

末端にフェニルエチニル基を有する
付加硬化型イミドオリゴマーの合成と熱硬化、硬化物の熱特性：
主鎖ジアミンの熱特性に及ぼす影響

神奈川工大工¹・宇宙研² ○浜口由布子¹・石井貴大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

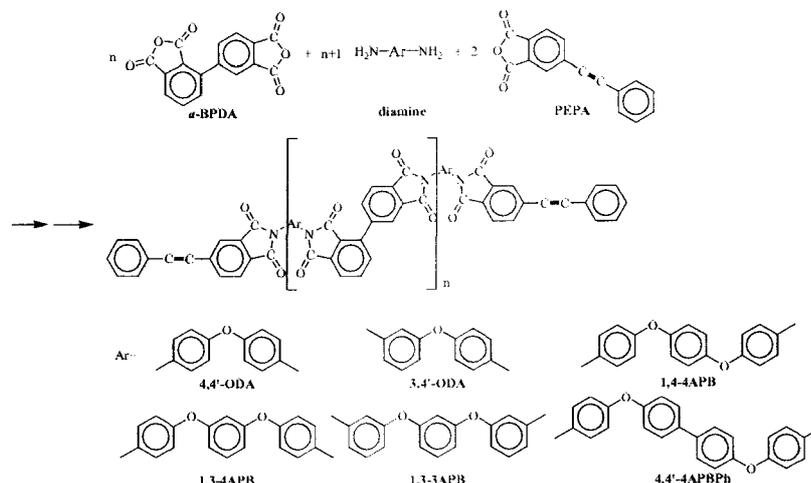
要旨

横田らによって開発された付加硬化型イミドオリゴマー**Tri-A**を基本構造として、ジアミン成分(4,4'-ODA)を規則的な環構造変化を持つ可撓性のエーテル系ジアミン(3,4'-ODA, 1,4-APB, 1,3-4APB, 1,3-3APB, 4,4'-4APBPh)で置き換えた一連のイミドオリゴマーを合成し、オリゴマーの熱特性ならびにポリイミド硬化物の各種物性に及ぼす主鎖ジアミン構造の影響を明らかにした。オリゴマーはジアミンの環構造(配向性)とエーテル結合の数を反映して、**Tri-A**に比べて低い T_g 、 T_s 、 T_c を示した。ポリイミド硬化物でも同様の傾向が見られたが、初期重量減少温度(DT₅、DT₁₀)、700℃での重量残存率はどれも**Tri-A**に匹敵する高い値を示した。DMA曲線から硬化物の高温熱挙動を推定し、また、引っ張り試験によりフィルム強度を測定して、ジアミン構造の影響を比較検討した。

1. 緒言

200℃を超える高温でも長期間の使用に耐え、太陽光や放射熱線に対しても極めて安定な特徴を有するポリイミドは、その優れた特長を生かして炭素繊維やガラス繊維と組み合わせ、航空宇宙用複合材料として用いられている。ポリイミドを補強繊維と組み合わせるには、樹脂に熔融流動性を与えることが重要であるが、高温特性に優れたポリイミドに熔融流動性を付与することは難しい。1990年代初頭にNASAで開発された付加硬化型イミドオリゴマー**PETI-5**は、高温で良好な流動性を有するマトリックス樹脂として注目を集めた。最近、横田らは、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(**a-BPDA**)、4,4'-オキシジアニリン(**4,4'-ODA**)を主鎖構築成分に、末端封止剤に4-フェニルエチニル無水フタル酸(**PEPA**)を用いて開発したイミドオリゴマー**Tri-A**が、特異な立体構造から秩序構造を形成せず、無定形となることに起因して、ガラス転移温度(T_g)以上の高温領域で優れた熔融流動性を有する点、硬化物の T_g が高い点で、**PETI-5**の特性を凌ぐことを明らかにしている¹⁾。しかし、オリゴマーの T_g 、軟化温度(T_s)、硬化温度(T_c)のどれもが高く、 T_s - T_c 間の温度範囲が狭いことから、成形性の点で問題を残している。

本研究では、主鎖に規則的な環構造変化を持つ可撓性のエーテル系ジアミンを用いて一連の**Tri-A**改良型イミドオリゴマーを合成し、オリゴマーの熱特性ならびにポリイミド硬化物の各種物性に及ぼす主鎖ジアミン構造の影響を明らかにした。



Scheme 1 Preparation of imide Oligomers.

2. 実験

2-1. イミドオリゴマーの合成

ジアミンには、**4,4'-ODA**、**3,4'-オキシジアニリン (3,4'-ODA)**、**1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン (1,4-4APB)**、**1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン (1,3-4APB)**、**1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン (1,3-3APB)**、**4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル (4,4'-4APBPh)** を精製して使用した。**a-BPDA** : ジアミンをモル比 4 : 5 および 10 : 11 に調整し、NMP 中、室温で攪拌して数平均重合度 $n=4$ と 10 の両末端アミノオリゴアミド酸とした後、2 当量の **PEPA** を加えて末端を封じた。溶媒を乾燥除去した後、150°C/1 h、200°C/1 h、250°C/2 h の条件で順次加熱処理してイミド化した。

2-2. フィルム成型

イミドオリゴマーとスペーサー (**Kapton** フィルム、膜厚 52 μ) を離型剤 (**Upilex-S** フィルム) とステンレス板で挟み、1 MPa の加圧下、310°C まで加熱し、脱泡操作を行った。5 MPa に加圧し、370°C まで昇温した後、1 時間保持することでポリイミドフィルムを作成した。

3. 結果と考察

3-1. オリゴマーの熱分析

各オリゴマーの熱分析の結果を **Table 1** に示す。何れも分子鎖の長い 10 量体で分子鎖の短い 4 量体より高い T_g 、 T_s 、 T_c を示した。基本構造である **Tri-A** に比べ、ジアミンに屈曲性の高い **3,4'-ODA**、或いはエーテル結合数の多い **1,4-4APB**、**1,3-4APB**、**1,3-3APB**、**4,4'-4APBPh** を用いた全 5 種のオリゴマーで T_s - T_c 間の温度範囲が広がり、成形性の向上したことが確認された。

Table 1 Thermal Properties of Imide Oligomers

Diamine	DP	T_g ^{a)}	T_s ^{b)}	T_c ^{c)}	T_s-T_c
	n	°C	°C	°C	K
4,4'-ODA (Tri-A)	4	221	275	410	135
	10	240	331	423	92
3,4'-ODA	4	202	267	403	136
	10	211	295	420	125
1,4-4APB	4	194	253	421	168
	10	224	295	432	137
1,3-4APB	4	150	228	418	190
	10	201	267	430	163
1,3-3APB	4	151	221	422	201
	10	178	236	422	186
4,4'-4APBPh	4	198	262	423	161
	10	237	305	443	138

^{a)} Glass transition temperature determined by DSC at a scan rate of 10K/min under nit

^{b)} Softening temperature determined in capillaries by melting point apparatus.

^{c)} Curing temperature determined by DSC .

3-2. 粉末硬化物の熱特性

粉末状イミドオリゴマーを 450°C/1 h の条件で熱硬化したポリイミド硬化物の熱分析の結果を **Table 2** に示す。何れも架橋密度の高い 4 量体で 10 量体に比べ高い T_g を示した。ジアミン構造に注目すると、メタ配向の数が増すほど、また、エーテル結合の数が増えるほど、 T_g が低下することが確認された。エーテル結合数 2 個の全メタ配向ジアミン **1,3-3APB** が最も低い T_g を示した。航空宇宙材料へ応用するには 300°C 以上の T_g が要求されるが、**Tri-A** 以外はこれを満たさないことが明らかとな

った。窒素下での5% (DT₅)、10%重量減少温度 (DT₁₀)、700°Cでの重量残存率 (RW₅₀₀) は、何れも **Tri-A** に匹敵する高い値を示した。

Table 2 Thermal Properties of Cured Imide Oligomers (Powder)

Diamine	\overline{DP}	T_g ^{a)}	DT ₅ ^{b)}	DT ₁₀ ^{c)}	RW ₇₀₀ ^{d)}
	n	°C	°C	°C	%
4,4'-ODA (Tri-A)	4	340	556	577	68
	10	326	559	579	68
3,4'-ODA	4	302	541	567	69
	10	287	547	568	67
1,4-4APB	4	296	548	563	68
	10	282	549	564	66
1,3-4APB	4	268	550	567	69
	10	257	552	567	68
1,3-3APB	4	220	538	555	69
	10	213	545	560	68
4,4'-4APBPh	4	298	555	571	70
	10	294	557	572	70

a) Glass transition temperature 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.

3-3. フィルム硬化物の熱特性

フィルム硬化物の熱分析の結果を **Table 3** に示す。 T_g に関する4量体と10量体との関係、およびジアミン構造との関係は、フィルム硬化物の場合も粉末硬化物と類似した傾向にあった。TMAの測定から、 T_g 近傍からフィルムが軟化し、顕著な熱変形が起こることが判明した。線熱膨張係数 (CTE) は何れも 50 ppm/K 前後と求まった。一例として、**1,4-4APB** から誘導されたイミドオリゴマー硬化物の DMA 曲線を **Fig. 1** に示す。貯蔵弾性率 (E')、損失弾性率 (E'') が T_g を境に急激に減少することから、フィルム硬化物が高温領域で高い靱性を有することがわかった。4量体、10量体間でその挙動を比較すると、架橋がルーズで、架橋点間の距離の長い10量体で弾性率の減少が著しかった。400°Cを越えての弾性率の増加は、分子緩和により分子運動性が高まり、未反応の末端基の硬化が再度進行したことによるものと推定される。

Table 3 Thermal Properties of Cured Imide Oligomers (Film)

Diamine	DP	T_g ^{a)}	T_d ^{b)}	CTE ^{c)}	DT ₅ ^{d)}	DT ₁₀ ^{e)}	RW ₇₀₀ ^{f)}
	n	°C	°C	ppm/K	°C	°C	%
4,4'-ODA	4	335	339	51.7	551	573	69
	10	319	322	53.0	548	572	69
1,4-4APB	4	294	299	52.5	539	557	65
	10	282	286	54.4	545	560	66
1,3-4APB	4	254	258	55.5	539	560	67
	10	250	254	55.5	548	564	67
4,4'-4APBPh	4	306	310	54.6	554	570	69
	10	292	297	55.0	553	568	69

a) Glass transition temperature determined by DMA.

b) Thermal deformation temperature by TMA at a heating rate of 10K/min in air.

c) Constant of thermal expansion determined by TMA.

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

e) Temperature at which a 10% weight loss was recorded.

f) Residual weight at 700°C.

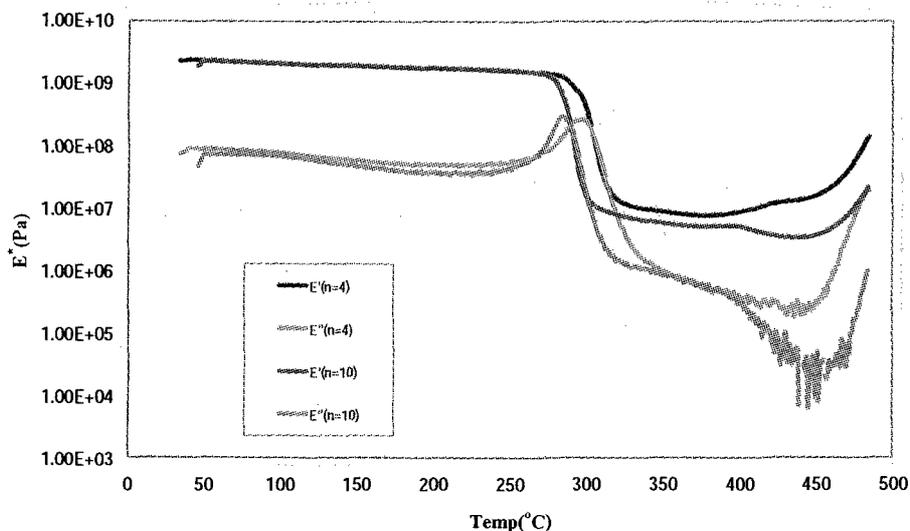


Fig. 1 DMA Curves of Cured Imide Oligomers (Film).

3-4. フィルム硬化物の機械特性

ポリイミドフィルムの引っ張り試験の結果を **Table 4** に示す。引っ張り強度／破断伸び／引っ張り弾性率は、その順に 96-125 MPa/8-32%/2.3-3.0 GPa と求めた。一般的な縮合型ポリイミドと比べて弾性率が低い理由は、フィルム硬化物が三次元網目構造を有し、面内および面外配向しないためであると考えられる。

Table 4 Tensile Properties of Cured Imide Oligomers (Film)

Diamine	DP n	Tensile Strength	Elongation at Break		Tensile Modulus
		MPa	% (Max)	% (Ave)	GPa
4,4'-ODA (Tri-A)	4	125	11.0	8.6	3.0
	10	120	12.0	10.5	2.8
1,4-4APB	4	115	9.8	8.3	2.8
	10	110	10.2	9.1	2.6
1,3-4APB	4	114	8.1	7.5	2.9
	10	111	8.2	6.8	2.9
4,4'-4APBPh	4	106	15.2	11.8	2.5
	10	96	32.2	16.9	2.3

4. 結論

規則的な環構造変化を持つ可撓性のエーテル系ジアミンを用いて合成された一連の **Tri-A** 改良型イミドオリゴマーでは、ジアミン構造（環の配向性とエーテル結合数）に相関して成形性が向上することがわかった。しかし、同時に硬化物の T_g も低下し、本オリゴマー単独で航空宇宙用マトリックス樹脂として利用することは困難である。これらの硬化物は T_g 以上の高温領域で高い靱性を有することが明らかとなった。

5. 参考文献

- 1) 横田力男：最新ポリイミド，今井淑夫，横田力男編，pp. 253-268，エヌ・ティー・エス，(2002)。