

## 末端にビフェニルエチニル基を有する

### 主鎖 a-BPDA-4,4'-ODA イミドオリゴマーの合成と熱硬化

神奈川工大工<sup>1</sup>・宇宙研<sup>2</sup> 三枝康男<sup>1</sup>・○浜口由布子<sup>1</sup>・横田力男<sup>2</sup>

Tel:046-291-3114, Fax:046-242-8760, E-mail:saegusa@chem.kanagawa-it.ac.jp

**要旨** 4-(4-ビフェニルエチニル)無水フタル酸 (BEPA) または 4-(フェニルエチニル)無水フタル酸 (PEPA) と 2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル (s-BPDA-4,4'-ODA) との重縮合により、末端にビフェニルエチニル基またはフェニルエチニル基を有する新規熱硬化型イミドオリゴマーを合成した。各イミドオリゴマーのガラス転移温度 ( $T_g$ )、溶融温度、硬化温度、また硬化物の  $T_g$ 、熱分解温度を熱分析により決定し、末端基の影響を検討した。

## 1. 緒言

スペースシャトルの耐熱部材用マトリックス樹脂として一連のナジイミド末端熱硬化型イミドオリゴマーが 1980 年代に NASA によって開発され、注目を集めた。PMR-15、PMR-II、LARC-13、LARC-160 はその代表例で、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) の向上を目的に分子設計されたためいずれも剛直な化学構造からなり、優れた耐熱性、剛性を有している。その一方で、架橋点間の距離が短いため本質的に韌性は劣っており、不融不溶で成型条件が厳しいこと、また末端の熱 (酸化) 安定性が問題とされている。最近、3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (s-BPDA)、ジアミノジフェニルエーテル (ODA) と 4-(フェニルエチニル)無水フタル酸から、成型性を向上したフェニルエチニル末端熱硬化型イミドオリゴマー、PETI-5 が開発され、韌性の高いマトリックス樹脂として注目されている。<sup>1)</sup>しかし、この硬化物の  $T_g$  は 270°C と必ずしも十分ではない。ポリイミドの分野において最近、300°C の  $T_g$  を有する s-BPDA-ODA ポリイミドの酸無水物を非対称な 2,3,3',4'-BPDA (a-BPDA) に替えると  $T_g$  が 340°C へと著しく向上し、また  $T_g$  以上の高温領域で貯蔵弾性率の低下が大きいこと、すなわち高温流動特性が高いことが見出された。<sup>2)</sup>

本研究では、剛直且つ嵩高く、耐熱性、耐酸化性に優れたビフェニル基を有する 4-(4-ビフェニルエチニル)無水フタル酸 (BEPA) を新たに合成し、a-BPDA、4,4'-ODA との反応から、末端にビフェニルエチニル基を有する新規熱硬化型イミドオリゴマー (a-BPDA-4,4'-ODA-BEPA) を合成し、その熱挙動ならびに硬化物の熱的性質を中心に明らかにした。

## 2. 実験

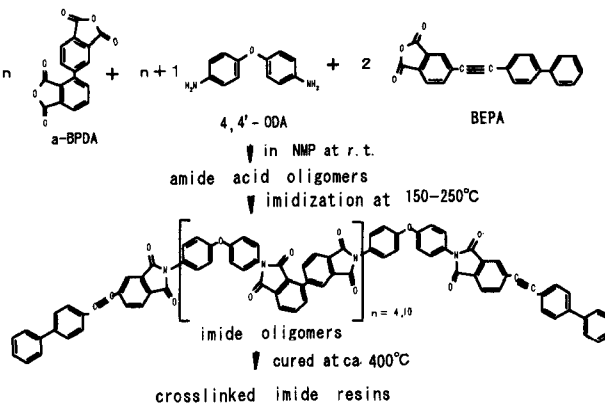
### 2-1. 4-(4-ビフェニルエチニル)無水フタル酸 (BEPA) の合成

BEPA はトリフェニルホスフィン、ヨウ化銅、塩化パラジウム-トリフェニルホスフィン錯体とトリエチルアミンの存在下、4-ブロモ無水フタル酸と 4-エチニルビフェニル

を DMAc 中、80°C で 12 時間、アンブル中でカップリング反応させて合成した。昇華、再結晶後の収率は 42% であった。融点 230-231°C。

## 2-2. ビフェニルエチニル末端イミドオリゴマー (a-BPDA-4,4'-ODA-BEPA) の合成

a-BPDA、4,4'-ODA、BEPA を 4:5:2、  
 または 10:11:2 (モル比) に仕込み、NMP 中、室温で 3 時間攪拌して平均重合度  $n=4$  (4 量体) と  $n=10$  (10 量体) のアミド酸オリゴマーを合成した。溶媒を除去した後、オリゴマーをよく粉碎し、窒素雰囲気下、150°C で 1 時間、200°C で 1 時間、250°C で 2 時間順次加熱処理して a-BPDA-4,4'-ODA-BEPA イミドオリゴマーを得た (Scheme 1)。同様に



Scheme 1 Preparation of Imide Oligomers

4-(フェニルエチニル)無水フタル酸<sup>1)</sup> (PEPA) を用いてフェニルエチニル末端イミドオリゴマー (a-BPDA-4,4'-ODA-PEPA) を合成した。

## 2-3. イミドオリゴマーおよびイミドオリゴマー硬化物の熱的性質

イミドオリゴマーの熔融温度 ( $T_m$ ) は融点測定器を用いてキャピラリー中、目視により決定した。DSC は、窒素雰囲気下、10K/min の走査速度で測定した (Fig. 1)。1st run で 450°C まで昇温させ、イミドオリゴマーの  $T_g$  と硬化温度 ( $T_c$ ) を決定した。試料を室温まで徐冷し、再度昇温した 2nd run からイミドオリゴマー硬化物の  $T_g$  を決定した。同様の操作を 3rd run までくり返

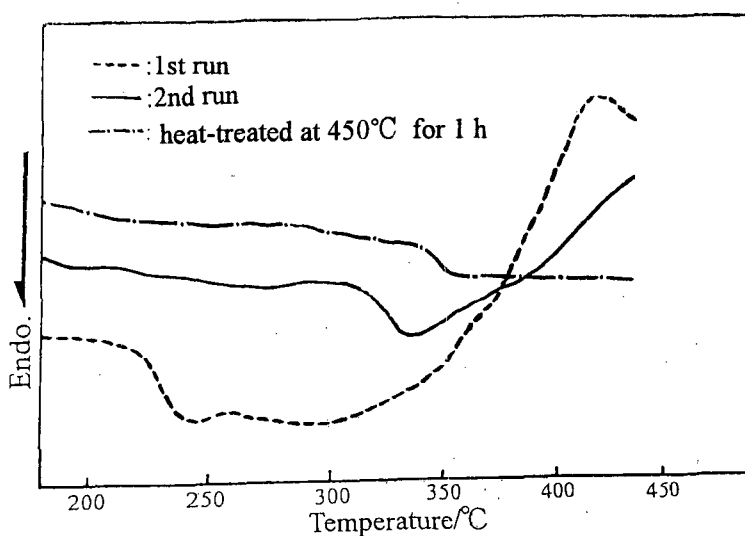


Fig. 1 DSC thermograms of a-BPDA-4,4'-ODA-BEPA Imide Oligomer ( $n=4$ )

したところ、 $T_g$  の上昇は見られなかったものの、エチニル基の開裂に基づく発熱が確認されたことから、別途 1st run において 450°C で一時間保持して硬化を促進した。TG は、窒素雰囲気下、10K/min の昇温速度で上記の各試料について測定し、5% ( $DT_5$ ) および 10% 重量減少温度 ( $DT_{10}$ )、700°C での重量残存率 ( $RW_{700}$ ) を求めた。

## 2-4. BEPA 末端イミドオリゴマー ( $n=4$ ) のフィルム成型

イミドオリゴマーをよく粉碎し、これをホットプレスを用いて 5 cm × 5 cm × 40-50  $\mu$ m (スペーサーとしてカプトンを使用) のフィルムに成型した。<sup>3)</sup>まず、オリゴマーをホッ

トプレス上で  $T_g$  より 60K 高い 300°C に加熱、融解させ、0.1 MPa の加圧と除圧を 15-20 回繰り返して脱泡した。その後、5 MPa に加圧し、エチニル基の開裂開始温度（硬化開始温度）である 370°C で一時間加熱処理してイミドフィルムを得た。

### 2-5. イミドオリゴマーの溶解性試験と還元粘度

イミドオリゴマーの還元粘度の測定にはオストワルド型粘度計を用い、30°C の恒温槽中、溶媒に NMP を用いて 0.5 g/dL の濃度で測定した。溶解性試験は、5 mg のイミドオリゴマーを溶媒（DMAc、DMF、DMSO、HMPA、NMP、THF）1 ml に加え、一晩静置して試料の変化を定性的に観察した。

## 3. 結果と考察

### 3-1. イミドオリゴマーおよびイミドオリゴマー硬化物の熱的性質

各イミドオリゴマーの熱分析の結果を Table 1 に示す。

BEPA 末端 イミドオリ ゴマーの DSC 測定か ら、4 量体、 10 量体の順 に 234°C、 274°C にオ リゴマーの $T_g$ が、また、 それぞれ	Oligomer n	$\eta_{red}^a)$ dL/g	1st run			2nd run			heat-treated at 450°C for 1 h				
			$T_g^b)$ °C	$T_m^c)$ °C	$T_c^d)$ °C	$T_g^e)$ °C	$DT_5^f)$ °C	$DT_{10}^g)$ °C	$RW_{700}^h)$ %	$T_g^e)$ °C	$DT_5^f)$ °C	$DT_{10}^g)$ °C	$RW_{700}^h)$ %
a-BPDA-4,4'-ODA-BEPA Imide Oligomers													
	4	0.15	234	274	408	310	537	568	67	342	563	585	70
	10	0.18	274	318	428	319	551	575	66	333	569	590	69
a-BPDA-4,4'-ODA-PEPA Imide Oligomers													
	4	0.12	208	248	411	325	561	583	68	350	565	587	69
	10	0.19	242	282	428	316	565	584	67	324	567	588	68

<sup>a)</sup> Reduced viscosity was measured at a polymer concentration of 0.5 g/dL in NMP at 30°C.

<sup>b)</sup> Glass transition temperature of imide oligomer by DSC (10K/min).

<sup>c)</sup> Melt temperature of imide oligomer determined in capillaries by melting point apparatus.

<sup>d)</sup> Curing temperature of imide oligomer by DSC.

<sup>e)</sup> Glass transition temperature of cured imide oligomer by DSC (10K/min).

<sup>f)</sup> A 5% weight-loss temperature under nitrogen by TG (10K/min).

<sup>g)</sup> A 10% weight-loss temperature.

<sup>h)</sup> Residual weight at 700°C.

408°C、428°C を頂点にエチニル基の開裂（熱硬化）に基づく、強くて幅広い発熱ピーク ( $T_c$ ) が観察された。450°C まで昇温後、室温に徐冷し、再度昇温した 2nd run からは、310°C、319°C にイミドオリゴマー硬化物の  $T_g$  が検出された。一方、イミドオリゴマーを 450°C まで昇温し、1 時間保持した試料の 2nd run から求められたイミドオリゴマー硬化物の  $T_g$  は、4 量体で 342°C、10 量体では 333°C といずれも著しく上昇した。同様に、窒素雰囲気下、TG により求められた  $DT_5$ 、 $DT_{10}$  および  $RW_{700}$  は、450°C での熱処理によりいずれも著しく上昇した。これらの傾向は PEPA 末端イミドオリゴマーおよびイミドオリゴマー硬化物についても同様で、BEPA 末端イミドオリゴマーと PEPA 末端イミドオリゴマーおよびそれらの硬化物との間で  $T_g$ 、 $T_c$ 、 $DT_5$ 、 $DT_{10}$ 、 $RW_{700}$  の各値に及ぼす末端基の影響は確認できなかった。しかし、イミドオリゴマーをキャピラリー中で加熱すると  $T_m$  には明確な差が見られ、4 量体、10 量体の順に PEPA 末端イミドオリゴマーでは 248°C、282°C に  $T_m$  を持つのに対し、BEPA 末端イミドオリゴマーではその順に 274°C と 318°C まで溶融しなかった。

### 3-2. BEPA 末端イミドオリゴマーのフィルム成型

274°Cに  $T_m$  を有する 4 量体は 300°Cでのホットプレスにより暗褐色、透明で強靱な均一ポリイミドフィルムを与えた。しかし、10 量体では同一条件での製膜は不可能であった。10 量体の  $T_m$  は 318°Cであり、経験的に  $T_g$  より 60K 高い 340°C前後で成型をおこなえば同様なフィルム成型が可能とも考えられる。しかし、イミドオリゴマーの硬化開始温度が 340°C付近であることから、均一なフィルムを得るには製膜条件の更なる検討が必要である。

### 3-3. イミドオリゴマーの還元粘度と溶解性試験

各イミドオリゴマーの還元粘度を Table 1 に、また各種有機溶媒に対する溶解性を室温で定性的に調べた結果を Table 2 に示す。イミドオリゴマーは NMP に室温で完全に溶解したが、BEPA 末端イミドオリゴマーはその他の溶媒には溶解しなかった。

Oligomer	Solvent						
	n	DMAc	DMF	DMSO	HMPA	NMP	THF
a-BPDA-4,4'-ODA-BEPA Imide Oligomers							
4	+	-	-	-	-	++	-
10	+	-	-	-	-	++	-
a-BPDA-4,4'-ODA-PEPA Imide Oligomers							
4	+	+	+	-	-	++	-
10	+	+	+	-	-	++	-

++: Soluble at room temperature; +: partially soluble and/or swelling; -: insoluble.

## 4. 結論

- 1) 4-エチルピフェニルと 4-プロモ無水フタル酸とのカップリング反応により、新規酸無水物、4-(4-ピフェニルエチル)無水フタル酸 (BEPA) を 42%の精製収率で得た。
- 2) a-BPDA、4,4'-ODA と BEPA との反応により、末端にピフェニルエチル基を有する平均重合度  $n=4$  と  $n=10$  の新規熱硬化型イミドオリゴマーを合成した。比較のため、4-(フェニルエチル)無水フタル酸を用いて対応するフェニルエチル末端イミドオリゴマーも合成した。
- 3) ピフェニルエチル末端イミドオリゴマー ( $n=4$ ) はホットプレス法により暗褐色、透明で強靱な均一イミドフィルムを与えた。
- 4) イミドオリゴマーはいずれも室温で NMP に完全に溶解した。
- 5) 各イミドオリゴマーのガラス転移温度 ( $T_g$ )、熔融温度、硬化温度、また硬化物の  $T_g$ 、熱分解温度を熱分析により決定した。熔融温度を除き、これらの熱挙動には末端基の違いに基づく顕著な差は認められなかった。

## 5. 参考文献

- 1) J. W. Connell, J. G. Smith, Jr, and P. M. Hergenrother, *High Perform. Polym.*, **10**, 273 (1998).
- 2) M. Hasegawa, N. Sensui, Y. Shindo, and R. Yokota, *Macromolecules*, **32**, 387 (1999).
- 3) 山本昌吾, 澤口孝志, 矢野彰一郎, 長谷川匡俊, 小澤秀生, 山口裕章, 佐藤亮一, 横田力男, ポリイミド最近の進歩 2000, p18 (2000).