

## 高溶解性を有する新規非対称付加型イミドオリゴマーの合成と性質(II)

宇宙機構宇宙研<sup>1</sup>・宇宙機構研究開発本部<sup>2</sup>

○宮内雅彦<sup>1</sup>・石田雄一<sup>2</sup>・小笠原俊夫<sup>2</sup>横田力男<sup>1</sup>

**[緒言]** これまでに我々は、宇宙航空構造材料における炭素繊維複合材料の利用を目的とし、耐熱性・成形性・靱性に優れた母材樹脂（熱硬化性イミドオリゴマー（IO））の研究を行ってきた。中でも大きく屈曲し、非平面の立体構造を有する非対称構造の酸無水物モノマー

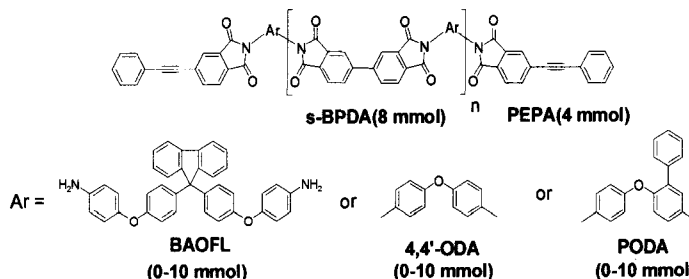


Figure 1. Structure of IO(s-BPDA/BAOFL+4,4'-ODA/PEPA) and IO(s-BPDA/PODA;BAOFL/PEPA).

として 2,2',3,3'-biphenyltetracarboxylic dianhydride(a-BPDA) を用い、ジアミンに 4,4'-oxidianiline(4,4'-ODA)を、末端剤に 4-Phenylethynylphthalic anhydride(PEPA)からなる熱硬化性 PI (TriA-PI) は、これまで見られなかった特異な耐熱性(Tg=340℃)・靱性(破断伸び>10%)を有していることが分かった。<sup>1-4)</sup>さらにジアミンに立体的にかさ高い構造を有する 9,9-Bis(4-aminophenoxyphenyl) fluorene(BAOFL)を用いて共重合を行ったところ、得られた末端硬化 PI 樹脂の耐熱性・流動性・靱性を低下させることなく、イミドオリゴマーの溶解性が向上することが分かった。今回、酸無水物に対称構造である 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride(s-BPDA)を、ジアミンに BAOFL と、4,4'-ODA もしくは 4,4'-ODA の 2 位にフェニル基を有する 2-Phenyl-4,4'-oxydianiline (PODA) を用いて共重合させ、さらに末端剤として PEPA を用いた熱硬化型 IO を作製した(Figure 1)。得られた未硬化 IO については溶解性、高温流動性(成形性)を、さらに熱プレスにより作製した硬化 PI 樹脂については耐熱性、熱的・機械的特性についてそれぞれ比較検討したので報告する。

### [実験]

イミドオリゴマー粉末の作製：100ml の 3 ツロフラスコに窒素導入口、還流管を取り付け、ジアミンをそれぞれ加えた後に、NMP を添加し、窒素気流下で 30 分攪拌して溶解させた。その後、s-BPDA(8mmol)を加え、室温にて 2 時間攪拌して溶解させた後、PEPA を添加し、窒素気流下、室温にて 17 時間反応させ、イミドオリゴマー溶液を得た (イミドオリゴマー

### Synthesis and Properties of Novel Asymmetric Addition-type Imide Oligomers with high solubility Masahiko MIYAUCHI<sup>1</sup>, Yuuichi ISHIDA<sup>2</sup>, Toshio OGASAWARA<sup>2</sup> and Rikio YOKOTA<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Space and Astronautical Science, Japan Aerospace Exploration Agency(JAXA), 3-1-1

Yoshinodai, Sagami-hara city, Kanagawa 229-8510, <sup>2</sup>Institute of Aerospace Technology, JAXA, 6-13-1

Ohsawa, Mitaka city, Tokyo 181-0015

Tel: +81-42-759-8056, Fax: +81-42-759-8056, E-mail: [riki@isas.jaxa.jp](mailto:riki@isas.jaxa.jp)

**Key Word:** Polyimide/Oligomer/Thermosetting/High heat-resistance polymer

**Abstracts:** Recently, much attention has been focused on the synthesis and the properties of high heat-resistance polymer applicable for the aerospace composites. Now, we synthesized the novel additive-type polyimides with 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic Dianhydride(s-BPDA), 2-phenyl-(4,4'-oxydianiline)(PODA), 9,9-bis(4-aminophenoxy)fluorene(BAOFL), and 4-phenylethynylphthalic acid anhydride(PEPA). These solubility of imide oligomers and thermal and mechanical properties of the cured resin were studied by various thermal analysis and tensile measurements.

Table 1. Synthesis of the addition-type oligomers with fluorenylidene groups: monomer composition

	s-BPDA (mmol)	4,4'-ODA (mmol)	PODA (mmol)	BAOFL (mmol)	PEPA (mmol)
4,4'-ODA-100	8	10			4
PODA-100	8		10		4
4,4'-ODA-75	8	7.5		2.5	4
P-ODA-75	8		7.5	2.5	4
4,4'-ODA-50	8	5		5	4
PODA-50	8		5	5	4
4,4'-ODA-0 or PODA-0	8			10	4

濃度:33wt%)。溶液保存安定性を検討するために、この反応溶液から 2ml 取り出し、別途室温にて窒素雰囲気下で保存した。その後、残りの反応溶液を純水中に再沈殿させ、吸引濾過、メタノール洗浄、減圧乾燥をおこなうことによりイミドオリゴマー粉末を得た。

末端硬化 PI 樹脂の作製：市販 PI フィルム (10x15cm, 75um) 上に、あらかじめ 5x8cm のサイズで切り取った同じ厚さの PI フィルムを重ね、イミドオリゴマー粉末を約 0.5g 堆積した後に、下層と同じサイズの PI を重ねて、310°C で 1~2MPa の圧力を保持しながら 5~10 分間プレスした後に、そのまま 370°C まで昇温し、約 1 時間プレスすることにより、末端硬化 PI 樹脂を得た (図 2)。

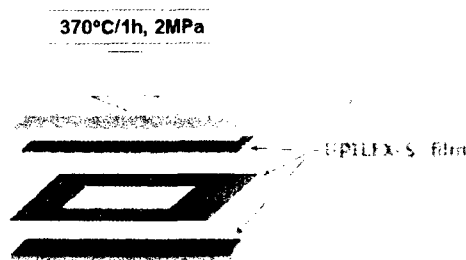


Figure 2. Schematic representation of preparation of cured resin film.

### [結果]

得られた未硬化のイミドオリゴマーにおける NMP 溶媒に対する溶解度ならびに高温流動性について検討した結果を Table 2 に示す。その結果、ジアミンにすべて 4,4'-ODA を用いた場合、イミドオリゴマーの NMP に対する溶解性は非常に低く、高温状態においても溶融しないことが分かった。BAOFL を 50% 以上共重合した場合にのみ、33wt% 以上の高い溶解性

Table 2. Properties of the imide oligomers<sup>a)</sup>

	Solubility (wt-% in NMP)	$ \eta  \cdot \text{min}^b)$ (Pa.sec)	Processability
4,4'-ODA-100	Poor	—	Poor
PODA-100	Poor <sup>c)</sup>	104 (340 °C)	Good
4,4'-ODA-75	Poor	—	Poor
PODA-75	>33	251 (352 °C)	Good
4,4'-ODA-50	>33	1084 (349 °C)	Good
PODA-50	>33	398 (354 °C)	Good
PODA-0 or 4,4'-ODA-0	>33	326 (347 °C)	Good

a) Cured at 370°C for 1h. b) Min. melt viscosity determined by rheometer c) geration after 2-3 days

と熔融粘度の低下が観測された。

一方、PODA を 100%用いた場合では、イミドオリゴマーの 33wt%溶液は、数日後にゲル化が見られ、溶液保存安定性が十分でないことが分かったが、BAOFL を添加することにより、溶解度は 33wt%以上に向上することが分かった。これは、PODA と BAOFL の非対称構造およびかさ高いフルオレニル基の立体構造により、NMP 溶液中における IO の分子間凝集状態が乱され、溶解性向上に寄与したためであると考えられる。また、高温流動性については、PODA を用いた場合、いずれの共重合割合においても熔融粘度の低下が観測され、良好な成形性を有していることを見出した。

次に、Table 3 にプレス成形にて得られた末端硬化 PI 樹脂の熱的・機械的物性について検討した結果を示す。PODA、4,4'-ODA いずれを用いた場合においても、それぞれの共重合組成においても硬化樹脂のガラス転移温度( $T_g$ )は、300°C以上と高耐熱性を示した。5%重量減少温度( $T_{d5}$ )は、いずれも約 549°C 以上で観測された。また、いずれの破断伸びにおいても 10%以上を示し、良好な靱性を有していることが分かった。

Table 3. Properties of the cured resins

	$T_g$ (°C) <sup>a)</sup>	$T_{d5}$ (°C)	E(GPa) <sup>b)</sup>	$\sigma_b$ (MPa) <sup>c)</sup>	$\epsilon_b$ (%) <sup>d)</sup>
4,4'-ODA-100			—		
PODA-100	309	549	3.23	139	14.1
4,4'-ODA-75			—		
PODA-75	317	561	3.31	126	18.4
4,4'-ODA-50	326	553	2.74	111	11.1
PODA-50	331	549	2.53	133	13.1
PODA-0 or 4,4'-ODA-0	321	551	2.78	110	10.2

a) Determined by DSC at a heating rate of 10°C/min under N<sub>2</sub>. b) E:tensile modulus c)  $\sigma_b$ :tensile strength d)  $\epsilon_b$ : elongation at break.

### [まとめ]

今回、高溶解性を有する非対称付加型ポリイミド樹脂の開発を目指し、酸無水物に s-BPDA を、ジアミン側に非対称構造を有する PODA および BAOFL を、熱硬化性末端剤に PEPA 用いたイミドオリゴマーを合成した。そのイミドオリゴマーの溶解性ならびに高温流動性は、PODA の非対称構造ならびにフルオレニルの基かさ高い立体構造により、凝集構造を乱すことで大幅な向上が見られた。また、熱プレスにより作製した硬化樹脂については、いずれの共重合組成においても 300°C以上の高い  $T_g$  と 10%以上の破断伸び値を兼ね備えたポリイミド樹脂を作成することが出来た。

### [参考文献]

- 1) Yokota R., et al. , *High Performance Polymers*, **2001**, 13, S61.
- 2) Chen. C. et al. *High Performance Polymers*, **2005**, 17, 317.
- 3) 小笠原、石田、横田 日本航空宇宙学会誌、54(2006)、161–167
- 4) 宮内、石田、小笠原、横田 高分子討論会予稿集、2008、P2004.