

a-BPDA を含む新規付加型 PI の合成と熱的性質

日大理工 山本昌吾・澤口孝志・矢野彰一郎

東邦大理 泉水伸幸・長谷川匡俊

宇宙研 横田力男

1 緒言

1980年代にスペースシャトルの耐熱部材として 300℃以上の温度で使用可能な耐熱性熱硬化性ポリアミド樹脂、PMR-15、PMR-II、LARC-160などが開発された。これらは T_g を上げるため剛直な化学構造のオリゴマーから成り、その硬化樹脂は剛性は優れているが、架橋間が短いため本質的に靱性は不十分であった。また多くは、オリゴマーの末端官能基にナジン酸を使用しているため、耐酸化性が低いという問題を有している。

最近、これらの樹脂の欠点である低靱性、酸化性を改善する目的で種々のポリアミドが開発された。PETI-5[1]はその例で、末端基に Phenylethynylphthalic anhydride(PEPA)[2]を用い耐酸化性とし、また靱性付与のために架橋間分子量を約 5000 と大きくした構造となっている。更に PETI-5 の主構造は、成形時の高温流動性確保のために屈曲構造の 3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylic dianhydride(s-BPDA)、3,4'-Diaminodiphenyl ether(3,4'-ODA)と 1,3-Bis(m-aminophenoxy)benzene からなっている。しかし、靱性と高い耐酸化性を目的とした PETI-5 は架橋間の分子鎖が、成形性の確保ゆえに屈曲構造をとるため熱硬化後の T_g は 270℃と中程度の耐熱性とどまっている。

一般に、高い T_g を有するポリアミドは、剛直な平面構造をしており、T_g の高温側で分子鎖秩序をとるため高温流動性は十分でない。そのため、高温流動性向上には、PETI-5 のように主鎖に屈曲構造を導入する以外に方法が無く、そのために T_g が低下する事は避けられない事と考えられてきた。

s-BPDA の異性体で非対称な 2,3,3',4'-Biphenyltetracarboxylic dianhydride(a-BPDA)を用いたポリマーは、s-BPDA を用いたポリマーより T_g が高く、しかも T_g の高温側で E' が急激に大きく低下する事、即ち従来のポリアミドに比べて T_g の高温側で分子鎖が秩序をとらず無定型となり、高温流動性が大きい事が見出されている[3]。そのため a-BPDA を主構造にした熱硬化性樹脂を合成すれば、高温流動性を確保したうえで、T_g の高い熱硬化性ポリアミド樹脂が可能となる。

そこで、本研究では、主構造の酸無水物に a-BPDA を用い、末端官能基には PEPA を用いた付加型ポリアミド PI(a-BPDA/3,4'-ODA;4,4'-ODA/PEPA)を合成し、上記可能性についてその熱的性質及び高温流動性を調べた。

2 結果と考察

2.1 オリゴマーの主鎖の選択

はじめに主構造を決定するために直鎖状ポリアミドの化学構造と T_g の関係を調べた。酸無水物に a-BPDA、ジアミンに 3,4'-ODA と 4,4'-ODA を 0:10、5:5、2:8、10:0 と変えたポリアミド酸(PAA)を DMAc 中で常法により合成し、ガラス板にキャストした後、真空中 150℃1h、200℃1h、250℃2h 熱イミド化し、ポリアミドフィルム PI を得た。更に PI を真空中 350℃1h 熱処理し、350℃熱処理 PI フィルムを得た。

Table.1に350℃熱処理PIのDSCを用いて測定したT_gと、ジアミン組成比を示す。この結果、4,4'-ODAのホモポリマーPI-100はT_gが326℃、3,4'-ODAと4,4'-ODAのコポリマーPI-50はT_gが291℃、PI-20はT_gが281℃となり、3,4'-ODAのホモポリマーPI-0はT_gが277℃となった。

Table.2には、PIのDMAcへの溶解性を示す。ここで4,4'-ODAのホモポリマーPI-100はDMAcに全く溶解しないが、3,4'-ODAを含むPIはいずれもDMAcによく溶け、その熱処理試料も部分的に溶解した。350℃の熱処理後でも部分溶解性を示したフィルムは3,4'-ODAを含んでおり、その化学構造から高温流動性が高い事を推測させた。しかし、これらのフィルムはいずれも熱処理時に柔らかくなり、変形するために機械的性質を測定出来なかった。

以上の結果より、DMAcに溶解性を示したポリマーで、一番高いT_gを有する3,4'-ODA:4,4'-ODA=1:1のPI-50を付加型末端ポリイミドオリゴマーの主構造とした。

2.2 オリゴマーの合成と熱的性質

2.2.1 実験

Fig.1に示すように末端間主鎖の繰り返し単位数をn=1.5とn=10に調節した2種類のポリアミド酸オリゴマー(PAA-oligo)を合成し、ガラス板上で乾燥させPAA-oligoの固体を得た。固体PAA-oligoを更に真空中で150℃1h、200℃1h、250℃1h熱的にイミド化し、ポリイミドオリゴマーPI-oligoとした。PI-oligo(n=1.5とn=10は共に非常に脆く、乳鉢で粉砕して使用した。なおモノマーのa-BPDAは宇部興産より、PEPAはマナック社より提供された。

2.2.2 結果・考察

Fig.2にPI-oligo-1.5の未処理、350℃及び400℃熱処理試料のIRを示す。全てのIRにイミド環カルボニル基の吸収(1780cm⁻¹、1720cm⁻¹)とイミドの特性吸

Table.1 350℃熱処理PIの

Polymer	ジアミン組成とT _g ¹⁾		T _g (°C)
	Diamine		
	3,4'-ODA	4,4'-ODA	
PI-100	0	10	326
PI-50	5	5	291
PI-20	8	2	281
PI-0	10	0	277

1)昇温速度10℃/minのDSCで測定

Table.2 PIと350℃熱処理PIの

Polymer	DMAcへの溶解性(R.T)	
	Solubility ¹⁾	
	未処理PI	350℃熱処理PI
PI-100	×	×
PI-50	○	△
PI-20	○	△
PI-0	○	△

1)○:良溶、△:部分的に溶解、×:不溶

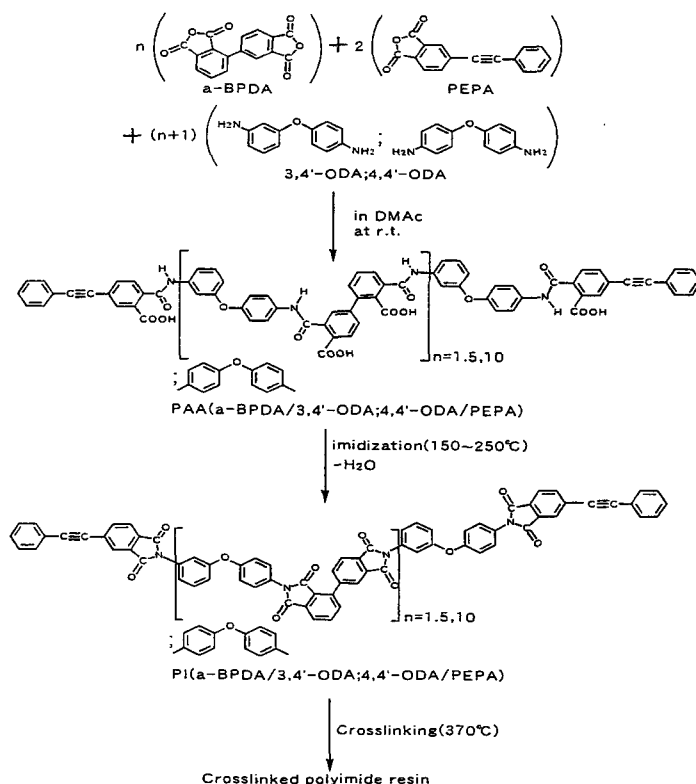


Fig.1 PI-oligoの合成方法

収(1370 cm^{-1} 、1110 cm^{-1} 、740 cm^{-1})が見られる。フェニルエチニル基の $\text{C}\equiv\text{C}$ 結合の吸収(2210 cm^{-1})は、未処理 PI-oligo-1.5 と 350 $^{\circ}\text{C}$ 熱処理試料には見られるが、400 $^{\circ}\text{C}$ で熱処理すると完全に消失する。ここでは示さないが、PI-oligo-10 でも同様な結果となった。

Fig.3、4 に未処理、350 $^{\circ}\text{C}$ 又は 370 $^{\circ}\text{C}$ でそれぞれ熱処理した PI-oligo-1.5 と PI-oligo-10 の DSC 曲線を示した。PI-oligo-1.5 と PI-oligo-10 共に、未処理及び 350 $^{\circ}\text{C}$ 熱処理試料の DSC 曲線にはフェニルエチニル基の $\text{C}\equiv\text{C}$ 結合の開裂による発熱のピークが、390 $^{\circ}\text{C}$ 付近に現れ、IR の結果とより一致を示す。一方 370 $^{\circ}\text{C}$ 熱処理試料にはその発熱ピークが見られない事から、フェニルエチニル基の $\text{C}\equiv\text{C}$ 結合の開裂は 350 $^{\circ}\text{C}$ の熱処理では不完全であるが、370 $^{\circ}\text{C}$ の熱処理で完結する事が明かになった。Fig.3 の未処理の PI-oligo-1.5 の T_g は 161 $^{\circ}\text{C}$ であるが、370 $^{\circ}\text{C}$ 熱処理試料の T_g は 341 $^{\circ}\text{C}$ となる。また Fig.4 からは、未処理の PI-oligo-10 の T_g は 237 $^{\circ}\text{C}$ であるが、370 $^{\circ}\text{C}$ 熱処理試料の T_g は 308 $^{\circ}\text{C}$ となる事が示される。この様に、未処理の試料では、PI-oligo-10 より分子量が大きい PI-oligo-10 の方が T_g が高いが、370 $^{\circ}\text{C}$ 熱処理試料では、PI-oligo-10 より架橋間分子鎖が短く架橋密度が大きい PI-oligo-1.5 の方が T_g が高くなるものと考えられる。

Fig.5 に PI-oligo-1.5 と PI-oligo-10 の溶融粘度曲線を示す。PI-oligo-1.5 では、粘度が 300 $^{\circ}\text{C}$ 付近で極小値 10^3 poise を示し、PI-oligo-10 でも粘度が 350 $^{\circ}\text{C}$ 付近で極小値 10^4 poise を示す。PI-oligo-1.5 と PI-oligo-10 の高温域での優れた

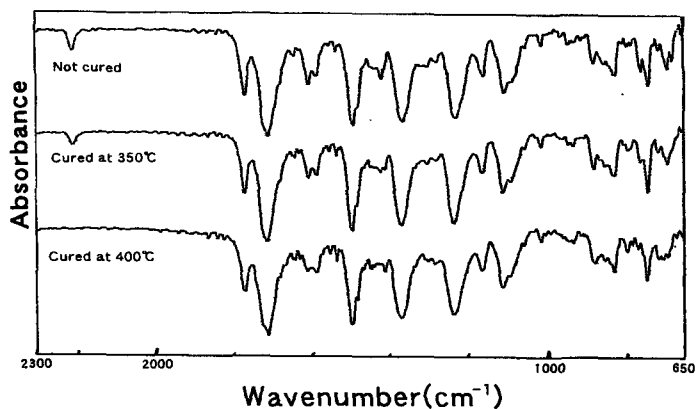


Fig.2 PI-oligo-1.5 の IR スペクトル

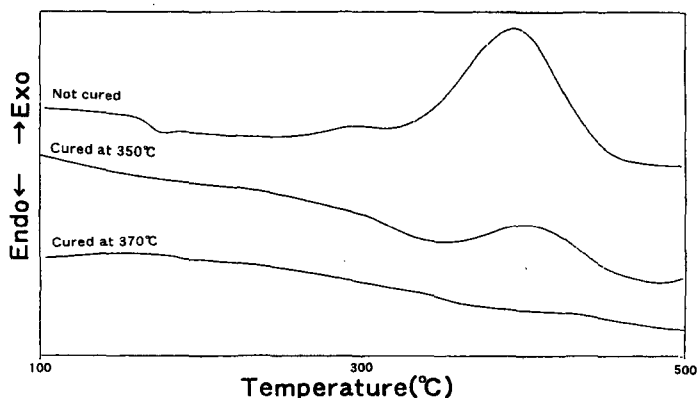


Fig.3 PI-oligo-1.5 の DSC 曲線¹⁾
1) 窒素中 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で測定

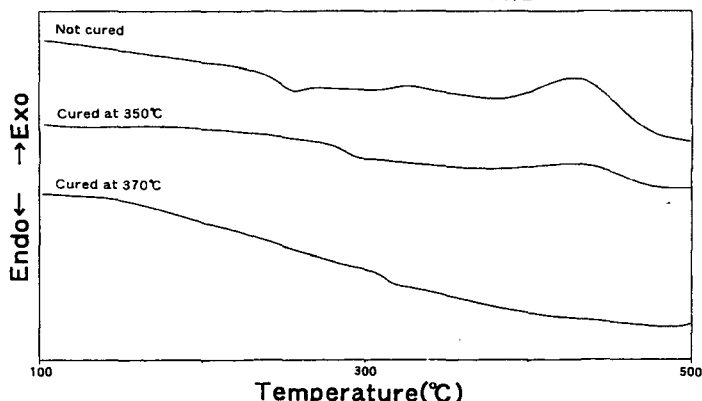


Fig.4 PI-oligo-10 の DSC 曲線¹⁾
1) 窒素中 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で測定

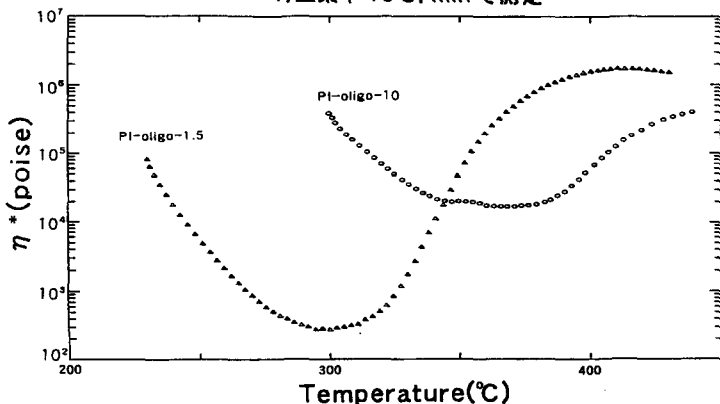


Fig.5 PI-oligo-1.5 と PI-oligo-10 の溶融粘度曲線¹⁾
1) 宇部興産に測定していただいた

高温流動性から、これらが成形性の良い耐熱性付加型ポリイミドとなる事が明らかにされた。粉末 PI-oligo を用いて 370℃1h で加圧成形したところ均一な成形体フィルムとなり、その成形体の靱性は十分高い事が確認された。

Table.3 に PI-oligo 及び 370℃ で熱硬化した PI-oligo の溶解性を示す。いずれの未処理オリゴマーも DMAc へ溶解性が良く、特に PI-oligo-1.5 では THF へも溶解する事がわかった。

Fig.6 に熱硬化した PI-oligo-1.5 と PI-oligo-10 の空気中での TGA 曲線を示す。PI-oligo-1.5 と PI-oligo-10 はいずれも 500℃ 付近までほとんど重量減少を示さず高い耐熱性を示した。PI-oligo-1.5 と PI-oligo-10 の空気中での 5wt% 重量減少温度は PI-oligo-1.5 で 540℃、PI-oligo-10 で 565℃ であった。これとは別に、直鎖状ポリイミドの 350℃ 熱処理 PI-50 を空気中で TGA 測定したところ、5wt% 重量減少温度が 565℃ であった。この事から PI-oligo-10 は直鎖状ポリイミドの 350℃ 熱処理 PI-50 と同等の優れた耐熱耐酸化性を有している事が明らかとなった。

溶媒	PI-oligo-1.5		PI-oligo-10	
	未熱処理	熱処理 ¹⁾	未熱処理	熱処理 ¹⁾
DMAc	○	×	○	×
THF	○	—	×	—
Acetone	×	—	×	—
Benzene	×	—	×	—

1) 熱処理条件: 減圧下、370℃、2h

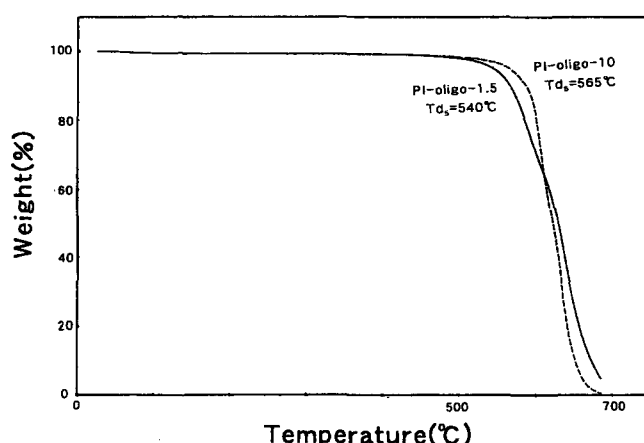


Fig.6 370℃熱処理の PI-oligo-1.5 と PI-oligo-10 の TGA 曲線¹⁾

1) 空気中、10℃/min で測定

3 まとめ

今回合成した PEPA 末端を持つ a-BPDA と 3,4'-ODA;4,4'-ODA からなる新規付加型ポリイミド PI-oligo は、370℃2h の熱処理により末端の C≡C 結合が完全に開き熱硬化性ポリイミド樹脂となることがわかった。PI-oligo の空気中での 5wt% 重量減少温度が 540℃ 以上と、直鎖状ポリイミドと同じ高い耐熱性を示し耐酸化安定性も優れている事がわかった。又これらの PI-oligo は 200℃ 以上での高温流動性が良く、粉末 PI-oligo を用いて 370℃1h で加圧成形したところ均一な成形体フィルムとなり、その成形体の靱性は十分高い事が確認された。これらの性質を持つ PI-oligo は、複合材料の母材樹脂として有望な事がわかった。

参考文献

- [1] P.M.Hergenrother, J.G.Smith Jr, J.W.Connell, Polymer, 38, 4657 (1997)
- [2] G.W.Meyer, B.Tan, J.E.McGrath, High Perform.Polym, 6, 423 (1994)
- [3] 泉水伸幸, 長谷川匡俊, 進藤洋一, 横田力男, ポリイミド最近の進歩 1997. レイテック社, 33 (1997)