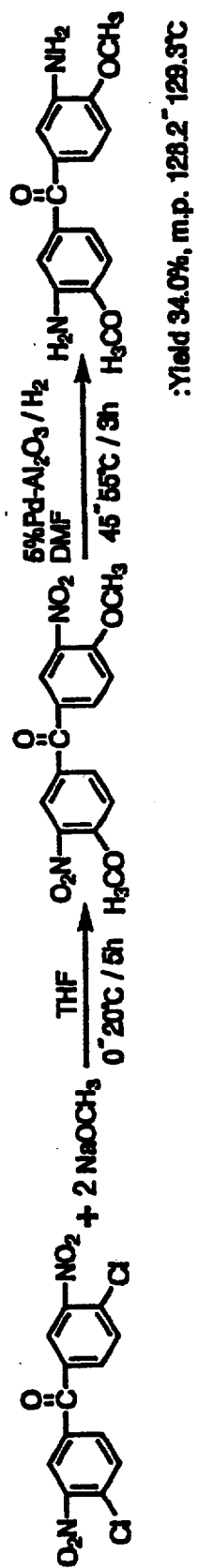


Fig.5-3 DMB synthesis

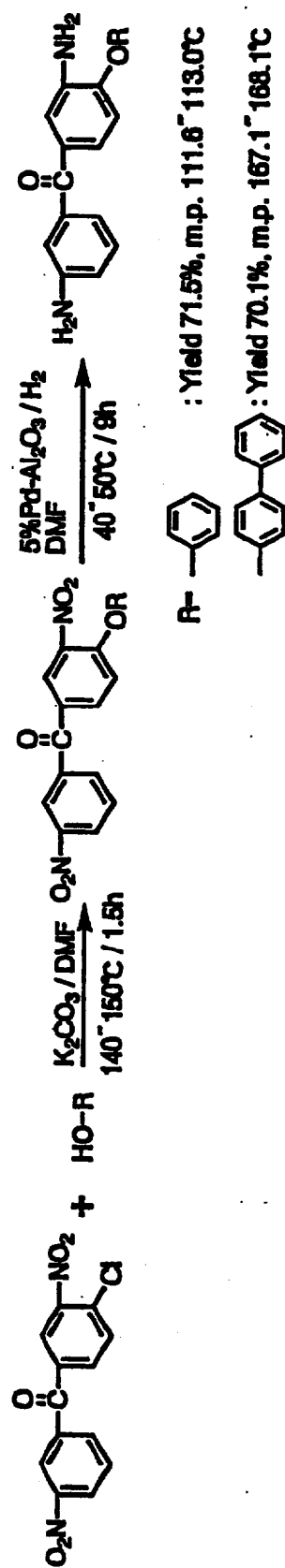


Fig.5-4 MPB, MBB synthesis

2) ポリイミドの重合

ポリイミドの重合は図 5-5 に示される一般にワンステップ法と呼ばれている方法を用い、 γ -ピコリン触媒の存在下、*m*-クレゾール溶媒中でジアミンモノマー成分と BTDA を重縮合させる方法で重合した。表 5-1 に合成した各ポリイミドのサンプルコードナンバー、モノマー構成、繰り返し単位構造を示す。表 5-1 からわかる様に A は 3,3'-DABP と BTDA とから構成されるポリケトイミドすなわち LARC-TPI 構造を有するポリイミドであり、B~F は嵩高いペンダントエーテルグループを繰り返し単位構造中に有するポリイミドである。

3) ポリイミド構造と耐熱性の関係

表 5-2 に本章において合成したポリイミドの対数粘度数 (η)、ガラス転移温度 (T_g)、5%重量減少温度 (T_{d5}) をまとめて示した。

A~F のいずれのポリイミドも η が 0.45~0.51 dl/g の範囲にコントロールされていることがわかる。嵩高いペンダントエーテルグループを側鎖に有するポリイミド B~F の T_g は 241~283°C と、ペンダントエーテルグループを側鎖に有さない A の $T_g=238^\circ\text{C}$ よりも高いことがわかる。特にメトキシ基を側鎖に有する F の T_g が、他の B~E ポリイミドの T_g 範囲 241~246°C に比較して 283°C と際立って高いことがわかる。嵩高いペンダントエーテルグループを側鎖に有するポリイミド B~F の T_{d5} の値は 442~535°C の範囲であり、ペンダントエーテルグループを側鎖に有さない A の 550°C に比較して低い値となっている。 T_{d5} の値は空気中でサンプルが 5% の重量減少を示す温度を表わしていることより、 T_{d5} の値よりポリイミドの熱酸化安定性を見積もることができる。すなわち、 T_{d5} の数値が大きいほど熱

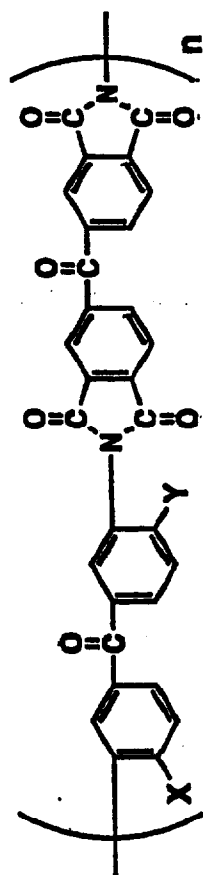
酸化安定性に優れることを意味する。したがって表5-2の結果は嵩高いペンダントエーテルグループを側鎖に有するポリイミドB~Fはペンダントエーテルグループを側鎖に有さないAに比較して熱酸化安定性が劣ることを示している。しかしながら、嵩高いペンダントエーテルグループがフェノキシ基またはビフェニルオキシ基であるB~EのTd5は525~535℃の範囲であり、AのTd5値550℃よりはやや低いものの、あまり大きな差であるとは判断できない。しかしながらペンダントエーテルグループとしてメトキシ基を導入したFのTd5値は442℃と際立って低いものであった。以上の結果より、骨格に導入するペンダントエーテルグループが、フェノキシ基またはビフェニルオキシ基の様な熱的に安定な芳香環を含有する場合、基本となるAと比較してガラス転移温度、熱酸化安定性ともあまり大きく変化しないことがわかる。これに対して導入するペンダントエーテルグループがアルキル鎖を含むメトキシ基の場合、ガラス転移温度は高くなり、熱酸化安定性は低下する傾向があることがわかる。メトキシ基を導入したポリイミドFのTgが283℃と他のポリイミドと比較して格段に高いのは、メトキシ基の熱安定性が低いためにTg測定時にすでに分解をともなう架橋反応等の副反応が進行し高Tgを示す結果となったのではないかと推測される。



174

Table 5-1

Sample Codes and Structures of the Polyimides Prepared



Sample Codes	Monomer Combination Diamine/Dianhydride	X	Y
A	3,3'-DABP/BTDA	—H	—H
B	MPB/BTDA		—H
C	MBB/BTDA		—H
D	DPB/BTDA		
E	DBB/BTDA		
F	DMB/BTDA	—O—CH ₃	—O—CH ₃

Table 5-2 Basic Properties of the Polyimides Prepared

Sample Codes	η_{inh} (dL/g) ^a	T_g (°C) ^b	T_{d5} (°C) ^c
A	0.45	238	550
B	0.45	241	538
C	0.47	243	525
D	0.45	245	535
E	0.51	246	535
F	0.45	283	442

^a Inherent viscosity was measured at a concentration of 0.5 wt % in a solvent (*p*-chlorophenol/phenol = 9/1 on a weight basis) at 35°C.

^b Glass transition temperature measured by dsc with a 16°C min⁻¹ heating rate.

^c Temperature where the sample loses 5% of its weight in air measured by tga with a 10°C min⁻¹ heating rate.

4) ポリイミド構造と溶剤溶解性の関係

本章における検討の主な目的の一つは、嵩高いペンダントエーテルグループをポリケイイミド基本骨格に導入することにより耐熱性は保持したままで、溶剤溶解性を付与することができるかどうかという点にある。表5-3に基準となるポリイミドAと、嵩高いペンダントエーテルグループを有するB~Fのポリイミドの室温における各種溶剤への溶解性について調べた結果をまとめて示す。この結果より、B~Fの嵩高いペンダントエーテルグループを有するポリイミドはメチレンジクロリド、クロロホルム、N-メチルピロリドン、m-クレゾールの溶媒に室温において20%（重量基準）濃度で溶解することが、また嵩高いペンダントエーテルグループを繰り返し単位中に含有しないAはいずれの溶媒にも室温では溶解しないことがわかる。すなわち、嵩高いペンダントエーテルグループの導入により格段に溶剤溶解性が向上したことが確認される。また一方、この結果より、導入するペンダントエーテルグループがフェノキシ基やビフェニリルオキシ基のような芳香環を含有するものであっても、またメトキシ基のようなアルキル鎖を含有するものであっても、さらには、そのペンダントエーテルグループの導入量が繰り返し単位あたり一つであっても二つであっても表5-3に示す溶剤系での溶解試験においてはあまり大きな相違が観測されないことがわかる。

Table 5-3

Solubilities of the Polyimides in Organic Solvents

Sample Codes	Solvent ^a				
	Acetone	MDC ^b	Chloroform	NMP ^c	<i>m</i> -cresol
A	i.s.	i.s.	i.s.	i.s.	i.s.
B	i.s.	s.	s.	s.	s.
C	i.s.	s.	s.	s.	s.
D	i.s.	s.	s.	s.	s.
E	i.s.	s.	s.	s.	s.
F	i.s.	s.	s.	s.	s.

^a Solubility at a concentration of 20% in an organic solvent (on a weight basis) at ambient temperature; i.s., insoluble; s., soluble.

^b Methylene dichloride.

^c *N*-Methyl-2-pyrrolidinone.

5) ポリイミド構造と熔融流動性の関係

表5-4にポリイミドA、B、Dの360℃、380℃および400℃における熔融粘度をまとめて示す。表5-1よりBはAの基本骨格からなる繰り返し単位構造一個あたりにフェノキシ基を一つ導入した繰り返し単位構造を有しており、DはAの基本骨格からなる繰り返し単位構造一個あたりにフェノキシ基を二つ導入した繰り返し単位構造を有している。そして表5-2の結果からはこれらA、B、Dの対数粘度数(η)はいずれも0.45dl/gであることがわかる。それゆえこれらA、B、Dポリイミドの熔融粘度の相違はこれらポリイミドの繰り返し単位構造の相違に起因していると考えられる。360℃におけるこれらポリイミドの熔融粘度について見ると、 $D > B > A$ の順で熔融粘度が低くなっていることがわかる。そしてこの傾向は380℃、400℃においても同様であることがわかる。A、B、Dの順で繰り返し単位中のフェノキシ基の数は0、1、2と増えていくことより、A骨格にフェノキシ基を導入することにより熔融粘度は増加し、熔融流動性は低下して行く傾向があることがわかる。すなわち嵩高いペンダントエーテルグループの導入により熔融流動性が低下する傾向があることが明らかとなった。著者は嵩高いペンダントエーテルグループが導入されることにより、分子間同士のインタラクションは弱められ、そのために溶剤溶解性は向上し、熔融流動性も向上すると推定していたが熔融流動性に関しては予測に反する結果となった。熔融状態においては嵩高いペンダントエーテルグループで構成される側鎖同士の絡まり合い等が熔融流動性低下の原因になるのかも知れない。

Table 5-4 Melt-Flow Viscosities of Polyimides

Sample Codes	Melt-Flow Viscosity (Pa s) ^a		
	360°C	380°C	400°C
A	2,380	970	430
B	3,230	1,420	740
D	6,090	2,400	900

^a Measured by using a flowtester (Shimadzu CFT-500 flowtester) having an orifice of 1 mm diameter and 10 mm length, under a 9.81 MPa load.

5 - 4 総括

ポリケトイミド、LARC-TPIの基本骨格にフェノキシ基等の嵩高いペンダントエーテルグループを導入することにより、ガラス転移温度、熱酸化安定性等の耐熱性は保持したままに溶剤溶解性を付与できるものの、加熱熔融流動性は低下することを示した。

引用文献（第5章）

- 1) U.S.Pat.4,065,345(Dec.1977)
- 2) U.S.Pat.4,094,862(1978)
- 3) A.K.St.Clair and T.L.St.Clair, 26th Nat.SAMPE Symp., 26, 165(1981)
- 4) T.L.St.Clair and D.J.Progar, J.Adhesion, 47, 67(1994)
- 5) D.J.Progar and T.L.St.Clair, J.Adhesion sci. Technol., 8,67(1994)
- 6) D.J.Progar, T.L.St.Clair, H.Burks, C.Gautreavx, A.Yamaguchi and M.Ohta, Int.SAMPE, Tech. Conf. Ser. 21,1,544(1989)
- 7) T.L.St.Clair, Polymer Sci. 29,63(1989)
- 8) P.M.Hergenrother, N.T.Wakelyn and S.J.Havens, J.Polym. Sci.25,1093(1987)
- 9) P.M.Hergenrother and S.J.Havens, J.Polym.Sci.,27, 1161(1989)
- 10) M.Ohta, S.Tamai, T.W.Towell, N.J.Johnston and T.L.St.Clair, Int.SAMPE; Symp.35,1,1030(1990)
- 11) D.J.Kumar, Polym.Sci.:Polym.Chem.20,3439(1984)

- 12) F.W.Harris, S.L.C.Hsu and C.C.Tso, Polym. Preprints,31, 324(1990)
- 13) I.K.Spiliopoulos and J.A.Mikroyannidis, Polymer,37, 3331(1996)
- 14) F.W.Harris, S-H Lin F.Li and S.Z.D.Cheng, Polymer,37, 5049(1996)
- 15) A.Yamaguchi and M.Ohta, Int.SAMPE, Tech. Conf. Ser. 18,229(1986)
- 16) T.Takekoshi, J.L.Webb, P.P.Anderson and C.E.Olsen, IUPA 32nd Int. Symp. On Macromolecules(Kyoto) abs.,464(1988)
- 17) D.J.Progar, T.L.St.Clair, A.Yamaguchi and S.Tamai, J.Adhes. 54(1-4),103(1995)
- 18) S.Tamai, W.Yamashita and A.Yamaguchi, J.Polym.Sci.A: Polym.Chem.,36,971(1998)
- 19) S.Tamai, W.Yamashita and A.Yamaguchi, High Perform. Polym.,10,1(1998)

第6章 芳香族サーモトロピック液晶性ポリマーの合成

6-1 緒言

本章においては、溶融成形可能なポリイミド開発研究のための一連の検討の中で見出されたジアミンモノマーの一つである1,3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)- α,α -ジメチルベンジル]ベンゼン（以後BACジアミンと略記する。）に着目し、このジアミンモノマーから得られるポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド等の縮合系ポリマーの基本物性について検討した。1991年に筆者ら^{1)~2)}が、BACジアミンとPMDAとから構成されるポリイミドがサーモトロピック液晶性を有する芳香族ポリイミドであることを報告して以来、その基本物性³⁾や液晶特性^{4)~6)}の検討、さらには類似構造を有する各種ポリイミドの検討⁷⁾は多くなされているが、BACジアミンを原料とするポリアミド⁸⁾、ポリアミドイミド⁹⁾についての検討はほとんどなされていない。本章においてはBACジアミンとテレフタル酸クロリド、イソフタル酸クロリド、トリメリット酸無水物クロリド、PMDAから構成される各種ポリアミド、ポリアミドイミド、コポリアミドイミドを合成し、それらポリマーの基本熱物性、液晶特性等について検討し、その結果を報告する。

6-2 実験と結果

6-2-1 出発原料

1,3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)- α,α -ジメチルベンジル]ベンゼン (BAC ジアミン) を合成するために用いた 1,3-ビス(4-ヒドロキシ- α,α -ジメチルベンジル)ベンゼンと 4-クロロニトロベンゼン、およびテレフタル酸クロリド、イソフタル酸クロリドは三井化学(株)の製品である。トリメリット酸無水物クロリドは Aldrich Chemical Co., Inc. から入手し、そのまま用いた。また分子末端封止剤として用いた塩化ベンゾイルは和光純薬工業(株)から、脱塩酸剤として用いたプロピレンオキシドは東京化成工業(株)から入手したものを使用した。本章においてジアミンモノマー合成およびポリマー重合に用いた他の原料はすべて第2章2-2-1項記載の入手元から入手した。

6-2-2 評価方法

本章におけるポリマーの評価に用いた方法のうち、対数粘度数(η)、熱酸化安定性(5%重量減少温度、Td5)は第2章2-2-2項に記載の方法で行った。その他の評価方法は以下の通りである。

1) 熱転移挙動

島津製作所製 Shimadzu 40 type 示差熱走査熱量計(DSC; Differential Scanning Calorimeter)を用いて測定する。ポリマー粉をアルミパン中に約 10mg 精秤し、窒素雰囲気下で 10°C/min の加熱速度で 350°Cまで加熱する。また冷却挙動については窒素雰囲気下で 350°Cに加熱後 10°C/min の冷却速度で室温まで冷却して測定した。ガラス転移温度(T_g)は、 ΔT vs 温度のカーブの屈曲点から読み取る。吸熱転移温度(T_1, T_2)

は ΔT vs 温度カーブの吸熱ピークトップ温度を読み取る。
100℃から 340℃の測定範囲において屈曲点や吸熱ピークが観測されないものは「検知されず (Not Detected)」と表示することとした。

2) 偏光顕微鏡観察

LINKAM TH-600RMS ホットステージを備え付けた日本光学(株)製 Nikon Optiphot-Pol を用いて測定する。偏光板間にポリマーサンプルを挿入し、ホットステージにセットする。ホットステージを用いて 10℃/min で加熱し各温度におけるポリマーの状態変化を偏光顕微鏡を通して観察する。

6-2-3 ジアミンモノマーの合成

本章において使用したジアミンモノマー、1,3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)- α , α -ジメチルベンジル]ベンゼン (BAC ジアミン) は 1,3-ビス(4-ヒドロキシ- α , α -ジメチルベンジル)ベンゼンと 1-クロロ-4-ニトロベンゼンとを炭酸カリウムの存在下に縮合しジニトロ化合物を得た後、これを還元することにより合成した。以下詳細な合成方法について記載する。

1) 1,3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)- α , α -ジメチルベンジル]

ベンゼン (BAC ジアミンと略記する。) の合成

攪拌機、ディーンスタークトラップ付きコンデンサー、窒素導入口、温度計を有する 5000ml 五つ口フラスコに、1-クロロ-4-ニトロベンゼン 807.5g (5.13 モル)、炭酸カリウム 414.6g (3.00 モル)、トルエン 150ml と 2500g の DMF を装入し、混合物を攪拌しながら還流状態まで加熱し、トルエンとの共沸により系内の水を除去する。その後 130℃まで冷却し、1,3-ビス(4-ヒドロキシ- α , α -ジメチルベンジル)ベンゼン 866.2g

(2.50 モル) を加える。この混合物を窒素雰囲気下において 140～150℃で 10 時間加熱攪拌を行った後、90℃に冷却後、熱濾過し濾液を得る。得られた濾液を室温まで冷却した後 1300ml の水に排出することにより黄色の析出物を得る。この析出物を濾別後、2-プロピルアルコールで洗浄し 60℃で乾燥することにより 1458.1g (収率 99.0%) の 1,3-ビス[4-(4-ニトロフェノキシ)- α,α -ジメチルベンジル]ベンゼンを得た。このジニトロ化合物の元素分析値は以下の通りであった。

$C_{36}H_{32}N_2O_6$; 計算値 ; C73.45%、H5.48%、N4.76%

実測値 ; C73.27%、H5.62%、N4.80%

得られた 1,3-ビス[4-(4-ニトロフェノキシ)- α,α -ジメチルベンジル]ベンゼンと、5%Pd 担持活性炭触媒 9.42g および 1458ml の 2-プロピルアルコールを温度計と攪拌機を有する密封容器に装入し、60～65℃の加熱下において水素を導入する。反応開始後約 8 時間で 102.1L(4.55 モル)の水素を吸収した時点で吸収が止まったので反応を終了し、加熱下において触媒を熱濾過濾別することにより濾液を得た。得られた濾液を室温まで冷却することにより結晶が析出する。得られた結晶を濾別、洗浄、乾燥することにより 400.4g (収率 94.7%) の BAC ジアミンを得た。得られた BAC ジアミンの m p 103.5～105.5℃、元素分析値は以下の通りであった。

$C_{36}H_{36}N_2O_2$; 計算値 ; C81.79%、H6.86%、N5.30%

実測値 ; C81.58%、H6.97%、N5.48%

6-2-4 ポリマーの重合

図 6-1 に本章において用いた BAC ジアミンおよび他の原料モノマーの化学構造と略称についてまとめて示す。本章においては、BAC ジアミンと PMDA とからポリイミドを、また

BACジアミンとテレフタル酸クロリド（TPCと略記する。）またはイソフタル酸クロリド（IPCと略記する。）からポリアミドを合成した。ポリイミドはBACジアミンとPMDAを塩基性触媒の存在下、クレゾール中で加熱する一般的な方法で重合した。またポリイミドの場合、末端封止剤として無水フタル酸を使用した。ポリアミドはBACジアミンと酸クロリド化合物（TPCまたはIPC）を、脱塩酸剤のプロピレンオキシドの存在下、非プロトン性極性溶媒中で重縮合させる一般的な方法で重合した。ポリアミドの分子末端封止剤としては塩化ベンゾイルを用いた。ポリアミドイミドはBACジアミンとトリメリット酸無水物クロリド（TACと略記する。）から合成した。BACジアミンとTACを、脱塩酸剤であるプロピレンオキシドの存在下、非プロトン性極性溶媒中で重縮合し、ポリアミドアミド酸を重合した後、塩基性触媒の存在下に無水酢酸を用いて化学的にイミド閉環させることによりポリアミドイミドを重合した。ポリアミドイミドの分子末端封止剤としては塩化ベンゾイルを用いた。またBACジアミンとPMDAおよびTPCからもコポリアミドイミドを重合した。コポリアミドイミドはBACジアミンとPMDAとからポリアミド酸を合成した後、このポリアミド酸とTPCとを縮合し、ポリアミド酸—アミドを合成し、無水酢酸を用いてアミド酸結合を化学的にイミド閉環させることによりコポリアミドイミドを合成した。コポリアミドイミドの分子末端封止剤としては無水フタル酸を用いた。以下ポリマー重合の典型的な例を示す。

1) ポリイミドの重合

攪拌機、コンデンサー、窒素導入管、温度計を有するフラスコにBACジアミン 528.7g(1.00 モル)、PMDA 216.8g(0.994

モル)、無水フタル酸 1.78g (0.012 モル)、 γ -ピコリン 140g (0.15 モル) と m-クレゾール 6000ml を装入し、窒素雰囲気下において 150°C で 4 時間加熱攪拌を行う。その後、反応マスを冷却し、ホモミキサー中で高攪拌下にある大過剰のメチルエチルケトン 中に排出する。析出したポリイミドを濾別回収し、メチルエチルケトンで洗浄した後、250°C で乾燥した。得られたポリイミドは 679.5g (収率 95.5 %) であり、対数粘度数は 1.21dl/g であった。

2) ポリアミドの重合

攪拌機、コンデンサー、窒素導入管、温度計を有するフラスコに B A C ジアミン 528.7g (1.00 モル)、T P C 201.8g (0.994 モル)、塩化ベンゾイル 1.69g (0.012 モル)、プロピレンオキシド 137.3g (2.36 モル) と 6000ml の N M P を装入し、窒素雰囲気下において室温で 4 時間攪拌を行った。その後、反応マスをホモミキサー中で高攪拌下にある大過剰のメタノール中に排出する。析出したポリアミドを濾別回収し、メタノールで洗浄した後、220°C で乾燥した。得られたポリアミドは 652.3g (収率 98.8%) であり、対数粘度数は 1.03dl/g であった。B A C ジアミンと I P C から構成されるポリアミドも同様に合成した。

3) ポリアミドイミドの重合

攪拌機、コンデンサー、窒素導入管、温度計を有するフラスコに B A C ジアミン 528.7g (1.00 モル)、T A C 209.3g (0.994 モル)、塩化ベンゾイル 1.69g (0.012 モル)、プロピレンオキシド 69.7g (1.20 モル) と 1700g の N M P を装入し、室温で 4 時間攪拌を行った。その後、この溶液に無水酢酸 204g (2.00

モル)、 γ -ピコリン 11.6g (0.125 モル) と 4300g の NMP を添加し、得られた混合物を窒素雰囲気下において 65~70℃で 3 時間加熱攪拌を行った。その後、反応マスを冷却し、ホモミキサー中で高攪拌下にあるメタノールに排出する。析出したポリアミドイミドを濾別回収し、メタノールで洗浄した後、180℃で 6 時間乾燥を行った。得られたポリアミドイミドは 699g (収率 99.0%) であり、対数粘度数は 0.85dl/g であった。

4) コポリアミドイミドの重合

攪拌機、コンデンサー、窒素導入管、温度計を有するフラスコに BAC ジアミン 528.7g (1.00 モル)、PMDA 108.4g (0.497 モル) と NMP 1700g を装入し、窒素雰囲気下室温で 2 時間攪拌した。その後、この混合物に TPC 100.9g (0.497 モル)、無水フタル酸 1.78g (0.012 モル)、プロピレンオキシド 69.7g (1.20 モル) と NMP 1700g を加え、室温で 12 時間攪拌を続けた。その後、酢酸 204g (2.0 モル)、 γ -ピコリン 11.6g (0.125 モル) と NMP 2600g を加え、窒素雰囲気下において 65~70℃で 3 時間加熱攪拌を行った。その後、反応マスを室温に冷却し、ホモミキサー中で高攪拌下にある大過剰のメタノールに排出する。析出したコポリアミドイミドを濾別回収し、メタノールで洗浄した後、200℃で 6 時間乾燥した。得られたコポリアミドイミドは 692g (収率 98.0%) であり、対数粘度数は 0.94dl/g であった。

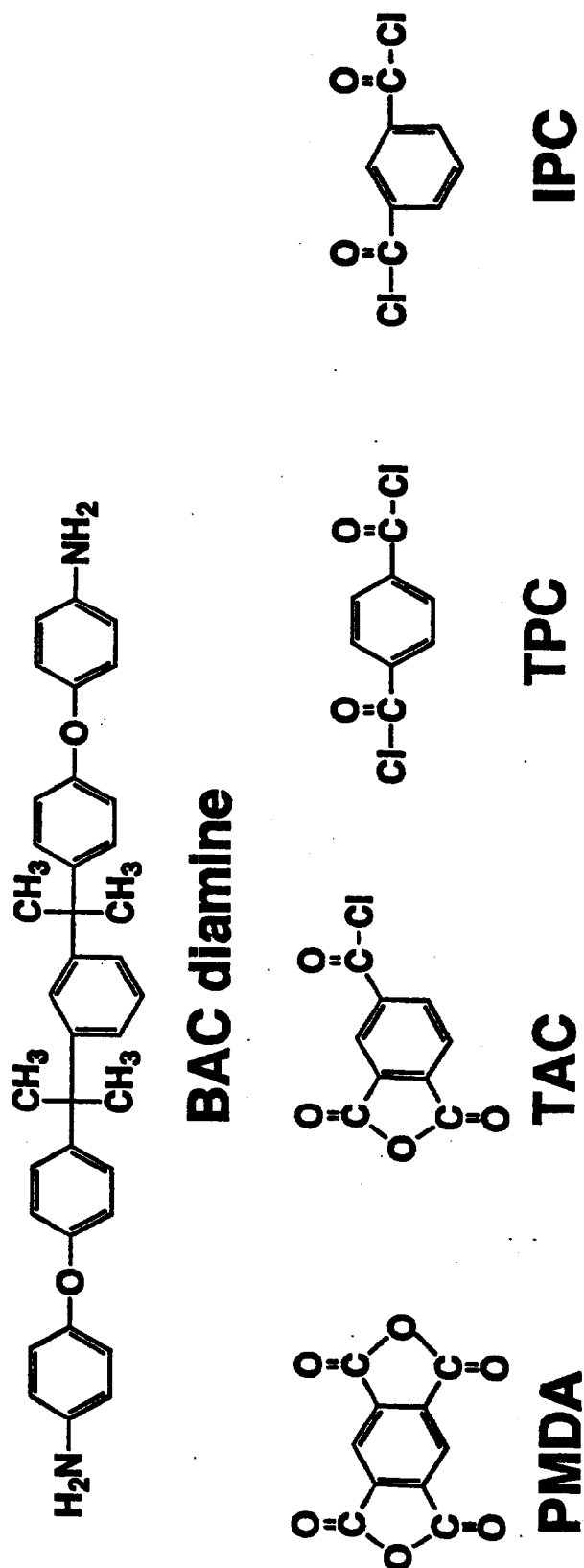


Fig.6-1 Chemical structures of monomers used for polymer synthesis.

6-3 結果と考察

1) ジアミンモノマーの合成

本章において合成した 1,3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)- α , α -ジメチルベンジル]ベンゼン (BAC ジアミン) は図 6-2 に示すスキームに従い合成した。原料である 1,3-ビス(4-ヒドロキシ- α , α -ジメチルベンジル)ベンゼンを基準とする収率は 93.8%と高かった。

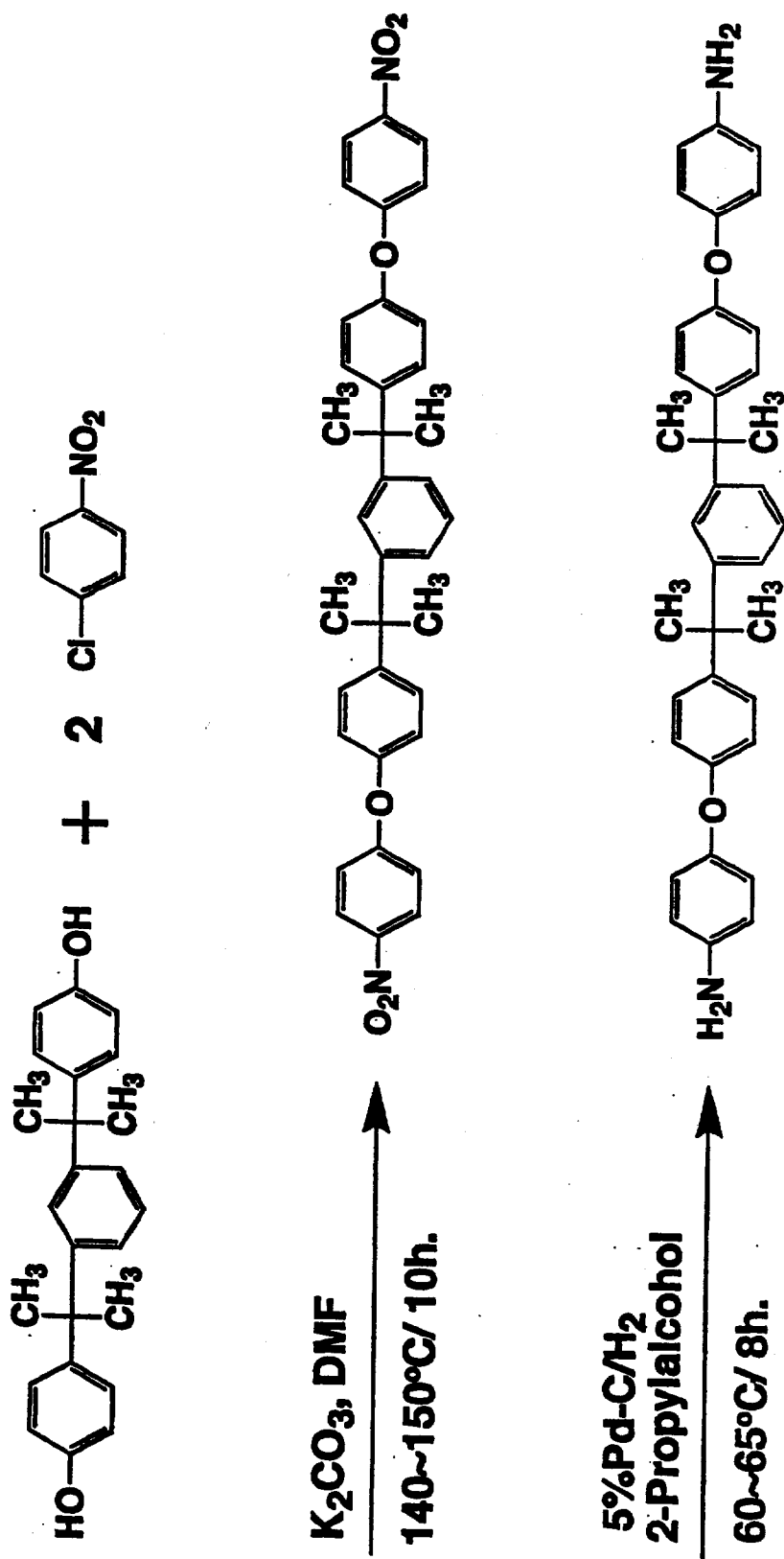
2) ポリマーの重合

ポリイミドは一般にワンステップ法と呼ばれる方法を用い m-クレゾール溶媒中で BAC ジアミンと PMDA を重縮合することにより図 6-3 に示すスキームに従い合成した。

ポリアミドは BAC ジアミンと酸クロリド化合物 (TPC または IPC) を NMP 溶媒中で重縮合することに図 6-4 に示すスキームに従い合成した。通常、脱塩酸剤として塩基性化合物を使用することが一般的であるが、本章におけるポリアミド類の重合の際には、脱塩酸剤としてプロピレンオキシドを使用した。これは塩化水素とプロピレンオキシドから得られる副生成物であるクロロプロピルアルコールがポリマーから除去し易い性質を有しているためである。

ポリアミドイミドは BAC ジアミンと TAC から構成されるポリアミドイミドと、BAC ジアミンと PMDA および TPC とから構成されるコポリアミドイミドの二系統 4 種類のポリアミドイミドを重合した。図 6-5 に BAC ジアミンと TAC から構成されるポリアミドイミドの合成スキームを示す。図 6-6 にコポリアミドイミドの重合スキームを示す。BAC ジアミン過剰の条件下において分子量の小さいポリアミド酸ユニットを

重合した後、TPCを用いて分子量をビルドアップしたポリアミド酸-アミドを重合し、最後に化学イミド化法によりイミド閉環する方法でコポリアミドイミドを得た。従って図6-6で示すスキームに従って合成したコポリアミドイミドは、ある鎖長のポリアミド単位とポリイミド単位を含有するランダムブロック共重合体である。本章において重合した各ポリマーのサンプルコードナンバーとモノマー組成を表6-1にまとめて示す。表中、P1はBACジアミンとPMDAとから構成されるポリイミドを意味している。また、PA1はBACジアミンとTPCから得られるポリアミドを、PA2はBACジアミンとIPCから得られるポリアミドを指している。さらにPA11はBACジアミンとTACとから構成されるポリアミドイミドを、PA12aからPA12cはそれぞれモノマー組成の異なるBACジアミン、PMDAおよびTPCから構成されるコポリアミドイミドを意味している。



Yield; 93.8%
m.p.; 103.5~105.5°C

Fig.6-2 BAC diamine synthesis

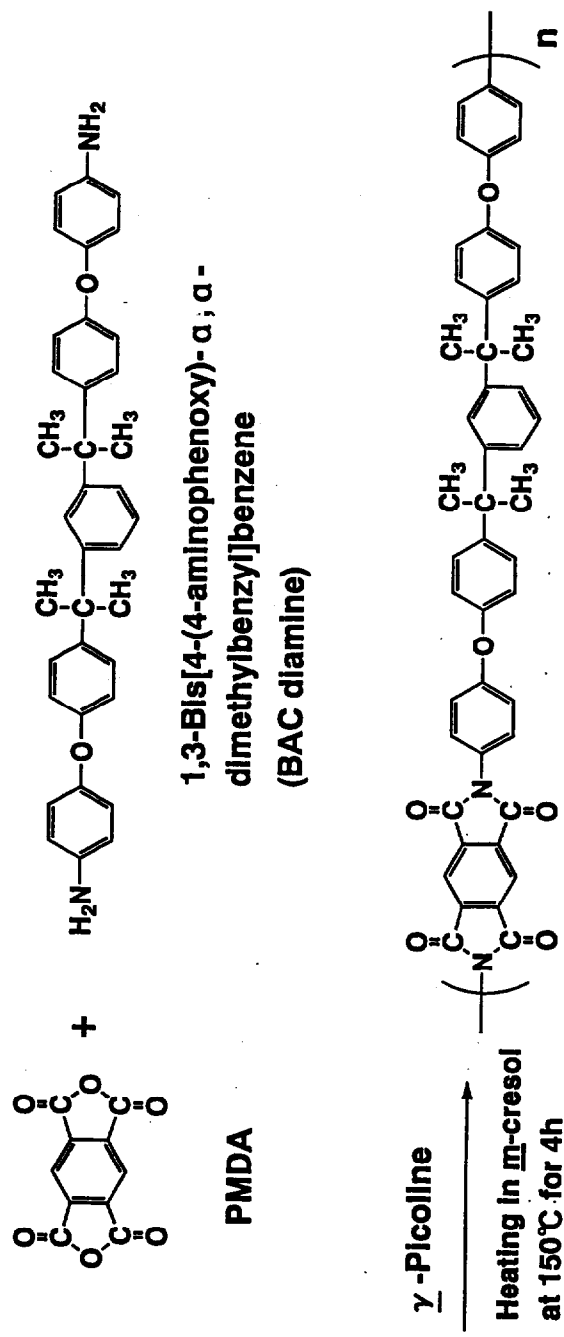


Fig.6-3 Polyimide synthesis

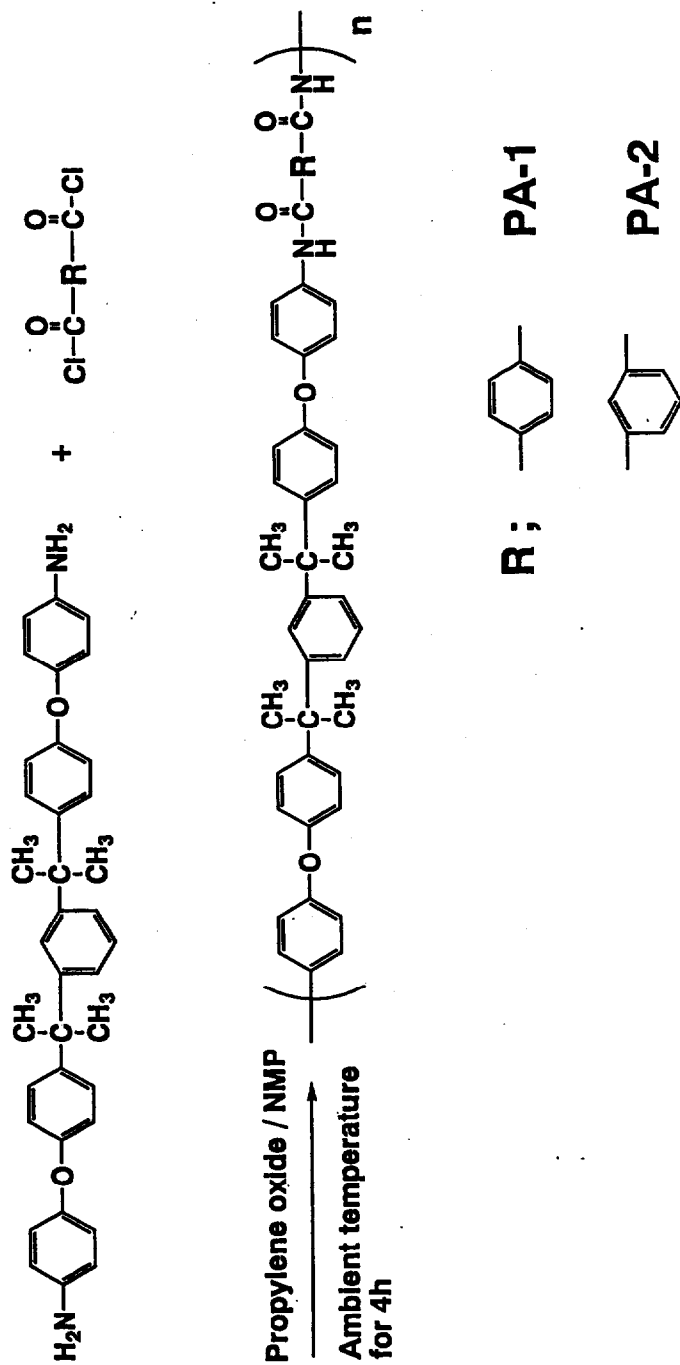


Fig.6-4 Polyamide synthesis

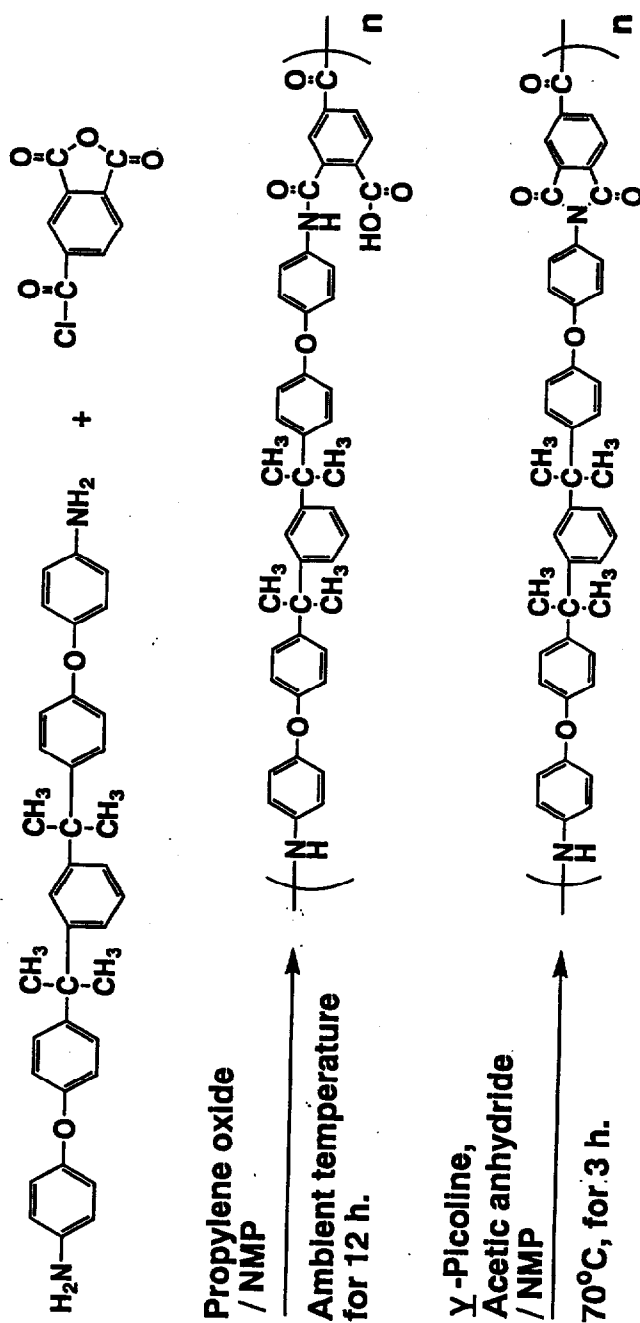


Fig.6-5 Polyamideimide synthesis

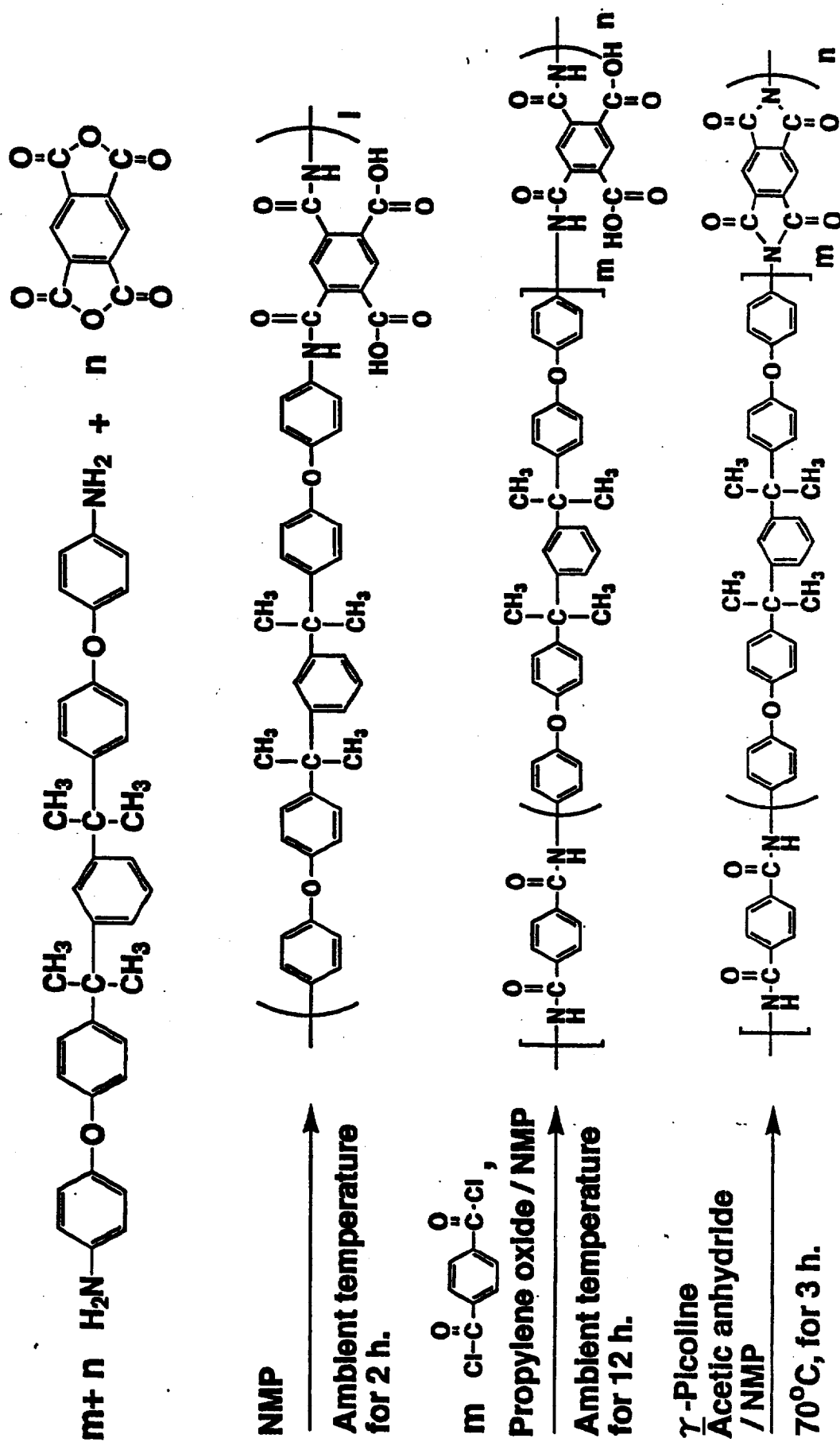


Fig.6-6 Copolyamideimide synthesis

Table 6-1 **Monomer Composition and Sample codes**

Sample codes	BAC diamine*1) (mol%)	PMDA*2) (mol%)	TAC*3) (mol%)	TPC*4) (mol%)	IPC*5) (mol%)
PI	100	100	0	0	0
PA1	100	0	0	100	0
PA2	100	0	0	0	100
PAI1	100	0	100	0	0
PAI2a	100	70	0	30	0
PAI2b	100	50	0	50	0
PAI2C	100	30	0	70	0

*1) 1,3-bis[4-(4-aminophenoxy)- α , α -dimethylbenzyl]benzene

*2) Pyromellitic dianhydride

*3) Trimellitic anhydride chloride

*4) Terephthaloyl chloride

*5) Isophthaloyl chloride

3) B A C ジアミンから得られるポリマーの基本物性

本章において重合した B A C ジアミンから得られるポリマーの基本物性を表 6-2 にまとめて示す。これらポリマーの対数粘度数 (η) は 1.0dl/g 付近に揃えられており、ポリマーの分子末端は無水フタル酸または塩化ベンゾイルを用いて封止している。ポリマーの繰返し単位構造中にピロメリットイミドユニットを含有する場合、すなわち PI、PAI2a、PAI2b と PAI2c のポリマーのポリマー分子末端は無水フタル酸を用いて封止されており、ポリマーの繰返し単位構造中にピロメリットイミドユニットを含有しない場合、すなわち PA1、PA2 と PAI1 のポリマーの分子末端は塩化ベンゾイルを用いて封止されている。表中 Td5 の値は、空气中で 5%の重量が減少する温度を示しており、この値が大きい程ポリマーの熱酸化安定性が良好なことを意味する。表中 PAI2a、PAI2b、PAI2c はいずれも繰返し単位構造中にピロメリットイミドユニットとテレフタルアミドユニットを有しており、PAI2a、PAI2b、PAI2c の順に繰返し単位構造中のテレフタルアミドユニットの含有量は増加している。このことよりコポリアミドイミド中のテレフタルアミドユニットの含有量が増加するに従いその熱酸化安定性は低下してゆくことがわかる。この傾向は PI、PA1、PA2 および PAI1 の比較においても明瞭であり、くり返し単位構造中のフタルアミドユニットの含有量が多くなるに従いポリマーの熱酸化安定性は低下してゆくことがわかる。

ポリマーの熱転移挙動は DSC を用い 100°C~340°C の温度範囲において、10°C/min の速度で加熱することによりモニタリングした。ポリマーの T_g は 177~191°C の範囲に観測されたが PI、PA1 および PAI2a については明瞭には観測されなかった。またポリアミドイミド類 (PAI1、PAI2b、PAI2c) の T_g 値

の比較より、繰返し単位構造中にピロメリットイミドユニットとテレフタルアミドユニットを含有しているコポリアミドイミドの T_g の方が、ピロメリットイミドユニットを有していないポリアミドイミド PAI1 の T_g 値よりも高いことがわかる。表中の T_1 および T_2 の値は、DSC の ΔT vs 温度カーブの吸熱ピークトップ温度から読み取った吸熱転移温度を示している。これらポリマーの T_1 の値は $234^{\circ}\text{C} \sim 277^{\circ}\text{C}$ に、また T_2 の値は $266^{\circ}\text{C} \sim 303^{\circ}\text{C}$ に観測される。そして、図 6-7 の DSC カーブに示される様に、PA2 と PAI1 以外のポリマーは二つの吸熱転移ピークを示していることがわかる。PA2 と PAI1 はいずれも繰返し単位構造中にピロメリットイミドユニットも、テレフタルアミドユニットも有していないポリマーであり、他のポリマーは繰返し単位構造中にピロメリットイミドユニットおよび／またはテレフタルアミドユニットを有している。このことより繰返し単位構造中のピロメリットイミドユニットおよび／またはテレフタルアミドユニットの存在が DSC カーブに見られる吸熱転移挙動に関連があると推測される。また、PAI2b の DSC カーブについて見ると、 235°C (T_1) と 266°C (T_2) に二つの吸熱ピークが観測され、他の転移としてはガラス転移に対応すると思われる転移が 191°C 付近に観測されるがあまり明瞭ではないことがわかる。この DSC カーブの結果と、 T_1 の吸熱転移を超えた温度域で試験サンプルが流動し始め、さらには、井上ら¹⁰⁾ が他のサーモトロピック液晶性ポリイミドにおいて報告している様な強い偏光が T_1 の吸熱転移温度以上の温度域で観察され始めることより、PAI2b においては 235°C (T_1) を超える温度域まで結晶相が残存し、DSC カーブにおける T_1 の吸熱転移は結晶相から液晶相への転移を表わしているのではないかと推定される。また、図 6-8 には PAI2c の加熱昇温時

と冷却時における D S C カークを示している。共に 10°C/min の加熱および冷却速度で測定したものである。この結果より PAI2c においては冷却時には、245°C と 220°C 付近に顕著な発熱ピークが観測され、図 1-22 に示す様なサーモトロピック液晶性ポリイミドの D S C パターンと類似した D S C パターンを示すことがわかった。以上の結果より、ポリアミド単位とポリイミド単位を有するランダムブロック共重合体である PAI2a ~ PAI2c のコポリアミドイミドはサーモトロピック液晶性ポリイミド PI と非常に類似した熱的挙動を示すことがわかった。

Table 6-2

Basic properties of polymers from BAC diamine

Sample codes	$\eta^{*1)}$ (dl/g)	$Td5^{*2)}$ (°C)	$Tg^{*3)}$ (°C)	$T1^{*4)}$ (°C)	$T2^{*4)}$ (°C)	$Tp\ range^{*5)}$ (°C)
PI	1.21	522	N.D. ^{*6)}	272	303	276 ~ 310
PA1	1.03	435	N.D.	277	286	248 ~ 300
PA2	1.10	442	180	N.D.	N.D.	N.O. ^{*7)}
PAI1	0.85	470	177	N.D.	N.D.	N.O.
PAI2a	1.15	486	N.D.	240	281	240 ~ 287
PAI2b	0.94	463	191	235	266	232 ~ 275
PAI2c	0.93	454	189	234	269	235 ~ 275

*1) Inherent viscosity was measured at a concentration of 0.5% in a solvent (p-chlorophenol/phenol=9/1 on the weight basis) at 35°C

*2) Temperature where the sample loss 5% of its weight under air atmosphere measured by TGA with a 10°C/min heating rate.

*3) Glass transition temperature measured by DSC with a 10°C/min heating rate.

*4) Endothermal transition measured by DSC with a 10°C/min heating rate.

*5) Temperature range of observation of polarization by polarizing microscopy with a 10°C/min heating rate.

*6) Thermal transition by DSC measurement was not clearly detectable.

*7) Polarization was not clearly observed by Polarizing Microscopy.

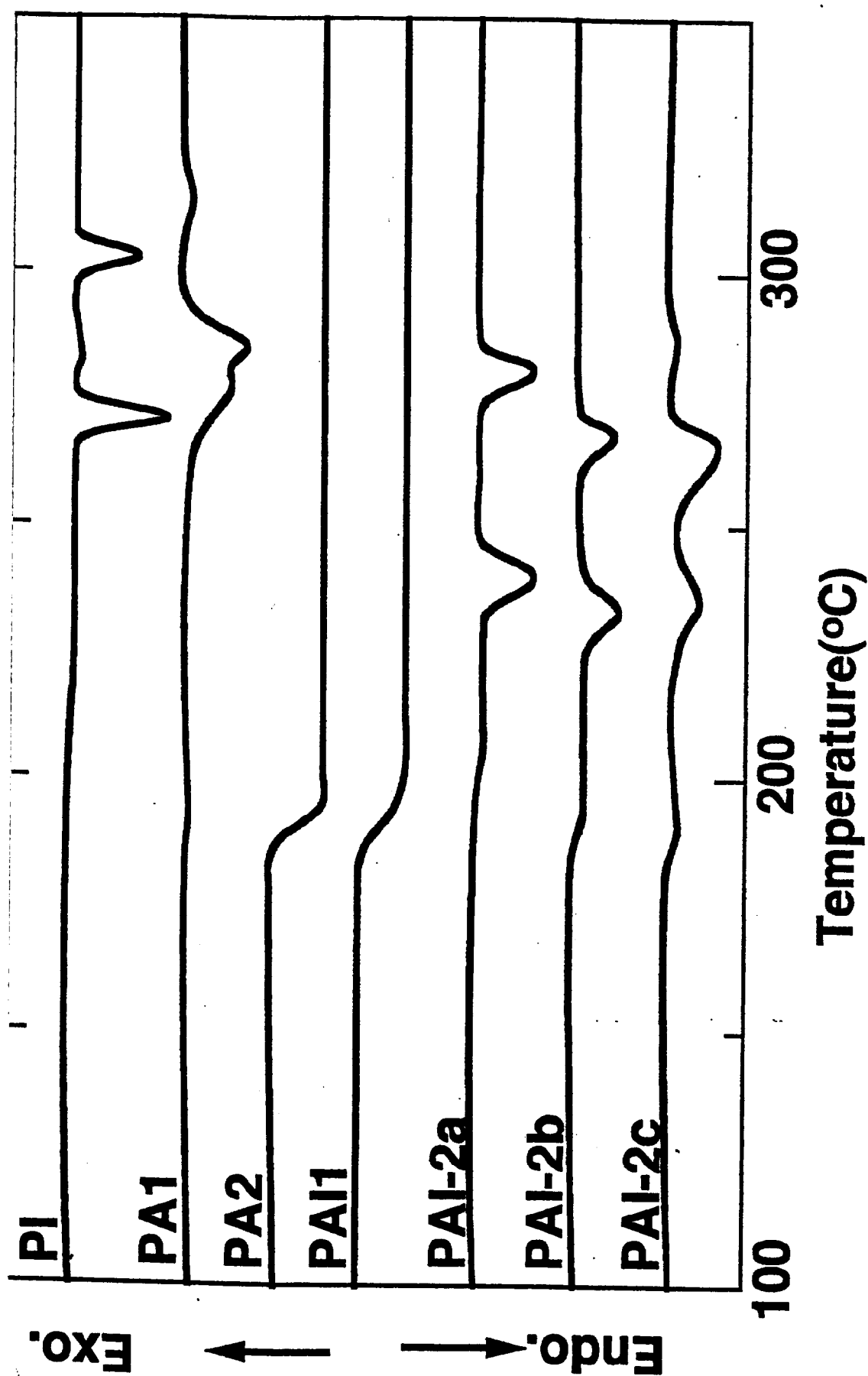


Fig.6-7 DSC thermograms of the heating process

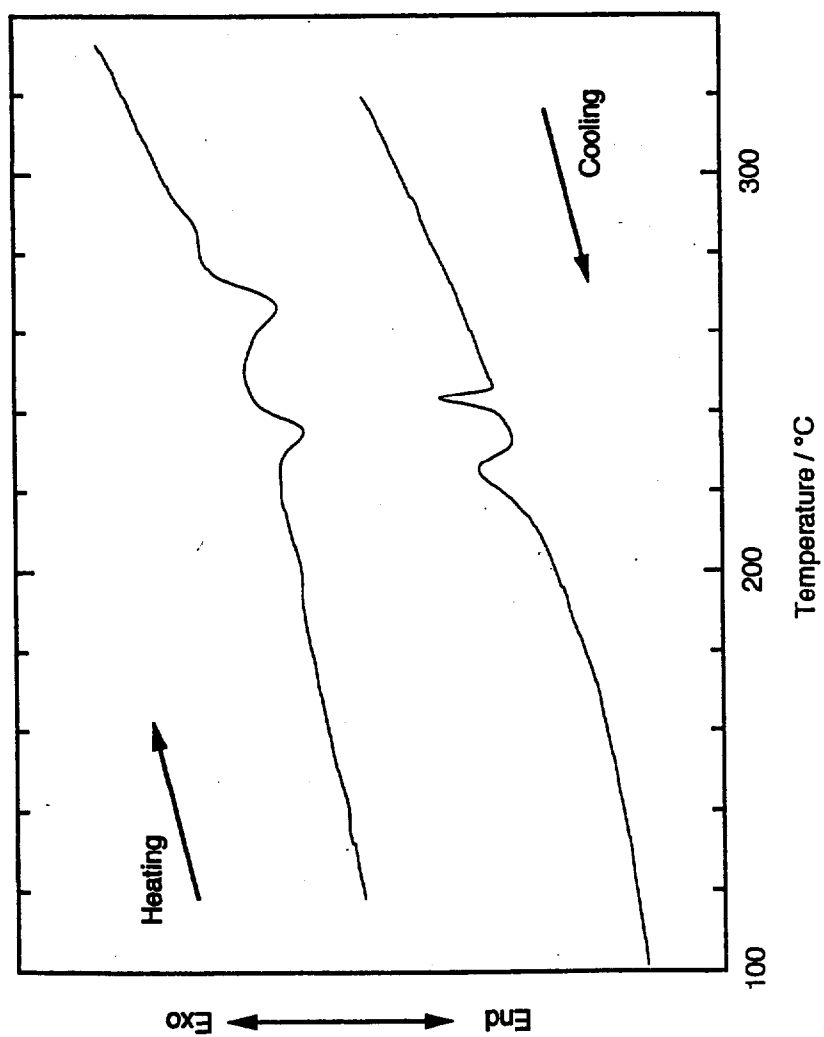
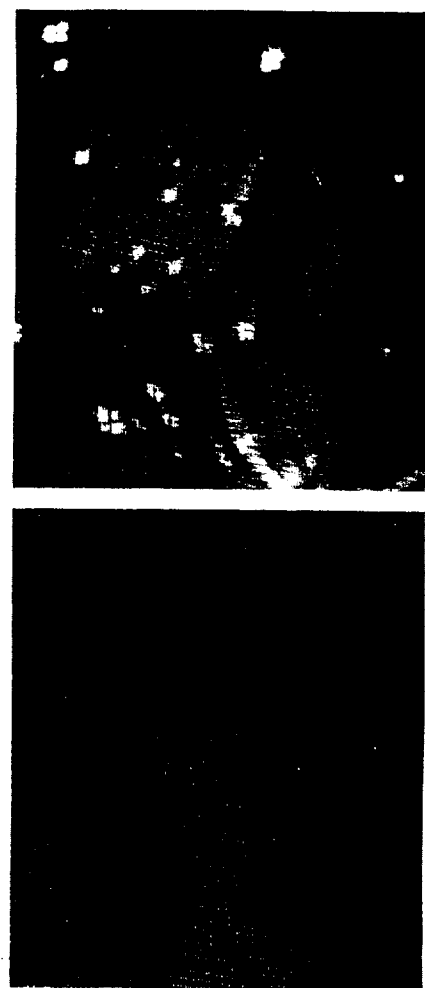


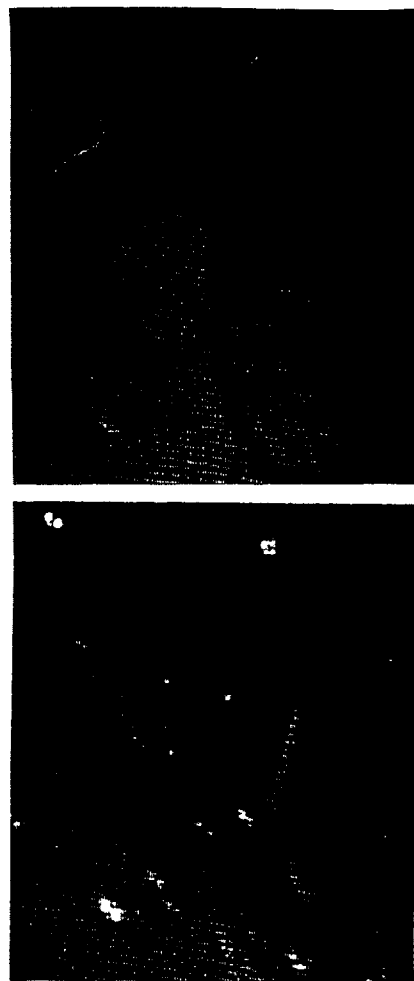
Fig.6-8 コポリアミドイミド(PAI2c)のDSC挙動

浅沼ら¹¹⁾やF a yら¹²⁾によれば、B A CジアミンとP M D Aとから構成されるポリイミドはD S Cで観測される二つの吸熱ピークで液晶相を示すことが報告されており、液晶相の観察には偏光顕微鏡が使用されている。図6-9には偏光顕微鏡観察で得られたPAI2bの相転移挙動の写真を示す。図中の四つの写真はPAI2bの加熱昇温時における異なった相の写真を示している。230℃における写真は固体相を、そして232℃と275℃における写真は液晶相を示している。この液晶相の232℃～275℃の温度範囲は表6-2に示されている、DSCから観測される二つの吸熱ピーク(T1、T2)の温度範囲235℃～266℃と比較的よい一致を示している。また278℃以上の温度域においては図6-9に示されるような等方相が観察された。図6-9に示す偏光顕微鏡で観測されたPAI2bの相転移挙動は、浅沼らにより報告されている液晶性ポリイミドの相転移挙動と同様であった。偏光顕微鏡によって観察された他のポリマーの液晶相の温度範囲をTp rangeと表示して表6-2中に記載した。表6-2からわかる様に、PI、PA1、PAI2a、PAI2cのTp rangeとDSCで観測されるT1とT2の吸熱ピークの温度域とが良く一致していることがわかる。また表6-2中のTp rangeの欄にNOで表示されている様にPA2とPAI1については偏光顕微鏡観察結果からは液晶相が観測されず、しかもこれら二つのポリマーについては図6-7のDSCカーブから二つの吸熱ピークも観測されないことがわかる。この結果より、DSCカーブにおいて二つの吸熱ピーク(T1およびT2)を示すポリマーは、T1とT2の温度域において液晶相を有していると考えることができる。またこれらの結果よりB A Cジアミンから得られるポリマーにおいては、ピロメリットイミドユニットおよび／またはテレフタルアミドユニットを繰り返し単位構造中に有

するポリマーはサーモトロピック液晶性を有していることがわかる。図6-10にはコポリアミドイミド中のピロメリットイミドユニットの含有量と偏光顕微鏡の観察結果から判断される液晶相の温度領域との関係を示している。コポリアミドイミドの繰り返し単位構造中のピロメリットイミドユニットの含有量が100%のものはピロメリットイミドすなわちPIを意味しており、またピロメリットイミドユニットの含有量が0%のものはポリテレフタルアミドすなわちPA1を意味している。図6-10からわかる様にBACジアミン、PMDAおよびTPCから構成されるコポリアミドイミドは232℃～310℃の温度域においてサーモトロピック液晶相を有しており、ピロメリットイミドユニットの含有量が50%であるコポリアミドイミドが最も低い温度域、232℃～275℃にサーモトロピック液晶相を有することがわかる。またこの結果はコポリアミドイミド中のピロメリットイミドユニットの含有量を適正に設定することにより得られるコポリアミドイミドの液晶相の温度域を選定できることを示している。



Solid state :230°C
Final liquid crystalline
phase :275°C



Initial liquid crystalline
phase :232°C
Isotropic melting
state :278°C

Fig.6-9

Photographs of polarizing microscope observation of copolyamideimide (PAI2b)

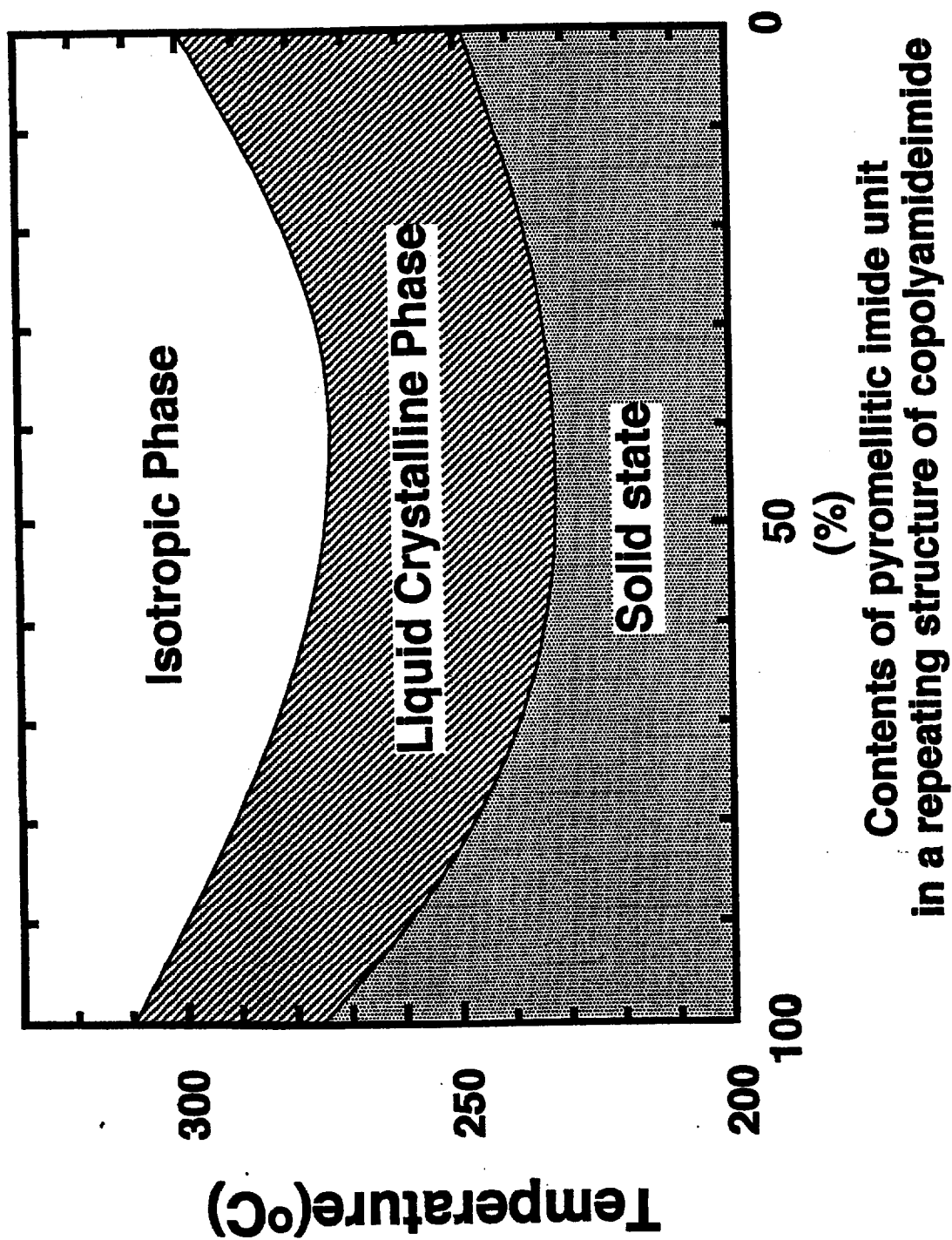


Fig.6-10 **Temperature range of liquid crystalline phase of copolyamideimide estimated by observation of polarizing microscopy.**

6-4 総括

1,3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)- α,α -ジメチルペンジル]ベンゼンとPMDAおよび／またはテレフタル酸クロリドから得られるポリイミド、ポリアミドおよびコポリアミドイミドが232℃～310℃の温度域においてサーモトロピック液晶性を示すことを明らかにした。

引用文献（第6章）

- 1) 特開平 3-160024 (Jul.10.1991)
- 2) U.S.Pat.5,196,506(Mar.23.1993)
- 3) S.Tamai, Y.Ookawa and A.Yamaguchi, Int. SAMPE Symp., 40,1412(1995)
- 4) G.Schwarz, S.-J.Sun, H.R.Kricheldorf, M.Ohta, H.Oikawa And A.Yamaguchi, Macromol. Chem. Phys.,198,3123 (1997)
- 5) S.L.Liu, T.S.Chung, L.Lu, Y.Torii, H.Oikawa and A.Yamaguchi, J.Polym.Sci. B: Polym.Phys.,36,1679(1998)
- 6) T.S.Chung, S.L.Liu, H.Oikawa and A.Yamaguchi, ANTEC'98, 1494(1998)
- 7) T.Asanuma, H.Oikawa, Y.Ookawa and A.Yamaguchi, Polym.Prepr.,34(2),827(1993)
- 8) 特開平 3-185023 (Aug.13.1991)
- 9) S.Tamai, Y.Ohkawa and A.Yamaguchi, Polymer,vol.38, No.16,4079(1997)
- 10) T.Inoue, M.Kakimoto and Y.Imai, Macromolecules, 28,6368 (1995)

- 11) T.Asanuma, H.Oikawa, Y.Ookawa, W.Yamashita, M.Matsuo
And A.Yamaguchi, J.Polym.Sci.A: Polym. Chem., 32, 2111
(1994)
- 12) C.C.Fay, J.G.Smith Jr., T.L.St.Clair, Polym. Prepr., 35(1),
541(1994)

第7章 結論

7-1 本研究の総括

本論文研究で得られた成果を総括する。

第2章においては、エーテル系ジアミンモノマーの構造に着目し、そのジアミンモノマーから得られるポリイミド構造と耐熱性および加熱溶融流動性の関係について検討した。その結果、1) ジアミンモノマー中のアミノ基の置換位置がパラ配位で分子鎖長が短い程、高耐熱性（高ガラス転移温度）のポリイミドを与える。2) ジアミンモノマー中のアミノ基の置換位置がメタ配位で分子鎖長が長い程、優れた加熱溶融流動性を有するポリイミドを与える。3) ジアミンモノマー中の芳香族環結合基の種類により、得られるポリイミドの耐熱性、結晶性、加熱溶融流動性が変化する。ことを明らかにした。この結果をもとに図7-1に示す繰り返し単位構造を有するガラス転移温度250°Cの溶融成形加工可能はポリイミドを見いだしAURUMTMと命名し上市した。このAURUMTMの構造上の特徴は、不溶・不融の性質を有するE.I.DuPont社のKAPTONTMと同じピロメリットイミドユニットを含有し、さらに熱可塑性を有するNASAが開発したLARC-TPIと同様なメタ結合を含有構造であった。またその溶融成形加工性は射出成形が可能なレベルの優れたものであった。

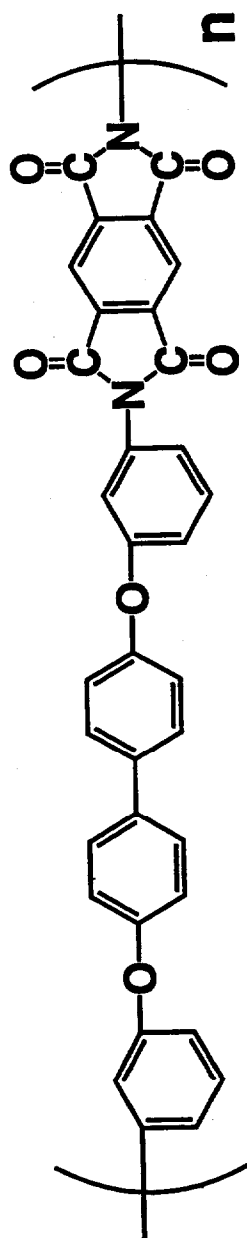


Fig.7-1 AURUM™

第3章においては、第2章の知見により見出された高耐熱性を有する結晶性の加熱溶融流動可能なポリイミドの結晶化速度制御方法について検討した。その結果、4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニルとPMDAとから構成される基本骨格に第3のモノマー成分を導入してコポリマー化することにより到達結晶化度までの時間を遅らせることができることを示した。

第4章においては、加熱溶融成形にポリイミドを供する場合に最も重要な因子の一つとなるポリイミドの熱酸化安定性と繰り返し単位構造中の結合種との関係について検討した。その結果、エーテル結合種とカルボニル結合種の両方を繰り返し単位構造中に含有するポリイミドが良好な熱酸化安定性を有することを示した。

第5章においては、イミド結合以外はカルボニル結合種と芳香環のみから構成されるポリケトイミド構造の側鎖にフェノキシ基等の嵩高いペンダントエーテルグループを導入した際の効果について検討した。その結果、ガラス転移温度、熱酸化安定性等の耐熱性は保持したまま溶剤溶解性を付与できるものの、加熱溶融流動性は低下することを示した。

第6章においては、本論文研究の一連の検討の中で見出されたジアミンモノマーである1,3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)- α,α -ジメチルベンジル]ベンゼンとPMDAおよび／またはテレフタル酸クロリドから得られるポリイミド、ポリアミドおよびポリアミドイミドがサーモトロピック液晶性を示すことを明らかにした。

7-2 今後の展望

本研究において見出されたポリイミドのいくつかは従来のポリイミドにはない「加熱熔融成形可能」という特徴を有しているために、射出成形用高耐熱性材料^{1)~3)}として、またエレクトロニクス製品の接着剤や基材として実用化が進められている。精密射出成形部品は、多くの場合、炭素繊維やセラミック粉末と複合化したコンパウンドを用いて高速射出成形することにより得られ、耐熱・耐摩耗・寸法精度・強度・耐薬品性などの諸特性を同時に満足する用途（自動車・航空機・産業機器の分野）で既に実用化がなされている。またエレクトロニクス製品⁴⁾分野におけるフレキシブル基板材料は、熱可塑性ポリイミドの優れた耐熱接着性、電気特性、耐屈曲性を利用した製品であり、銅箔や非熱可塑性のポリイミドフィルムに直接ポリイミドをラミネートした2層基板の形態や、またその基板にアルミやモリブデン・銅合金など放熱用金属プレートと張り合わせたメタルベース基板として製品化が進められている。

この様に各産業分野において多方面にわたる用途展開が進められながら、各々の分野においては、さらなる成形加工性の向上が望まれている。その一方で、ポリイミド樹脂は優れた基本物性を有しているがゆえに金属の代替えを可能とする有機材料の一つの候補材と目されており、その為か有機化合物の限界かと思われる様な高いレベルの耐熱性が要求され続けている。熔融成形性の向上と耐熱性の向上は、ある意味では相反する性能向上であるかもしれないが、ポリイミド樹脂が本来有する有機材料としての優れた特性を極限まで引き出すための努力を今後とも続けて行きたいと考える。

引用文献（第7章）

- 1) 玉井正司、ポリイミド最近の進歩 1996,11,レイテック社
- 2) S.Tamai, In Proceeding of China-Japan Seminar on
Advanced Aromatic Polymers, Shanghai,China,
Oct.28-31,37(1996)
- 3) 太田正博、月刊新素材 Vol.8,No.1,6 (1997)
- 4) M.Mori, A.Kudo, S.Tamai and M.Ohta,ABSTRACT BOOK
Of Int. Adhesion Symp. In Japan, Nov.6-10,239(1994)

発表論文（本論文関連）

1. "Melt processible polyimides and their chemical structures"
S.Tamai, A.Yamaguchi, M.Ohta
Polymer, 37, 3683 (1996)
2. "Aromatic thermotropic liquid crystalline polymers from 1,3-bis[4-(4-aminophenoxy)- α , α -dimethylbenzyl]benzene"
S.Tamai, Y.Ohkawa, A.Yamaguchi
Polymer, 38, 4079 (1997)
3. "Melt processable copolyimides based on
4,4'-bis(3-aminophenoxy)biphenyl"
S.Tamai, H.Oikawa, M.Ohta, A.Yamaguchi
Polymer, 39, 1945 (1998)
4. "Preparation and Properties of Processable Polyimides
Having Bulky Pendent Ether Groups"
S.Tamai, W.Yamashita, A.Yamaguchi
J. Polym. Sci. A : Polym.Chem., 36, 971 (1998)
5. "Processable poly(keto-imide)s having bulky pendent ether
groups"
S.Tamai, W.Yamashita, A.Yamaguchi
High Perform. Polym. 10, 1(1998)
6. "Thermo-Oxidatively Stable Polyimides and Their Chemical
Structures"
S.Tamai, W.Yamashita, A.Yamaguchi
J. Polym. Sci. A : Polym. Chem., 36, 1717(1998)

発表論文（その他）

1. "LARCTMTPI Containing Pendant Phenoxy Moieties"
D.J.Progar, T.L.St.Clair, A.Yamaguchi, S.Tamai
J. Adhes., 54(1-4), 103 (1995)

口頭発表

1. "Improved Melt flow and Physical properties of Mitsui
Toatsu's LARCTM-TPI#1500 series polyimide"
M.Ohta, S.Tamai, T.Towell, N.Johnston, T.L.St.Clair
35th Int. SAMPE, Symp., 35, 1, 103 (1990)
2. "New thermoplastic polyimide AURUMTM"
Y.Yoshida, M.Ohta, S.Tamai, A.Yamaguchi
Int. Adhesion Symp. In Japan, Nov.6-10,57 (1994)
3. "Thermoplastic Polyimides-Based LSI Assembly Laminate"
M.Mori, A.Kudo, S.Tamai, M.Ohta
Int. Adhesion Symp. In Japan, Nov.6-10,239 (1994)
4. "Improvement of Thermo-oxidative Stabilities of polyimides"
S.Tamai, W.Yamashita, A.Yamaguchi
26th Int. SAMPE, Tech. Conf. Ser., 26, 365 (1994)
5. "熱可塑性ポリイミド及びその応用加工品の開発と工業化"
山口彰宏、太田正博、玉井正司、山口桂三郎、森田守次
第 44 回高分子学会年次大会講演予稿集 44(1)、84 (1995)
6. "Basic properties of Aromatic Thermotropic Liquid
Crystalline Polyimides and Polyamides"
S.Tamai, Y.Ookawa, A.Yamaguchi
40th Int. SAMPE, Symp., 40, 1412 (1995)

7. "AURUM" の開発

玉井正司

第4回日本ポリイミド会議'95、Dec. 8, 1995

8. "AURUM" の開発

玉井正司

ポリイミド最近の進歩 1996, 11, レイテック社

9. "Development of Thermoplastic polyimides AURUM and Processed Products"

S. Tamai

In Proceedings of China-Japan Seminar on Advanced Aromatic Polymers, Shanghai, China, Oct. 28-31, 37 (1996)

10. "熱可塑性ポリイミドの開発と工業化"

玉井正司

石油学会ファインケミカルシンポジウム分科会講演予稿集, 21

(1999)

謝 辞

本研究の機会を与えてくださり、本研究を進めるにあたり常に御指導・御鞭撻をいただきました三井化学（株）機能性材料R&Dセンター、取締役センター長・山口彰宏博士に心から感謝の意を表します。

また本論文をまとめるにあたり、親身な御指導と御鞭撻をいただきました東京工業大学教授・柿本雅明先生に感謝の意を表します。

さらに本研究をとり進めるにあたり御助言、ご協力をいただきました三井化学（株）有機材料研究所・太田正博博士、同機能性ポリマー事業部・杉田康典氏、MKファイン（株）・山口桂三郎氏に謝意を表するとともに、実験・討論を共にしました良き共同研究者・及川英明氏、大川祐一氏、山下渉氏に感謝申し上げます。

平成11年1月

玉井正司