

末端アリールエチニルイミドオリゴマーの熱硬化反応と 硬化物の物性に及ぼす末端基の影響

神奈川工大工¹・宇宙研² 小佐野浩一¹・三枝康男¹・横田力男²

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

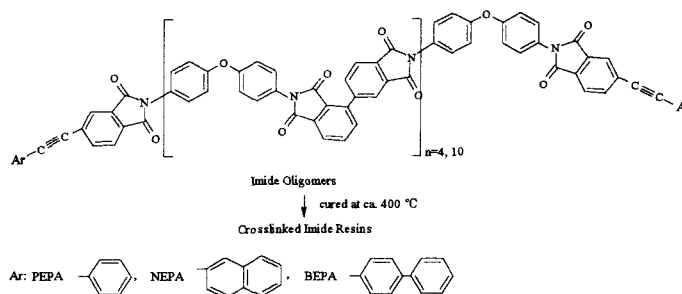
要旨

末端にフェニルエチニル、ナフチルエチニル、ビフェニルエチニル基を有する主鎖 2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物-4,4'-オキシジアニリンタイプイミドオリゴマー硬化物の物性の評価を、DSC、TG、DMA 及び TMA を用いて行った。粉末試料、フィルム試料に依らず、何れの硬化物に於いても、末端基の違いに基づく熱特性の明確な差は確認できなかった。DMA 曲線から硬化物の流動性を推定し、また、引っ張り試験により製膜条件の異なるフィルムの機械強度を測定して、末端基の影響を比較、検討した。

1. 緒言

航空宇宙用複合材料に於ける付加硬化型イミドタイプのマトリックス樹脂は、耐熱・耐酸化安定性と成形性の向上、両立を目指して様々な観点から検討が進められてきた。中でも、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 (PEPA) から誘導される、末端にフェニルエチニル基を導入した PETI-5 は、耐熱・耐酸化安定性と成形性とを同時に達成した点で最も著名であり、靱性の高いマトリックス樹脂として次世代型超音速機の翼材への実用化が検討されている¹⁾。しかし、この硬化物のガラス転移温度 (T_g) は 270°C と必ずしも高くない。ポリアイミドの分野に於いて最近、非対称構造を有する 2,3,3',4'-BPDA (a-BPDA) と 4,4'-ODA から誘導されたポリアイミドは、特異な立体構造から秩序構造を形成せず無定形となることから、対称構造を有する s-BPDA-4,4'-ODA ポリアイミドと比べて T_g が 40K 高く、また T_g 以上の高温領域で優れた流動性を有することが報告された²⁾。これらの知見を基に、我々は、主鎖 a-BPDA-4,4'-ODA タイプ付加硬化型ポリアイミドの耐熱・耐酸化安定性の更なる向上を目指して、末端に嵩高く、炭素含有率の高いナフチルエチニル基又はビフェニルエチニル基を導入したイミドオリゴマー (Scheme 1) を合成し、その熱挙動、並びに硬化物の熱特性を明らかにしてきた³⁾。

本研究では、これらのイミドオリゴマー硬化物の熱特性を比較し、また、加熱圧縮法によりフィルムを製膜して、フィルム物性に及ぼす末端基の影響を比較、検討した。



Scheme 1 Preparation of a-BPDA-4,4'-ODA-PEPA/NEPA/BEPA Imide Oligomers

2.実験及び結果と考察

2-1.硬化物の熱特性

各硬化物の熱分析の結果を Table 1 に示す。

Oligomer n	DSC 2nd Run				After Heat Treated at 450°C for 1 h			
	T _g ^{a)} °C	DT ₅ ^{b)} °C	DT ₁₀ ^{c)} °C	RW ₇₀₀ ^{d)} %	T _g ^{a)} °C	DT ₅ ^{b)} °C	DT ₁₀ ^{c)} °C	RW ₇₀₀ ^{d)} %
a-BPDA-4,4'-ODA-PEPA Imide Oligomers								
4	325	561	583	68	350	565	587	69
10	316	565	584	67	324	567	588	68
a-BPDA-4,4'-ODA-NEPA Imide Oligomers								
4	315	548	573	67	336	564	585	69
10	313	551	574	69	327	565	586	69
a-BPDA-4,4'-ODA-BEPA Imide Oligomers								
4	313	556	579	68	342	566	587	70
10	315	559	580	69	325	566	585	69

^{a)} Glass-transition temperature of cured imide oligomer determined by DSC at a scan rate of 10K/min under nitrogen.

^{b)} Temperature at which a 5% weight loss was recorded by TG at a heating rate of 10K/min under nitrogen.

^{c)} Temperature at which a 10% weight loss was recorded.

^{d)} Residual weight at 700°C.

PEPA 末端硬化物では、DSC の 2nd run と比べて 450°C で 1 時間保持した方が平均重合度 n=4、10 で共に T_g が著しく上昇したが、熱分解温度 DT₅、DT₁₀ に差はほとんど見られなかった。これに対し、NEPA、BEPA 末端硬化物では、T_g、熱分解温度共に著しく上昇した。しかし、1 時間保持した試料では、末端基の異なる試料間で DT₅、DT₁₀ に差は見られなかった。370、450、500、600°C での等温熱分析の結果からも、熱安定性に及ぼす末端基の影響は確認されなかった。何れの試料でも、10 量体に比べ 4 量体で高い T_g を示した。

2-2.フィルムの製膜

イミドオリゴマーとスペーサー (Kapton フィルム、膜厚 52 μ) を離型材 (Upilex-S フィルム) とステンレス板で挟み、これをホットプレスを用いて 300°C まで加熱しオリゴマーを溶融させた。0.5 MPa の加圧、除圧を 15 回繰り返す、溶融した試料中の空気や残存する揮発成分を除去した。5 MPa の加圧下、予め DSC により求めたエチニル基の開裂温度 370°C まで昇温し、それぞれ、10、60、120 分保持してフィルムを作成した (Fig. 1)。4 量体では、何れのオリゴマーからも均一で強靱なフィルムが製膜できたが、10 量体では分子量が大きいため流動性が十分ではなく、この条件では均

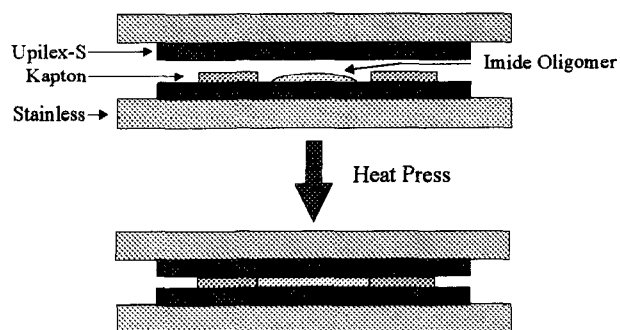


Fig. 1 Press Molding of Imide Oligomer

一なフィルムを得るには至らなかった。

2-3. フィルムの熱特性

各フィルムの熱分析の結果を **Table 2** に示す。

Oligomer n	Films Formed at 370°C for 10 min				Films Formed at 370°C for 60 min				Films Formed at 370°C for 120 min			
	T _g °C	DT ₅ °C	DT ₁₀ °C	RW ₇₀₀ %	T _g °C	DT ₅ °C	DT ₁₀ °C	RW ₇₀₀ %	T _g °C	DT ₅ °C	DT ₁₀ °C	RW ₇₀₀ %
a-BPDA-4,4'-ODA-PEPA Imide Oligomers												
4	279	561	583	69	336	560	583	67	330	562	583	67
10	287	563	583	69	311	562	582	69	313	557	578	67
a-BPDA-4,4'-ODA-NEPA Imide Oligomers												
4	301	553	576	68	327	559	582	70	328	558	579	67
10	290	558	581	69	309	561	584	69	306	560	585	70
a-BPDA-4,4'-ODA-BEPA Imide Oligomers												
4	289	557	578	69	324	560	582	69	323	558	582	69
10	290	558	579	70	316	568	586	68				

60 及び 120 分保持して作成したフィルムの T_g の間には、何れも大きな差は見られなかった。これに対し、10 分保持して作成したフィルムの T_g は、これに比べてかなり低いことが判明した。即ち、10 分での製膜では硬化が不十分であることが分かった。硬化が十分に進行した各フィルムの熱分解温度 DT_5 、 DT_{10} 、700°C での重量残存率には、末端基、重合度の違いに基づく差は観察されなかった。

2-4. フィルムのその他の性質

一例として、熱処理時間を 10、60、120 分と変化させて製膜した NEPA 末端 4 量体フィルムの DMA 曲線を **Fig. 2** に示す。損失弾性率 (E'') の α 分散ピークから、 T_g はその処理時間の順に 309、332、338°C と求まった。 T_g を境に貯蔵弾性率 (E')、 E'' 共に著しく減少することから、高温領域で優れた流動性を有することが確認された。この結果を含め、DMA 及び TMA から求めた各フィルムの T_g 、線熱膨張係数 (CTE)、及び引っ張り試験の結果を **Table 3** に示す。

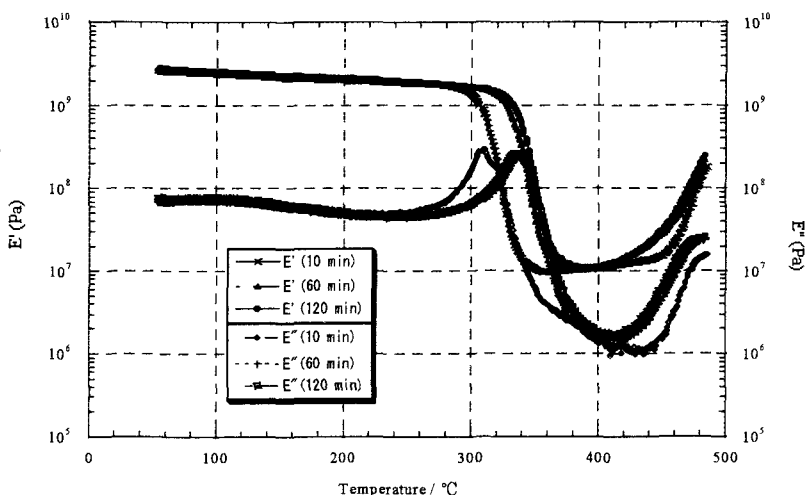


Fig. 2 DMA Curves of a-BPDA-4,4'-ODA-NEPA Cured Imide Oligomer (n=4) (Film)

Table 3 Thermal and Tensile Properties of a-BPDA-4,4'-ODA-PEPA/NEPA/BEPA Cured Imide Oligomers (Film)

Molding Time min	DMA		TMA	Tensile Properties		
	T _g °C	T _g °C	CTE ^{a)} ppm/K	Tensile Strength MPa	Elongation at Break %	Tensile Modulus GPa
a-BPDA-4,4'-ODA-PEPA Imide Oligomer (n=4)						
10	295	302	60	120	9.3	2.0
60	342	342	54	120	13.9	2.0
120	342	340	68	120	14.5	2.1
a-BPDA-4,4'-ODA-PEPA Imide Oligomer (n=10)						
10	296	305	51	120	10.6	2.1
60	325	326	55	110	14.0	2.2
120	328	328	52	110	13.2	2.2
a-BPDA-4,4'-ODA-NEPA Imide Oligomer (n=4)						
10	309	318	57	120	9.4	2.3
60	332	342	56	120	11.5	2.1
120	338	339	56	120	11.2	2.3
a-BPDA-4,4'-ODA-NEPA Imide Oligomer (n=10)						
10	309	312	64	130	10.8	2.3
60	322	325	57	120	12.1	2.2
120	323	324	60	120	13.8	2.2
a-BPDA-4,4'-ODA-BEPA Imide Oligomer (n=4)						
10	302	308	66	120	12.7	1.9
60	332	335	55	120	12.4	2.0
120	334	337	59	110	11.8	2.0
a-BPDA-4,4'-ODA-BEPA Imide Oligomer (n=10)						
10	303	308	54	110	11.8	2.0
60	328	328	58	110	13.8	2.2

^{a)} Constant of thermal expansion of cured imide oligomer determined by TMA at a heating rate of 10K/min in air.

T_g は先の傾向と同様であり、また、フィルムは 51-68 ppm/K の CTE を示した。フィルムの引っ張り強度/破断伸び/引っ張り弾性率は 110-130 MPa/9-15%/1.9-2.3 GPa と求まり、これらの値が末端基、重合度、処理時間に依存しないことも明らかとなった。

3. 結論

各イミドオリゴマー硬化物の熱分析、引っ張り試験の結果、 T_g を除き、熱分解温度、線熱膨張係数、フィルム強度には、末端基、重合度の違いに基づく顕著な差は観察されなかった。これらの硬化物の T_g は何れも 300°C 以上であり、また、 T_g 以上の高温領域で高い流動性を有することが明らかとなった。

4. 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 (1998).
- 3) 三枝康男, 小佐野浩一, 浜口由布子, 岡部 勝, 横田力男, 高分子学会予稿集, **49(7)**, 1923 (2000).