

# 非対称付加型ポリイミド TriA-PI を用いた複合材料の開発

## —可溶性イミドオリゴマーの開発—

独立行政法人 宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究本部  
宇宙構造・材料工学研究室  
蒲原礼人、周宏偉、陳春海、○佐々木健、横田力男

### 1. はじめに

樹脂系複合材料の課題であった耐熱性、高い靱性、有機溶媒への高溶解性と高熔融流動性を有する新規付加型ポリイミド樹脂 (TriA-PI 樹脂 (a-BPDA/4,4'-ODA/PEPA, n=4)、図 1) が報告され、昨年度から複合材料の開発と航空機構造要素への適用基盤研究が始められている。この複合材料開発では、アミド酸オリゴマーを用いるために溶解性は優れているものの、プリプレグを積層後にイミド化に伴う水が発生しボイドの原因になる恐れがあり、高溶解性を有するイミドオリゴマーが必要とされる。そこで本研究では、表記イミドオリゴマーを開発するために、屈曲性のエーテル結合を有するオキシニフタル酸無水物 (以下 ODPA と省略) を TriA-PI と共重合した (図 2)。さらに TriA-PI の酸無水物成分である 2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (a-BPDA) より回転障壁の高い i-BPDA を導入することで、耐熱性を低下させることなく、TriA-PI の溶解性を向上させることを試みた (図 3)。

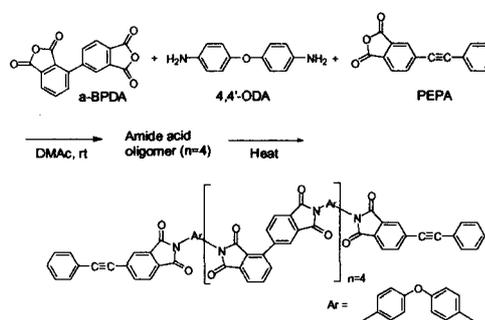


Fig. 1 a-BPDA/4,4'-ODA/PEPA imide oligomer (TriA-PI)

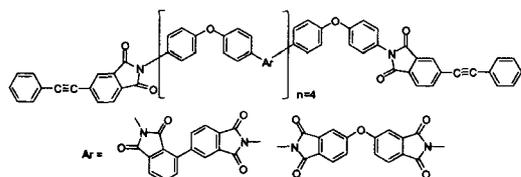


Fig. 2 a-BPDA/ODPA/4,4'-ODA/PEPA imide oligomer (n=4)

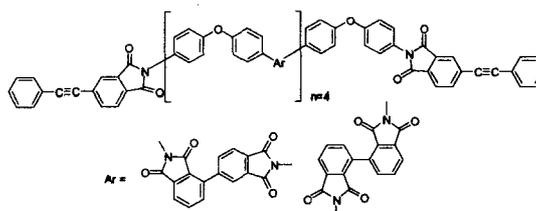


Fig. 3 a-BPDA:i-BPDA/4,4'-ODA/PEPA imide oligomer (n=4)

### 2. 実験方法

a-BPDA/ODPA/4,4'-ODA/PEPA イミドオリゴマー (n=4) および a-BPDA:i-BPDA/4,4'-ODA/PEPA イミドオリゴマー (n=4) の合成

NMP に 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル (4,4'-ODA) を加え、溶解後 ODPA または i-BPDA と

### Development of Tri-A PI (Asymmetric, Aromatic and Amorphous Type Polyimide) Matrix Composites-Development of High Solubility Imide Oligomer-

Reito KANBARA, Hongwei ZHOU, Chunhai CHEN, Takeshi SASAKI and Rikio YOKOTA  
Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA), Sagamihara, Kanagawa, 229-8510, JAPAN  
TEL:042-759-8056, FAX:042-759-4251, E-mail:yokota.rikio@jaxa.jp

a-BPDA を加え室温にて攪拌し、その後 4-フェニルエチニル無水フタル酸 (PEPA) を加え室温にて一晩攪拌し、アミド酸溶液を合成した。ついでアミド酸溶液をオープンにて加熱し、溶媒の除去とイミド化を行い、得られたイミドオリゴマー粉末を 370°C で加熱することにより、硬化樹脂を作成し、その後の試験に供した。

### 3. 結果

#### 3-1. a-BPDA;ODPA/4,4'-ODA/PEPA イミドオリゴマー (n=4)

Table 1. Solubilities (NMP) of uncured a-BPDA;ODPA/4,4'-ODA/PEPA imide oligomers and properties of cured imide oligomers.

| Sample     | ODPA (%) | Solubility (%) | T <sub>g</sub> (°C) |     | TGA T <sub>d5</sub> (°C) | Tensile properties |            |
|------------|----------|----------------|---------------------|-----|--------------------------|--------------------|------------|
|            |          |                | DSC                 | DMA |                          | E (GPa)            | Elong. (%) |
| O-ODPA-0   | 0        | 20             | 343                 | 347 | 556                      | 2.3                | 12         |
| O-ODPA-10  | 10       | 40             | 339                 | 343 | 558                      | 2.4                | 13         |
| O-ODPA-25  | 25       | 40             | 332                 | 339 | 553                      | 2.3                | 17         |
| O-ODPA-75  | 75       | -              | 310                 | 317 | 553                      | 2.6                | 12         |
| O-ODPA-100 | 100      | 10             | 292                 | 301 | 553                      | 2.5                | 18         |

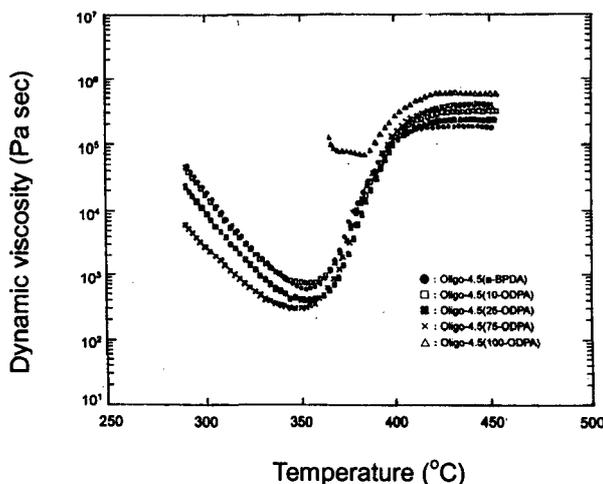


Table 2. The difference of T<sub>g</sub> between ODPA cured oligomer and polyimide.

| Sample   | T <sub>g</sub> (°C) |           |
|----------|---------------------|-----------|
|          | Cured oligomer      | Polyimide |
| ODPA-0   | 347                 | 321       |
| ODPA-10  | 343                 | 317       |
| ODPA-25  | 339                 | 309       |
| ODPA-75  | 317                 | 282       |
| ODPA-100 | 301                 | 264       |

Fig. 4 Dynamic rheological behaviors of a-BPDA;ODPA/4,4'-ODA/PEPA imide oligomers.

表 1 に示すように、ODPA を 10% (O-ODPA-10)、および 25% (O-ODPA-25) 添加したイミドオリゴマーは加熱した NMP に 40%溶解することを確認した。しかし、O-ODPA-25 の 40%溶解溶液を室温にて一晩放置したところ、ゲル化が occurring していることが観察された。このゲル化した試料は 45°C、55°C および 65°C で加熱してもゲルのままで変化はみられなかったが、100°C で加熱すると、溶液に戻った。

O-ODPA-10 と O-ODPA-25 の耐熱性は Tri-A (O-ODPA-0) とほぼ同等のガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) を示すことがわかった。

3-2. a-BPDA;i-BPDA/4,4'-ODA/PEPA イミドオリゴマー (n=4)

Table 3. Solubilities (NMP) of uncured a-BPDA;i-BPDA/4,4'-ODA/PEPA imide oligomers and properties of cured imide oligomers.

| Sample      | i-BPDA (%) | Solubility (%) | T <sub>g</sub> (°C) |     | TGA                  | Tensile properties |            |
|-------------|------------|----------------|---------------------|-----|----------------------|--------------------|------------|
|             |            |                | DSC                 | DMA | T <sub>d5</sub> (°C) | E (GPa)            | Elong. (%) |
| O-iBPDA-0   | 0          | 20             | 343                 | 346 | 556                  | 2.3                | 12         |
| O-iBPDA-10  | 10         | 40             | 325                 | 323 | 542                  | 2.5                | 10         |
| O-iBPDA-25  | 25         | 40             | 340                 | 329 | 543                  | 2.6                | 9          |
| O-iBPDA-75  | 75         | 40             | 328                 | 318 | 541                  | 2.6                | 7          |
| O-iBPDA-100 | 100        | 30             | 337                 | 333 | 544                  | 2.1                | 8          |

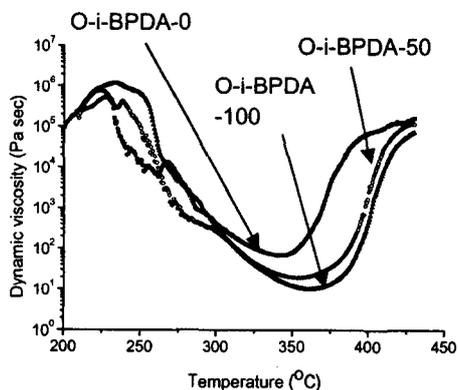


Fig. 5 Dynamic rheological behaviors of cured a-BPDA;i-BPDA/4,4'-ODA/PEPA imide oligomers.

溶解性については i-BPDA を 25% (O-i-BPDA-25)、50% (O-i-BPDA-50)、および 75% (O-i-BPDA-75) 共重合したイミドオリゴマーはいずれも NMP に室温にて、40%以上溶解することがわかった。また融融粘度については図5のように、O-i-BPDA-50すなわち i-BPDA を 50% 含むオリゴマーは 353°C で 19.2Pa sec を示した。

一方、耐熱性は表3のように i-BPDA の共重合によって顕著な向上はなく、i-BPDA の添加量と耐熱性との間の明確な依存性は確認できなかった。

4. 考察

第一の目的であるイミドオリゴマーの溶解性の向上については、a-BPDA:ODPA/4,4'-ODA/PEPA オリゴマーでは O-ODPA-10、O-ODPA-25 は加熱した NMP に 40%溶解した。一方、a-BPDA:i-BPDA/4,4'-ODA/PEPA オリゴマーでは、i-BPDA-10、-25 および-75 は室温で NMP に 40%溶解し、ODPA 系オリゴマーに比べて、有機溶媒に対して高い溶解性を有することがわかった。

耐熱性は O-ODPA-10 と O-ODPA-25 は O-ODPA-75、O-ODPA-100 に比べ、T<sub>g</sub> の低下が

Table 4. The difference of T<sub>g</sub> between iBPDA cured oligomer and polyimide.

| Sample    | T <sub>g</sub> (°C) |           |
|-----------|---------------------|-----------|
|           | Cured oligomer      | Polyimide |
| iBPDA-0   | 346                 | 319       |
| iBPDA-10  | 323                 | 327       |
| iBPDA-25  | 329                 | 327       |
| iBPDA-75  | 318                 | 328       |
| iBPDA-100 | 333                 | 331       |

少なく、Tri-A (O-ODPA-0) とほとんど同等の Tg であり、高い耐熱性を有していることが判明した。一方、i-BPDA-10、-25 および-75 は Tri-A (i-BPDA-0) に比べ、Tg は若干の低下が見られた。熔融流動性は i-BPDA 系オリゴマーのほうが ODPA 系オリゴマーより高く、さらに O-i-BPDA-50 は 353°C で 19.2Pa sec を示し、Tri-A (342°C、68.0Pa sec) より低い熔融粘度を示すことがわかった。

表 2 から硬化後の ODPA 系オリゴマーと ODPA 系ポリマー(a-BPDA;ODPA/4,4'-ODA)の Tg はともに ODPA の含有量が増加するにしたがって低下していることがわかる。ODPA の添加量が少ないところでは a-BPDA の剛直性が有利に働く結果と考えられる。一方、表 4 から i-BPDA 系ポリマー(a-BPDA;i-BPDA/4,4'-ODA)の Tg は i-BPDA の添加量が増加するにしたがって上昇し、i-BPDA 系オリゴマーでは i-BPDA-100 を除き、逆の傾向を示した。i-BPDA 系オリゴマーは i-BPDA に由来する回転の不可能な大きく屈曲した構造のために硬化反応に影響を及ぼし、i-BPDA の添加量が増加するにつれて、環状構造をとり硬化度が低下し、Tg が低下したと考察される。

現在、進行中の Tri-A の複合材料開発では、アミド酸オリゴマーを用いているために溶解性は優れているものの、プリプレグ作成後にイミド化を行うと水が発生し、ボイドの原因になる恐れがあり、イミドオリゴマーとして高溶解性を有するものが必要とされる。O-i-BPDA-25、O-i-BPDA-50、O-i-BPDA-75、O-ODPA-10 および O-ODPA-25 はイミドオリゴマーであるにもかかわらず、NMP に 40%溶解し、さらに耐熱性も高いことから、これらが複合材料用素材として有望な候補となりうることが判明した。

#### 参考文献

1. R.Yokota et al., *High Perform. Polym.*, 13, S61-S72 (2001).