

ペンダントにフェニルエチニル基を有する

付加型イミドオリゴマーの熱的・力学的性質

宇宙機構宇宙研 ○佐々木健・横田力男
日大院理工 森内宏幸

要旨：

側鎖に硬化基であるフェニルエチニル基を 20%添加し、370°C、400°C、420°C、450°C で加熱した 4 種類のフッ素含有架橋性イミドオリゴマーについて、熱重量測定 (TG) を行った結果、高温で加熱したことによる分解反応が起こっていないことがわかった。さらに、フッ素原子の導入による熱的性質の顕著な影響は観察されなかった。引っ張り試験による力学的特性の検討を行った結果、より高い加熱温度で作成した硬化フィルムのほうが破断伸びが小さく、より硬化反応が進行していることが確認できた。この結果は動的粘弾性測定 (DMA) と示差走査熱量測定 (DSC) による結果と一致していることがわかった。

1 緒言：

すでに我々は高耐熱で高靱性、高熔融流動性、易成形性を有する新規熱硬化性ポリイミド (Tri-A PI、*a*-BPDA/4,4'-ODA/PEPA、*n*=4) を開発し¹、さらに側鎖に硬化基であるフェニルエチニル基を 20%導入した架橋性イミドオリゴマーの硬化条件と溶解性や動的力学的性質などの諸特性について Tri-A PI と比較検討を行い、370°C、1 時間で硬化した Tri-A PI と比較して、さらに高温の 450°C、10 分間の加熱により、硬化反応が完了することを報告した²

(図 2)。本発表では熱重量測定 (TG) と成形フィルムの引っ張り試験を行い、側鎖に架橋基を有するイミドオリゴマーの熱的・力学的性質とフッ素原子を導入したことによる諸性質への影響について、検討を行ったので報告する。

2 実験：オリゴマーの合成

NMP に *m*-PDAP または *m*-PDAPf を溶解させた後、*a*-BPDA を加え 1 時間攪拌

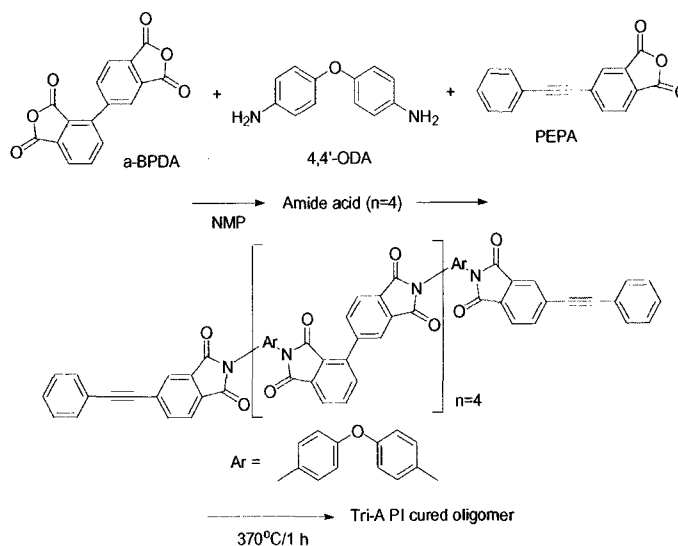


Figure 1 Structure of Tri-A PI (*a*-BPDA/4,4'-ODA/PEPA) imide oligomer (*n*=4)

した後、室温にて 4,4'-ODAを加え攪拌し、その後PEPAを加え一晚攪拌した。アミド酸溶液を 60°Cで 1 時間、150°Cで 1 時間加熱し、続いて減圧下にて 200°Cで 1 時間、250°Cで 1 時間加熱し溶媒除去と熱イミド化を行った。得られたイミドオリゴマー粉末は 370°C、1 時間加熱することにより、硬化樹脂を作成した。その後、真空下、400°C、10 分間、420°C、10 分間、450°C、10 分間の熱処理をした。熱分解反応が起こらないように、400°C以降では加熱時間を 10 分間とした。

3 結果と考察：

m-PDAp-20 と m-PDApf-20 について、熱処理温度を変化させた 4 種のサンプルの 5% 重量減少温度 (Td₅) は窒素下においていずれも約 560°C であり 高温で加熱したことによる分解反応が起こっていないことがわかった。m-PDAp-20 と m-PDApf-20 の熱的性質の比較では、5% 重量減少温度 (Td₅) と 800°C における残査に差がなく、フッ素原子の導入による熱安定性の顕著な影響はみられなかった (表 1)。

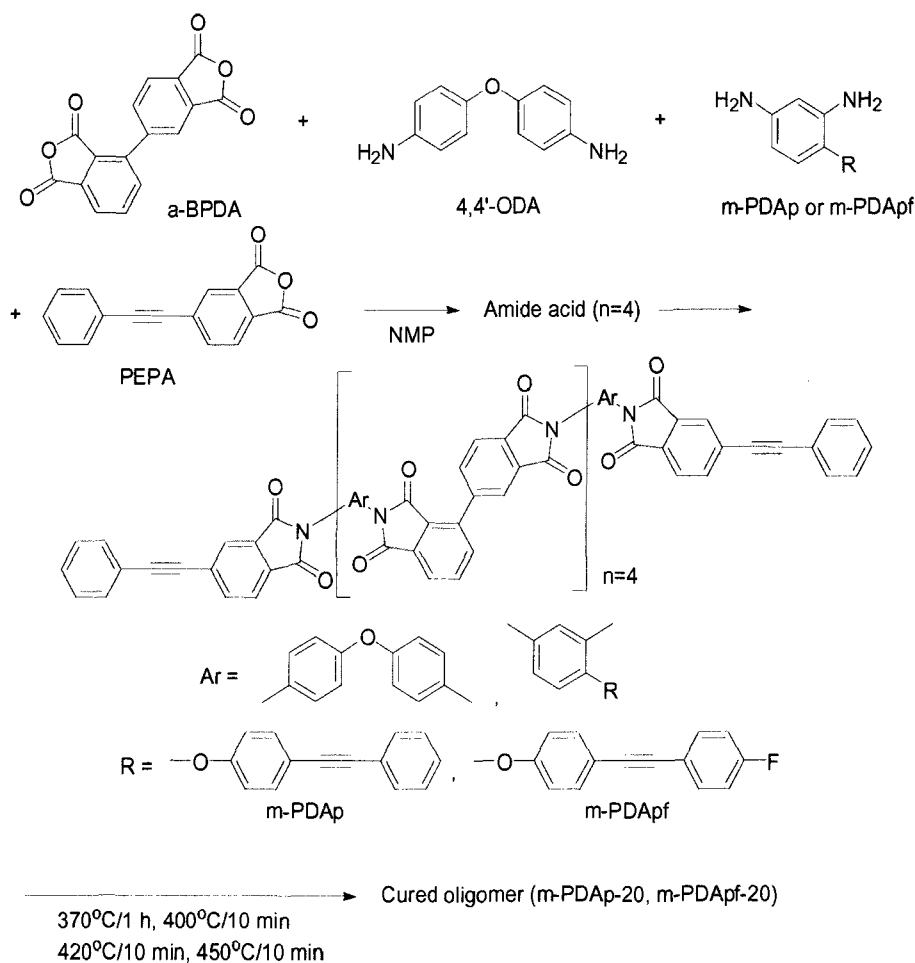


Figure2 Structure of a-BPDA/4,4'-ODA;m-PDAp (m-PDApf)/PEPA imide oligomer (n=4)

Table 1 Thermal property of O-mPDAp-20 and O-mPDAPf-20

	m-PDAP(f) (%)	Curing condition	Td ₅ in N ₂ ^a (%)	Td ₅ in air ^a (%)	Weight residue ^b (%)
O-mPDAp-20	20	370°C/1 h	558	520	66
		400°C/10 min	552	527	64
		420°C/10 min	559	522	65
		450°C/10 min	554	525	64
O-mPDAPf-20	20	370°C/1 h	559	524	65
		400°C/10 min	556	525	63
		420°C/10 min	561	520	66
		450°C/10 min	560	523	65

a: 5°C/min. b: Residual weight at 800°C in N₂.

引っ張り試験による力学的特性では、弾性率の増加は明らかではないが、硬化温度が高くなるほど、破断伸びが小さくなることがわかった（表2）。450°Cで作成した硬化フィルムが最も小さな破断伸びを示し、硬化反応が十分に進行したことがわかった。DSCの結果は、硬化温度が高い試料ほど、残存するフェニルエチニル基の開裂にともなう発熱変化が少なくなり、450°Cで作成した硬化フィルムではほぼみられなくなっていることがわかった（図3）。動的粘弾性測定（DMA）でも硬化温度が高くなるにしたがってT_gが上昇し、T_g後の貯蔵弾性率(E')の低下幅も小さくなり、硬化架橋反応が進行することを示唆した（図4）。

これらの結果は引っ張り試験による破断伸びの低下とよく一致していることから裏付けられた。前述のようにTri-APIでは、370°C、1時間で硬化したが、本研究で用いたO-mPDAp-20とO-mPDAPf-20では、さらに高温（450°C、10分間）の加熱により、硬化反応が完了した。これは一部が硬化することによる分子の動きにくさ、側鎖のフェニルエチニル基のためさらに高温の加熱が必要であったためと考察される。

Table 2. Tensile property of O-mPDAPf-20

	Cure condition	Modulus (GPa)	Strength (MPa)	Elomgation at break	
				Average (%)	Maximum (%)
O-mPDAp-20	370°C/1 h	2.5	85.7	4.9	5.3
	400°C/10 min	2.4	74.1	4.6	5.7
	420°C/10 min	2.5	69.1	4.0	4.5
	450°C/10 min	2.6	66.2	3.2	4.4
Tri-A	370°C/1 h	2.9	125.1	10.5	12.2

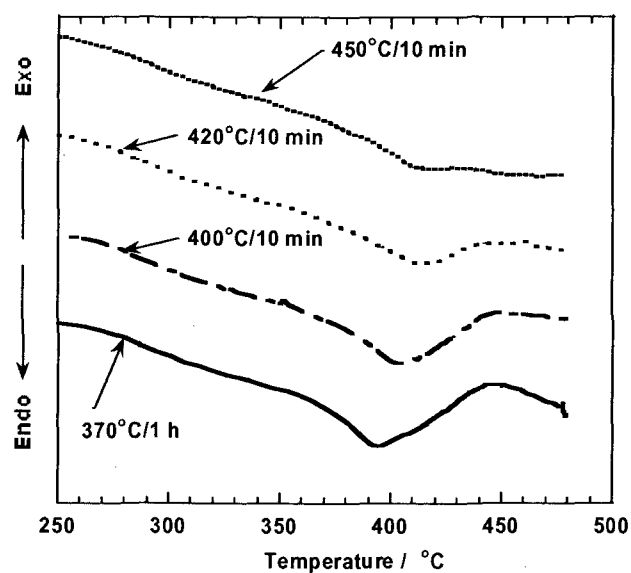


Figure 3. DSC profiles of cured O-mPDApf-20 (a-BPDA/4,4'-ODA;mPDApf/PEPA, n=4) on a function of temperature.

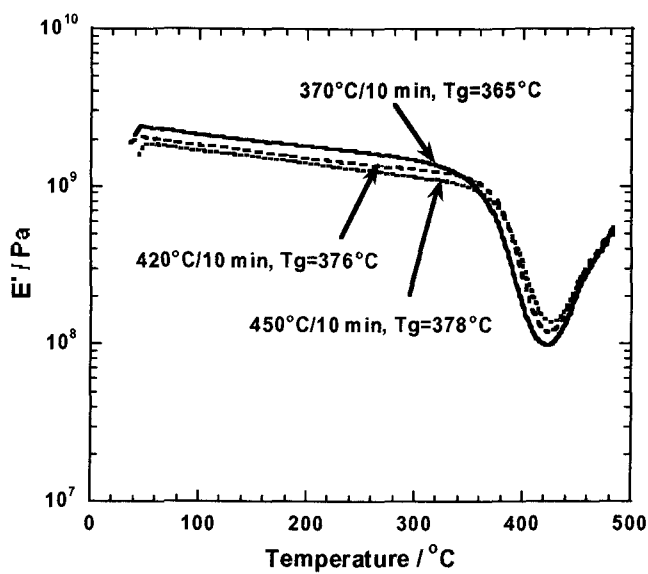


Figure 4. DMA profile of cured imide oligomer prepared from a-BPDA, 4,4'-ODA, m-PDApf and PEPA.

5 参考文献

1. Yokota R, Yamamoto S, Yano S, Sawaguchi T, Hasegawa M, Yamaguchi H, Ozawa H, Sato R. High Perform Polym 2001;13:S61.
2. 第 53 回高分子討論会 1Pf140