

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

— カプトン型構造を主鎖骨格に有するイミドオリゴマー —

(株式会社カネカ)○宮内雅彦、(日大院理工)風間健一、澤口孝志、

(宇宙機構研究開発本部)石田雄一、小笠原俊夫、(宇宙機構宇宙研)横田力男

<緒言>

これまでに我々は、宇宙航空構造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)の研究を行ってきた¹⁾。これまでに、酸無水物に平面かつ対称構造有する

3,3',4,4'-biphenyltetra carboxylic dianhydride

(s-BPDA)を用い、ジアミンに 4,4'-oxydianiline

(4,4'-ODA)の 2 位にフェニル基を有する 2-Phenyl-4,4'-oxydianiline(p-ODA)と、立体的にかさ高い構造を有する 9,9-Bis(4-aminophenyl) fluorene(BAFL)を共重合し、末端剤に

4-Phenylethynylphthalic anhydride(PEPA)を使用したイミドオリゴマー($M_w=3000(n=4)$)は、当初の非対称酸無水物を用いた系(TriA-PI)に比べ、NMP 溶媒に対し高い溶解性(>33 wt%)を示し、かつ硬化ポリイミド樹脂は、高 $T_g(>340^\circ\text{C})$ ・高破断伸び($\epsilon_p>10\%$)を有することを見出した²⁾。今回、酸無水物に pyromellitic dianhydride(PMDA)を用いたポリイミドを作製し、得られた膜物性・粘弾性挙動の知見をもとに、新規熱硬化型ピロメリットイミドオリゴマー(4量体)を作製した(図1)。得られた未硬化のオリゴマーについては溶解性、高温流動性と、硬化 PI 樹脂については熱・機械的特性についてそれぞれ検討を行ったので報告する。

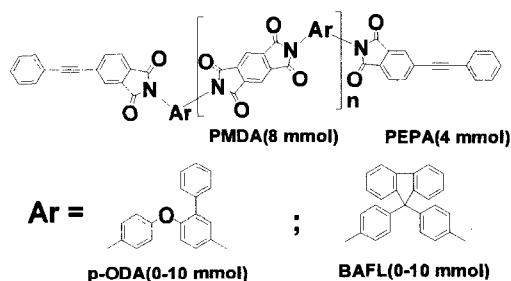


図1. イミドオリゴマーの構造($n=4$)

<実験>

イミドオリゴマー粉末の作製: 窒素気流下でジアミン(10mmol)を NMP に溶解させた後、酸無水物(8mmol)を加え、室温にて2時間攪拌して溶解させた。その後 PEPA(4mmol)を添加し、そのまま室温にて17時間反応させ、末端に PEPA が結合したアミド酸オリゴマー($n=4$)の NMP 溶液を得た。さらに、オイルバス中にて 195°C 、5時間加熱攪拌してイミドオリゴマーの均一溶液を得た。次いで室温まで冷却後、純水中に再沈殿させ、メタノールで洗浄した後に、減圧乾燥する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(75 μm)上に、中心部を $5 \times 8\text{cm}$ 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(約 0.5g)を堆積した後に、下層と同じ PI を重ね

Synthesis and Properties of Novel Asymmetric Addition-type Imide Resins based on Kapton[®]-type Structures

Masahiko MIYAUCHI¹, Ken-ichi KAZAMA², Takashi SAWAGUCHI², Yuichi ISHIDA³, Toshio, OGASAWARA³, and Rikio YOKOTA⁴ (¹Corporate Research & Development Division, Kaneka Corporation, 5-1-1, Torikai-nishi, Settu OSAKA 566-0072; ²Graduate School of Science and Technology, Nihon University, 1-8-4, Kandasurugadai, Chiyoda-ku, Tokyo, 101-8308 ;³Institute of Aerospace Technology, Japan Aerospace Exploration Agency(JAXA), 6-13-1 Ohsawa, Mitaka, Tokyo 181-0015; ⁴Institute of Space and Astronautical Science, JAXA, 3-1-1, Yoshinodai, Sagami-hara, Kanagawa 229-8510; Tel: +81-42-759-8056, Fax: +81-42-759-4251, E-mail: yokota.rikio@jaxa.jp)

て、310~370 °C、1~2M の圧力で、約 1 時間プレスすることで、フィルム状(80~120μm)の硬化 PI 樹脂を得た。

<結果・考察>

図2に、PI(PMDA/4,4'-ODA)フィルムおよびPI(PMDA/p-ODA)フィルムの動的粘弾性測定を行い、高温時における高分子鎖の分子運動性について比較検討を行った結果を示す。その結果、前者の貯蔵弾性率 E' は、300°C以上の高温領域においてもほとんど低下が観測されなかったが、一方、後者では、325°Cのガラス転移温度(T_g)を示すとともに、その高温側では、 E' は 10^7 Pa 程度まで大きく低下することが分かった。これらの結果は、前者では、平面・対称構造を有するフェニル基-ピロリットイミド-フェニル基のユニットにおける分子間での強固な凝集構造の形成に起因することが一般的に知られているが、一方、後者では、主鎖骨格に 4,4'-ODA の側鎖に1つ結合したフェニル基による主鎖の回転障害・非平面構造の形成と、ポリマー鎖中で非対称かつランダムな繰り返しユニット(head-to-head, head-to-head, tail-to-tail 構造)を形成することにより、高分子鎖間での凝集構造の形成を阻害し、分子鎖の運動性を著しく向上させた結果であると考えられる。これらの知見を基に作製された、PMDA/p-ODA 構造を基本骨格に有するイミドオリゴマーは、高い高温流動性と易成形性の発現が期待される。

表1に実際に作製した未硬化の(PMDA/4,4'-ODA/PEPA)および(PMDA/p-ODA/PEPA)イミドオリゴマー(4量体)と末端硬化樹脂の溶解性、熱的・機械的性質を示す。

表1. (PMDA/4,4'-ODA/PEPA)=(4/5/2)および(PMDA/p-ODA/PEPA)=(4/5/2)イミドオリゴマーと末端硬化樹脂の溶解性と熱的・機械的性質

ジアミン	イミドオリゴマー			末端硬化樹脂		
	溶解性 (NMP,%)	T_g (°C, DSC)	最低熔融粘度 (Pa.sec)	T_g (°C, DMA)	破断伸び(%)	
					Ave.	Max.
4,4'-ODA	不溶	不融	不融		成形性無し	
p-ODA	>33 (1日後ゲル化)	213	208	346	15.7	17.4

その結果、未硬化の(PMDA/4,4'-ODA/PEPA)イミドオリゴマーは、NNP 溶媒に対し不溶かつ不融であり、非常に低い成形性を有することが分かった。しかし、p-ODA を用いたイミドオリゴマーにおいては、NNP 溶媒に対し 33wt%以上の高い溶解性を有し、かつ 213°Cの T_g を示し、さらに熔融時の最低粘度は、343°Cにおいて 208Pa.sec と、非常に高い高温流動性を有することが分かった。これらは、イミドオリゴマー分子中の側鎖フェニル基の存在による溶媒和の向上、ならびに非対称かつランダムな繰り返しユニットの形成による凝集構造形成の阻害により、著しく成形性が向上した結果であると考えられる。

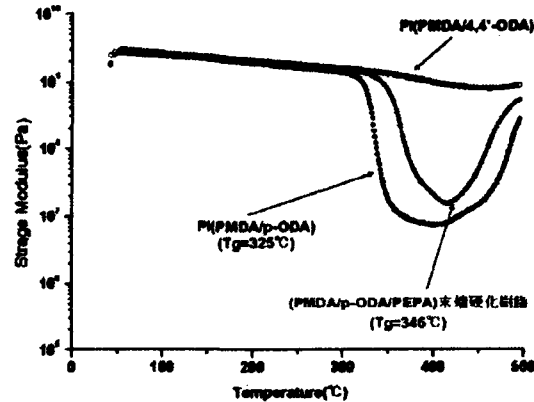


図2. PIフィルムと末端硬化樹脂のDMA曲線

また、このイミドオリゴマーの末端硬化樹脂の動的粘弾性測定の結果、非常に高い T_g (346°C)と、非常に高い破断伸びを示した。

以上の結果より、(PMDA/p-ODA)を基本骨格に有するイミドリゴマーは良高温流動性かつ易成形性を示し、また、それらの末端硬化樹脂は、高 T_g かつ高破断伸びを兼ね備える、これまでに報告例が無い樹脂であることが分かった。

しかしながら、イミドオリゴマーのNMP溶液は、調整直後には完全に溶解しているものの、室温放置1日後には一部ゲル化が見られ、溶解性(溶液安定性)が十分でないことが分かった。これらの結果は分子鎖中の繰り返し単位において、特にtail-to-tailユニット間で徐々に凝集構造を形成されやすくなっていることが原因であると考えられる。このような低い溶液保存安定性の問題点として、例えば、予め室温にて高濃度のイミドオリゴマー溶液中に強化繊維を含浸させてプリプレグを作製する際に、時間の経過と共に溶液がゲル化し、樹脂量、溶媒量を適切にコントロールすることが難しいことが挙げられる。そこで、上記の溶液保存安定性の問題を解決するために、立体的にかさ高いフルオレニル基を有するジアミンであるBAFLを共重合させることにより、さらにイミドオリゴマー分子中の規則性を乱し、かつイミドオリゴマー分子に対する溶媒和(溶解度)を向上させる検討を行った。作製した未硬化のイミドオリゴマーの溶解性および熱的性質を表2に示す。

表2. 未硬化イミドオリゴマー(PMDA/p-ODA:BAFL/PEPA)4量体の性質

p-ODA/BAFL mol 比	溶解性(wt-% in NMP)	最低溶融粘度(Pa.sec)
95/5	>33 ¹⁾	226
90/10	>33 ¹⁾	154
75/25	>33 ¹⁾	1323
50/50	>33	731
25/75	不溶	不融

1) 数ヶ月間、室温にて溶液状態で保存可能

その結果、BAFLを数%共重合した場合においても、イミドオリゴマーの溶解性は著しく向上し、数ヶ月間室温にて高濃度(>33wt%)溶液状態で保存可能であることがわかった。このことは、例えば、イミドオリゴマー4量体において、p-ODA/BAFLの共重合比が90/10である場合、理論上、全イミドオリゴマー分子の半分が、BAFLを1つ導入したイミドオリゴマーとなる。つまり、これまでのp-ODAを100%用いた場合において、イミドオリゴマーの溶解度は不十分であったものの、半数のイミドオリゴマー分子が、BAFLを1つ導入したイミドオリゴマーに置き換わることによって、凝集構造の形成が阻害され、長期間溶液状態で保存可能になったと考えられる。また、イミドオリゴマーの最低溶融粘度は、特に5-10%BAFLを共重合した場合において、低い溶融粘度を維持していることが分かった。

BAFLを75%以上高濃度共重合した場合においては、イミドオリゴマーのNMPに対する溶解性は非常に低く、溶融しないことも分かった。これらは、イミドオリゴマーの分子鎖中に占めるBAFLの割合が高くなった結果(理論上、一分子中に約4つのBAFLが存在)、これまでの非対称p-ODAによるランダムユニットの繰り返し構造が崩れ、分子鎖の剛直性の増加および複数のフルオレニ

ル基による分子間での凝集構造の形成が起こり、溶解度の低下と成形性の低下を引き起こしたと考えられる。

次に、これらのイミドリゴマーの末端硬化樹脂における熱的・力学的性質を表3に示す。

表3. 末端硬化樹脂(PMDA/p-ODA;BAFL/PEPA)の熱的・機械的性質

p-ODA/BAFL mol 比	T _g (°C, DMA)	破断伸び (%)	
		Ave.	Max.
95/5	350	11.7	15.2
90/10	356	11.3	13.2
75/25	369	7.4	8.2
50/50	n.d.	4.7	6.2
25/75	成形性なし		

その結果、イミドリゴマー中の BAFL の共重合割合が増加するにつれて、末端硬化樹脂の T_g の上昇が観測され、特に 50%以上の場合では、明確な T_g が観測されなかった。また、これらの破断伸びは、BAFL の増加とともに低下が観測されたが、特に、5-10%の共重合割合においては、高い T_g を示しつつも、10%以上の高破断伸びを示すことが分かった。これらは、p-ODA に含まれる柔軟なエーテル結合が減少すると共に、分子鎖中でピロメリットイミド環とパラ位で結合した BAFL の芳香環ユニットがフルオレニル基の4級炭素を介して、ジグザグ構造を形成することにより、分子鎖全体が棒状の剛直な構造を形成しているためであると考えられる。

以上の結果から、PMDA/4,4'-ODA ユニートを有する KAPTON 構造を基本骨格とした、(PMDA/p-ODA/PEPA)イミドリゴマー4量体に対し、BAFL を数%共重合させることにより、高い高温流動性と易成形性に加え長期間高濃度での溶液保存可能性を付与し、かつ末端硬化樹脂の高 T_g と高破断伸びを発現できる、これまでに報告例の無いイミドリゴマーを作製することが出来た。

[まとめ]

今回、酸無水物に PMDA を、ジアミン側に非対称構造を有する p-ODA を用いた PI フィルムを作製し、得られた膜物性・粘弾性挙動の知見をもとに、新規熱硬化型ピロメリットイミドリゴマー(4量体)を作製した。この PMDA/4,4'-ODA ユニートを有する KAPTON 構造を基本骨格としたイミドリゴマーは、高い高温流動性と易成形性を示し、かつその末端硬化樹脂は高 T_g と高破断伸び有ることが分かった。また、このイミドリゴマーに対し、立体的にかさ高いジアミンである BAFL を数%共重合することで、熱的・機械的性質を維持しながら、長期溶液安定性(高溶解性)を付与させることに成功した。

[参考文献]

- 1) R. Yokota. et al. High Performance Polymers, 2001, 13, S61-72.
- 2) 宮内、石田、小笠原、横田 高分子討論会予稿集, 2008, P2004.
- 3) 小笠原、石田、横田 日本航空宇宙学会誌, 54(2006)、161-167