

# フェニルエチニル(PEPA)末端を持つ付加型 a-BPDA ポリイミドの熱硬化条件

日大院理工 山本昌吾 日大理工 澤口孝志・矢野彰一郎 東邦大理 長谷川匡俊  
 宇部興産 小澤秀生・山口裕章・佐藤亮一 宇宙研 横田力男

## 1. 緒言

現在までに多くの 300°C以上の温度で使用可能な耐熱性熱硬化性ポリイミド樹脂の研究が行なわれ、スペースシャトルの耐熱複合材料部材としていくつかの樹脂が開発された[1]。

その中で最も代表的な樹脂である PMR-15[2]は、316°Cで 500 時間の使用を目的として開発され、T<sub>g</sub> が 332°Cの優れた耐熱性を有している。PMR-15 は高い T<sub>g</sub> を実現するため、主鎖は 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic acid と 4,4'-methylenedianiline で構成されている。しかし PMR-15 の主構造は剛直で溶剤不溶のため、モノマーの酸無水物ジメチルエステルとジアミンをアルコールに溶解し、炭素繊維に含浸させたプリプレグをオートクレーブ中で直接重合-高分子量化(架橋)して行われる。更に分子量約 1600 のオリゴマーから形成されたこの樹脂は、架橋密度が高いために剛性は優れているが韌性に乏しく、また、末端ノルボルネン基の付加反応によって形成される架橋点の構造や主鎖中のメチレン鎖が酸化安定性に不十分であるという問題を有している。

韌性と耐酸化性を改善したフェニルエチニル末端イミドオリゴマー(PETI)[3, 4]は、熱硬化後に予想より高い破断伸びを示し、また、架橋密度が小さいものでは直鎖状ポリマーの性質に近い韌性を有する事が報告された。しかし、主鎖分子量が 5000 の PETI-5[3-6]は流動性の確保ゆえに、主鎖構造に 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride(s-BPDA)、3,4'-diaminodiphenyl ether(3,4'-ODA)と 1,3-bis(3-aminophenoxy)benzene といった屈曲構造を含み熱硬化後の T<sub>g</sub> は 270°Cと中程度にとどまっている。

一般的に pyromellitic acid dianhydride や s-BPDA から合成された芳香族ポリイミドは、分子鎖間が秩序構造を形成し易いため T<sub>g</sub> の高温側でも殆ど流動性を示さない。それ故に高温流動性の向上は、主鎖に屈曲構造を導入することによって達成されるが、そのために T<sub>g</sub> が低下することは避けられないことと考えられてきた。

2,3,3',4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride(a-BPDA)から合成されたポリイミドは、分子鎖が大きく屈曲した構造をとるために高い T<sub>g</sub> を有し、しかも無定形であるため T<sub>g</sub> の高温域で高い流動性を示すことが明らかとなった[7, 8]。既に、我々は主鎖に a-BPDA、末端にフェニルエチニル基を用い、主構造繰り返し単位数が n=1.5 と 10

の 2 つのポリイミドオリゴマー(それぞれ PI-oligo-1.5、PI-oligo-10)を合成しその性質を報告した(9-12)。PI-oligo は、Tab.1 に示されたように高い耐熱性を有する新規耐熱性熱硬化性樹脂として期待されている。今回は、これらの PI-oligo の圧縮成形によるフィルム成形を試み、その熱的機械的性質について成形条件との関連で報告する。

## 2. 実験

### 2-1. PI-oligo のフィルム成形

Fig.2 に示すように PI-oligo 粉体とスペーサーの Kapton フィルムを離型材の Upilex-S フィルムとステ

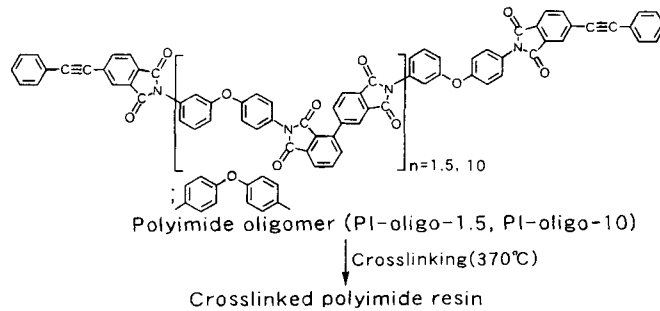


Fig.1 Chemical structure of polyimide oligomers

Tab.1 Properties of PI-oligos

		PI-oligo-1.5	PI-oligo-10
MW (cal.)	(g/mol)	1340	5240
$\eta_{inh}^{(1)}$	(dl g <sup>-1</sup> )	0.06	0.15
Melt flow viscosity <sup>(2)</sup>	(Poise)	200 (300°C)	20000 (365°C)
T <sub>g</sub> (cured) <sup>(3)</sup>	(°C)	341	308
T <sub>d5</sub> (cured) <sup>(4)</sup>	(°C)	545	565

(1) Determined on 0.5% (w/v) imide solution in DMAc at 30°C.

(2) Determined by RDS at a heating rate of 3°C/min.

(3) Determined by dsc at a heating rate of 10°C/min.

(4) Determined by TGA at a heating rate of 10°C/min in N<sub>2</sub>.

ステンレス板で挟んだ後、ホットプレスの加圧板に挿入する。



Fig. 2 Hot press molding of PI-oligos

次に加圧板をPI-oligo-1.5のTgの約60°C高い220°C(PI-oligo-10

では300°C)まで加熱溶融する。その温度になったら0.1MPaの圧力の加圧除圧を15回繰り返すことによって溶融した試料中の空気や残存している揮発成分を除去し、ボイド発生を防ぐ。この操作の後、5MPaに加圧しフェニルエチニル基の開裂温度である370°Cまで昇温し、そしてそれぞれ10min, 30min, 60min 又は120min間保持した後、圧力をかけた状態で室温まで放冷し試料とした。

### 2-2.PI-oligoの応力歪測定

PI-oligo(cured)フィルムの応力歪測定は、3×30mmの試料片を用い、Cross Head Speed 8mm、室温で行われた。

### 2-3.PI-oligoの高温物性測定

PI-oligo(cured)フィルムの動的粘弾性(DMA)は、5×40mmの試料片を用い、引張り型の方法で空气中、昇温速度5°C/min、1Hzで測定された。

PI-oligo(cured)フィルムの熱的膨張的性質(TMA)は、3×30mmの試料片を用い、引張り型の方法で窒素流入下、過重10g、昇温速度10°C/minで測定された。

## 3 結果と考察

### 3-1.フィルムの成形

成形されたPI-oligo-1.5(cured)とPI-oligo-10(cured)は、通常の熱硬化性樹脂とは異なり脆くなく十分強く、厚さが40-50μmで色はPEPA濃度の高いPI-oligo-1.5(cured)は茶色、PI-oligo-10(cured)は黄色であった。

### 3-2.PI-oligoの熱処理条件の検討

前回の報告では、フェニルエチニル基のC≡C結合の開裂をIRやDSCから調べた結果370°C2hで完結すると述べた。今回は、PI-oligoの熱硬化条件について熱処理時間を変化させたDMA、TMAの変化から検討した。

Fig.3に、370°Cでの熱処理時間を10min, 30min, 60min, 120minと変えたPI-oligo-1.5(cured)のDMA曲線を示した。これらの曲線では、PI-oligo-1.5の熱処理時間が長いほどTgが高温側に現れている。熱処理時間が長いほどフェニルエチニル基のC≡C結合の付加反応が進行し、結果として剛直な架橋構造を形成するためTgが高温側にシフトしたと考えられる。これに対して、30min, 60min, 120minで熱処理したDMA曲線のTgの高温側では、ほとんど同じ挙動を示している。

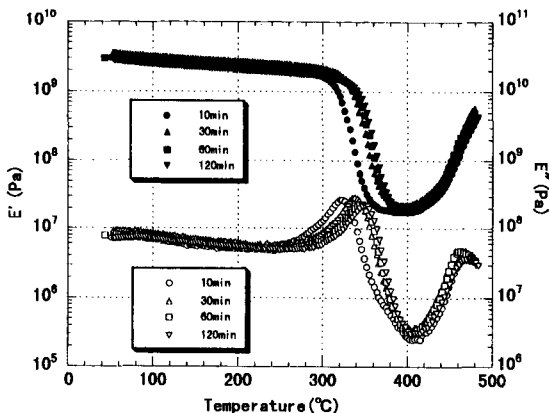


Fig. 3 DMA curves of PI-oligo-1.5(cured)

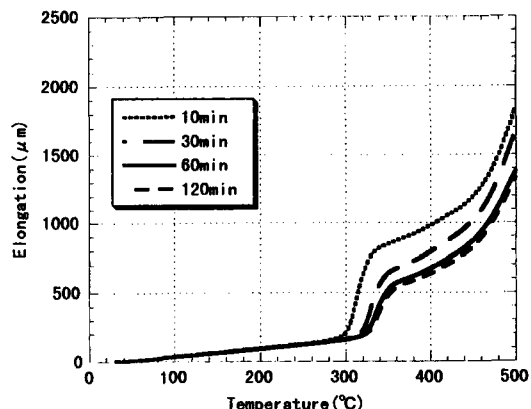


Fig. 4 TMA curves of PI-oligo-1.5(cured)

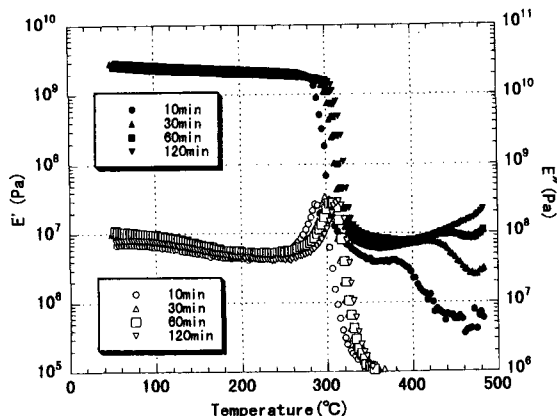


Fig. 5 DMA curves of PI-oligo-10(cured)

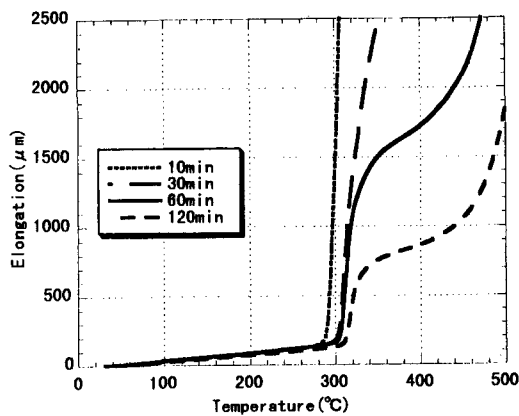


Fig. 6 TMA curves of PI-oligo-10(cured)

Fig.4 に、370°Cでの熱処理時間を 10min、30min、60min、120min と変えた PI-oligo-1.5(cured)の TMA 曲線を示した。これらの熱変形温度(Td)は DMA と同様熱処理時間が長いほど高温側に現れ、Td の高温側でのフィルムの伸びは熱処理時間が長いほど小さくなっている。この Td のシフトは、DMA でも述べたようにフェニルエチニル基の C≡C 結合の付加反応が進行したことが原因であると考えられる。一方、Td の高温側でのフィルムの伸びについては、DMA とは異なり架橋が進行したもののほど分子鎖の束縛が強くなるため伸びが小さくなるものと考えられる。

Fig.5 に PI-oligo-10(cured)の DMA 曲線を、Fig.6 に PI-oligo-10(cured)の TMA 曲線を示す。いずれの結果も PI-oligo-1.5 と同様熱処理時間が長いほど Tg と Td が高温側に移動する。しかし PI-oligo-10(cured)は、架橋密度が小さく直鎖状 PI に近いので Tg の高温側では処理時間との関係は変化が大きく、熱処理時間が 120min のものでは 400°C以上の温度域で E'の上昇が著しく、TMA では Td の高温側での伸びが小さくなる。

Tab.2 に、PI-oligo の熱処理時間と Tg、Td、引張り試験による破断伸び( $\epsilon_b$ )の関係を示した。Tg や Td の増加は、熱処理時間が 10min から 30min にかけて大きいが、60min から 120min にかけて小さくなる。この Tg や Td の増加は、フェニルエチニル基の付加反応により構造が剛直化するためと考えられる。従って、フェニルエチニル基の濃度が比較的高い 10min から 30min においては増加が大きいが、60min 以降では増加が小さくなったと推定される。この事を応力-歪測定から得た  $\epsilon_b$  で見ると、PI-oligo-10 ばかりでなく架橋密度の高い PI-oligo-1.5 もまた、60min まで増加し 120min では減少した。 $\epsilon_b$  は、フィルムの欠陥に左右されるので、今回圧縮成形されたサンプルでは十分な議論ができないと思われるが、別途合成した PI( $\alpha$ -BPDA/4,4'-ODA/PEPA)( $n=4$ )でも  $\epsilon_b$  は 60min で 11%の最大値を示した。ここで、我々が得た PI-oligo( $n=1.5, n=10$ )ともに  $\epsilon_b$  の絶対値は小さいが、成形時の欠陥が無くなれば  $\epsilon_b$  はより大きくなると推測できる。フェニルエチニル基の付加反応はまだ明らかではないが、一般的な熱硬化性樹脂より  $\epsilon_b$  が大きいことから、オリゴマー間の鎖の伸長が、分岐や架橋反応と拮抗するほどに起こっていると考えられる。おそらく 60min までは鎖の伸長に進む反応が比較的多く起こり、架橋密度がそれほど大きくなっていないため伸びが増加すること、また 60min 以降では、架橋反応の割合が増加し、 $\epsilon_b$  が減少するものと推測される。

一般に、破断伸びは靱性の判断目安となり、それが大きいことが高靱性と言われる。既に述べたように、60min と 120min 熱処理した PI-oligo-1.5(cured)の DMA 曲線がほぼ同じ Tg

Tab.2 Tg, Td and elongation at break ( $\epsilon_b$ ) of PI-oligos

Curing time at 370°C (min)	PI-oligo-1.5			PI-oligo-10		
	Tg(°C) (DMA)	Td(°C) (TMA)	$\epsilon_b$ (%)	Tg(°C) (DMA)	Td(°C) (TMA)	$\epsilon_b$ (%)
10	323	326	1.1	287	290	7.4
30	337	342	2.3	300	303	8.5
60	345	348	2.6	308	307	9.3
120	350	353	2.1	315	312	7.5

を示し、 $\varepsilon_b$ は60minで2.6%の最大値を示した。同様に PI-oligo-10 においても成形時間 60min で  $\varepsilon_b$  9.3%と最大の伸び率を示した。このことからいずれの PI-oligo の熱処理条件は、370°C60min が最適と判断される。

Fig 7 に、370°Cで 60min 熱硬化した PI-oligo-1.5(cured)と PI-oligo-10(cured)の DMA 曲線を示す。PI-oligo-1.5 の方が $\alpha$ 分散のピーク値から得た  $T_g$  が高く、 $T_g$  の高温側では  $E'$ の低下が小さいことから分子の運動性が低いことを示している。主鎖分子量が小さく末端フェニルエチニル基濃度が高い PI-oligo-1.5 は、架橋密度が高いため、 $T_g$  が高く分子

の運動性が低くなったと考えられる。これに対して主鎖分子鎖の長い PI-oligo-10 は、架橋密度が低いため  $T_g$  は主鎖構造の直鎖状 PI( $\alpha$ -BPDA/3,4'-ODA;4,4'-ODA)(3,4'-ODA:4,4'-ODA=1:1)と同じ 308°Cとなり、 $T_g$  の高温側の  $E'$ の値は500°C付近までほぼ一定であり、全体も直鎖状 PI の粘弾性曲線に近いものとなっている。

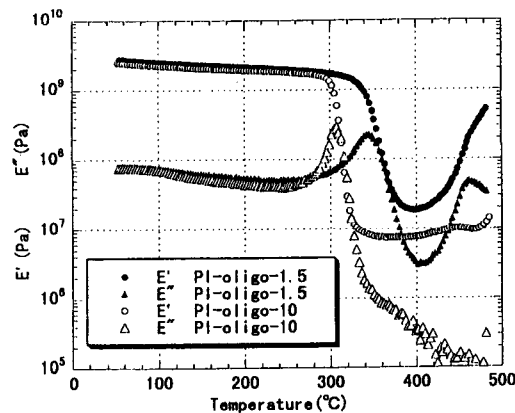


Fig. 7 DMA curves of PI-oligo(cured)s

#### 4.まとめ

- ① 成形時間を 10-120min と変えた PI-oligo(cured)の DMA から、加圧時間が長いほど  $T_g$  は高温に現れ、PI-oligo-1.5 では323-350°C、PI-oligo-10 では287-315°Cとなった。
- ② PI-oligo(cured)の TMA からは同様に、成形時間が長いほど  $T_d$  は高くなり、PI-oligo-1.5 では326-353°C、PI-oligo-10 では290-312°Cとなった。
- ③ PI-oligo(cured)の応力歪測定からは、破断伸び  $\varepsilon_b$ は60min の成形時間で PI-oligo-1.5 は2.6%、PI-oligo-10 は9.3%の最大値を示した。
- ④ 以上の結果からいずれの PI-oligo (cured) も、成形時間が長いほど  $T_g$  は上昇するが、60min の加圧時間によって最も高い破断伸びを示した。この PI 樹脂は、370°C、60min の圧縮成形により容易に PI-oligo(cured) フィルムが成形されることが分かった。

#### 5.参考文献

- [1]戸袋邦明, 三田達 編最新耐熱性高分子, P41 (1987)
- [2]H.Benson Dexture et al, NASA Conference Publication, 391 (1979)
- [3] Xiaomei Fang et al, Polymer Chemistry, 36, 461 (1998)
- [4] P.M.Hergenrother et al, Polymer, 35, 22, 4857 (1994)
- [5] P.M.Hergenrother et al, Polymer, 38, 4657 (1997)
- [6] P.M.Hergenrother et al, High Performance Polymer, 10, 273 (1998)
- [7] 泉水伸幸, 長谷川匡俊, 進藤洋一ら, ポリイミド最近の進歩 1997, P33 (1997)
- [8] 山口裕章, ポリイミド最近の進歩 1997, P5 (1997)
- [9] 山本昌吾, 横田力男ら, ポリイミド最近の進歩 1999, P41 (1999)
- [10] S.Yamamoto, R. Yokota et al, Polymer Preprints Japan, 48, 4, 715 (1999)
- [11] S.Yamamoto, R. Yokota et al, Polymer Preprints Japan, 48, 11, 2891 (1999)
- [12] S.Yamamoto, R. Yokota et al, Polymer Preprints Japan, 49, 4, 819 (2000)