

# モデル化合物およびイミドオリゴマー(IO)を用いた 末端基 Phenylethynyl trimellitic anhydride(PETA)の反応性の検討

(日大院理工) ○續石 光、澤口孝志、(株式会社カネカ) 宮内雅彦  
(宇宙機構航空本部) 石田雄一、横田力男

**【要旨】** これまで4-phenylethynylphthalic anhydride(PEPA)末端を有する IO (PEPA-IO)の成形条件(370°C)の緩和を目的に、末端剤 PETA を用いた IO (PETA-IO)の検討を進めてきた。PETA-IO の初期検討では、オリゴマー中に大量の副反応物が確認され、硬化樹脂の熱的性質を低下させる要因となることが示された。そこで PETA の反応性を検討するために、2-phenyl-4,4'-diaminodiphenyl ether (p-ODA)を PETA で封止したモデル化合物を合成し、イミド化過程において副反応物が生成しない条件を種々検討した。特に、大過剰(4 倍量)の PETA を用いたアミド酸(溶液濃度 10 wt.%)を化学イミド化(0°C/2h)した結果、モデル化合物中の副反応物を大幅に抑制できることが明らかとなり、新たな化学イミド化条件を確立することができた。次いで、新たなイミド化条件に基づいて PETA-IO の合成検討を行った。予めアミン末端を有するイミド中間体を作製後、PETA を付加する合成方法(二段階イミド化法)では、目的とする本来のフェニルエチニルカルボニル基を有する PETA-IO を得ることができ、PEPA-IO 樹脂と詳細な熱的性質の比較検討を行った。

**【緒言】** 我々は、航空宇宙機における高温金属部材の代替による軽量化を目指した高耐熱性(Tg>300°C)炭素繊維複合材料用マトリックス樹脂として非対称熱硬化性 IO の研究を進めてきた<sup>1)</sup>。特に、イミド樹脂の主鎖骨格に非対称・非平面構造のジアミン(p-ODA)を適用し、末端基 PEPA で封止したピロメリット酸(PMDA)型熱硬化性 IO

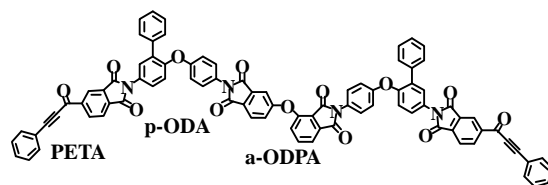


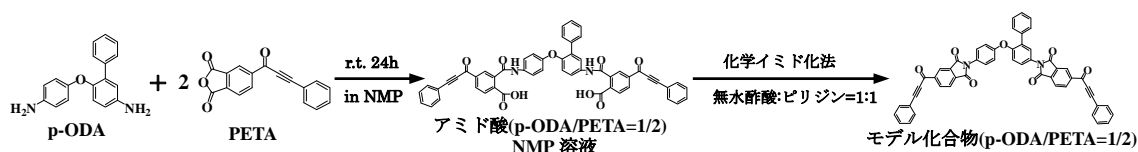
Figure 1. Chemical structure of PETA terminated IO (a-ODPA/p-ODA/PETA) n=1

(TriA-X)<sup>2)</sup>は、優れた熔融流動性(最低熔融粘度: $|\eta|_{\min} < 2000$ )を有し、熱硬化後は高耐熱性(Tg>350°C)と高靱性( $\epsilon_b > 15\%$ )を発現させることができ、成形性と高耐熱性が両立可能であることを見出した。しかし、PEPA-IO は、CFRP 成形時に 300°C 以上の加熱硬化を要する。これまでに CFRP 成形条件の緩和を目的に、末端基 PEPA より低温で硬化成形が期待される PETA<sup>3)</sup>を用いた非対称熱硬化性 IO の合成を行い、その熱的物性と硬化特性について PEPA 末端 IO との比較検討をした。まず、初期検討として非対称酸二無水物 2,3,3',4'-oxydiphthalic dianhydride (a-ODPA)と p-ODA を主鎖に持つ PETA-IO (Figure 1)の合成を行った。イミド化は、アミド酸溶液を(a-ODPA/p-ODA/PEPA=1/2/2)を溶液熱イミド化法(150°C, 200°C)、およびアミド基に対して 1.2 倍当量の閉環剤(無水酢酸/ピリジン)を用いた化学イミド化法(室温)にて行った。前者は末端由来の C≡C 結合が消失し、高温度でのイミド化は難しいことが示された。後者は C≡C 結合は安定に存在し、イミド化が十分に進行するものの、副反応物を多く含む結果、即ち一様な硬化の進行が難しいことが示された<sup>4)</sup>。そこで本研究では、(検討 1.)p-ODA を末端基 PETA で封止したモデル化合物を合成し、合成方法による PETA 末端モデル化合物の分子量特性、熱的特性についての検討を行った。次いで、(検討 2.)モデル化合物検討で明らかとなった新たな合成条件に基づいて PETA 末端 IO を合成し、その熱的特性について、初期 PETA-IO および PEPA-IO との比較検討を行った。

## 1. モデル化合物を用いた末端基 PETA の反応性の検討

**【実験】** モデル化合物の合成ルートを Scheme 1 に示す。p-ODA を NMP へ完全溶解させ

その後 PETA を加え、室温で攪拌しアミド酸溶液を得た。イミド化は、化学イミド化法にて行い、閉環剤は無水酢酸とピリジン(=1:1)の混合溶液を用いた。イミド化反応後溶液は、再沈殿・メタノール洗浄し粉末化させた。



Scheme 1 Synthesis of model compound (p-ODA/PETA=1/2)

一連のモデル化合物化学イミド化過程において副反応物の生成を抑制するために、より温和な条件に設定して合成を行った。反応条件の主な変更点は、PETA の仕込み割合、アミド酸溶液濃度、閉環剤の添加割合、反応温度および時間であり、これらの条件を適用しモデル化合物を作製した。検討した反応条件の詳細を Table 1 に示す。

Table 1 Conditions of model compound reaction

p-ODA:PETA モノマー仕込比	反応条件	アミド酸溶 濃度(wt.%)	閉環剤 割合	反応温度/時間 (°C/min)
1:2 仕込(PETA 当量)	①初期 PETA-IO と同条件	30	1.2 倍	室温/60
1:2.25 仕込 (PETA 小過剰)	②0°C での反応	30	2 倍	0/60
	③0°C, 希釈溶液中での反応	10	5 倍	0/120
1:4 仕込 (PETA 大過剰)	④0°C での反応	30	5 倍	0/120
	⑤0°C, 希釈溶液中での反応	10	5 倍	0/120

【結果と考察】初期 PETA-IO と同条件で得た生成物の分子量分布(Fig. 2)では、モデル化合物と思われるピーク(Mw=1095)以外に、高分子量副反応物(Mw=2000~5000)の副生が確認された。当量(2 倍)および小過剰(2.25 倍)の PETA を用いた生成物の DSC 測定では、いずれも PETA 単独の発熱ピーク温度よりも低い値を示した(Fig. 3)。この原因として、未反応アミン(p-ODA)によるフェニルエチニルカルボニル基の変性が考えられる。また、GPC の結果から、PETA を小過剰用いた条件③では、高分子量副反応物を抑制できることが示された(Fig. 2)。

この結果を受け、未反応アミンの影響を抑えるために大過剰(4 倍)の PETA を用いた検討からは、低分子量成分(Mw=759)が増加したものの高分子量副反応物を大幅に抑制できることがわかった(Fig. 2)。DSC 結果(Fig. 3)から、発熱ピークは 329°C に検出され、PETA 単独と同等の値を示した。大過剰の PETA を用いた検討により、化学イミド化時における未反応アミンの影響を緩和し、高純度にフェニルエチニルカルボニル基を有するモデル化合物を作製できることがわかった。モデル粉末を加熱プレス成形した硬化物の熱安定性を Fig. 4 に示す。大量の副反応物を含む粉末、および PETA

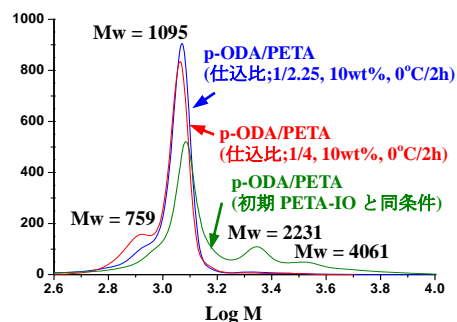


Figure 2 GPC curves of model compounds

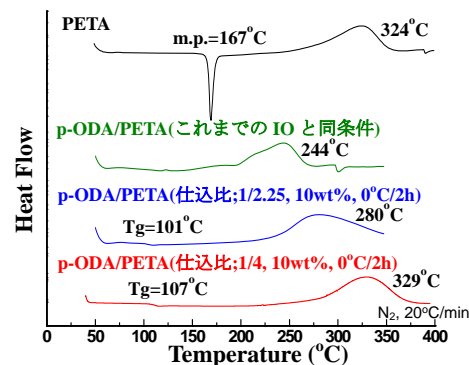


Figure 3 DSC curves of PETA and model compounds

末端が変性した粉末の場合、初期 PETA-IO 同様に 250°C~300°C 付近にて重量減少が観測された。一方、本来の PETA 末端を有するモデル化合物は、300°C 付近の重量減少を抑えることが示された。これは、高濃度に PETA 末端が残存することで、主として PETA に起因した架橋反応の進行が考えられる。以上のモデル化合物の検討により、PETA を用いた新たな化学イミド化条件を確立することができた。

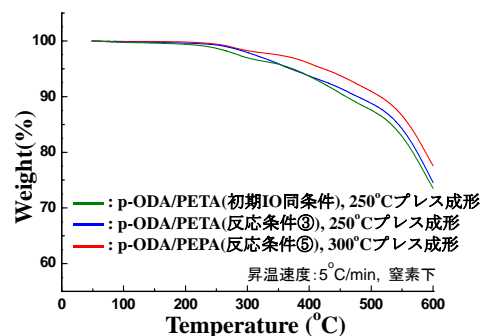


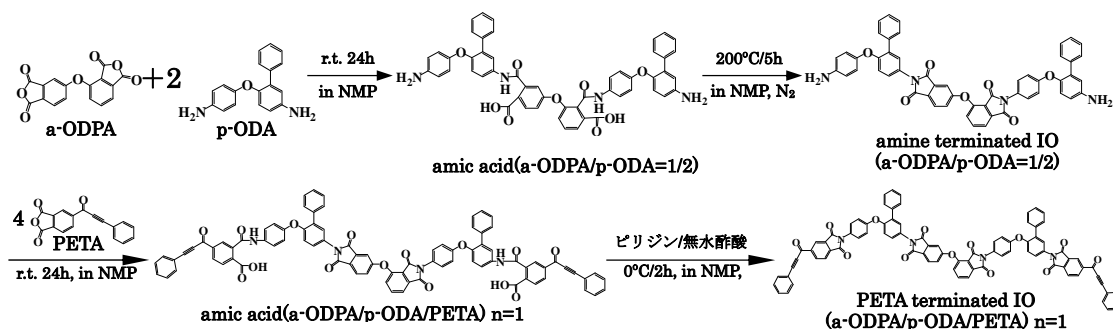
Figure 4 TGA curves of cured model compounds

## 2. 新たな合成条件に基づいた PETA-IO(a-ODPA/p-ODA/PETA)n=1 の合成検討

**[実験] 2-1. 一段階化学イミド化法による PETA-IO(a-ODPA/p-ODA/PETA)n=1 の合成**  
p-ODA を NMP へ溶解させた後、a-ODPA を添加・攪拌(室温)し完全溶解させ、アミド酸溶液(a-ODPA/p-ODA=1/2)とした。項 1.のモデル合成法に従い、4 倍量の PETA を加え一夜攪拌(室温)し、PETA 末端アミド酸溶液(30 wt.%)を調製した。イミド化は、希釈(10 wt.%)後、化学イミド化法(0°C/2h)にて行った。閉環剤は、アミド基に対し 5 倍等量の混合溶液(無水酢酸:ピリジン=1:1)を用いた。反応後の溶液はメタノールに投入し粉末化させた。

### 2-2. 二段階イミド化法による PETA-IO n=1 の合成

合成ルートを Scheme 2 に示す。窒素雰囲気下で p-ODA の NMP 溶液に a-ODPA を加え完全溶解させ、続けて 200°C で 5 時間加熱することで、主骨格をイミド化したアミン末端オリゴマー溶液(30 wt.%)を得た。室温まで戻した溶液に 4 倍量の PETA を加え一夜攪拌した後、希釈(10 wt.%)し末端アミド基に対し 5 倍等量の閉環剤を用いて化学イミド化(0°C/2h)させた。反応後溶液は、メタノールに投入し粉末化した。



Scheme 2 Synthesis of PETA-IO by two-step imidization

**[結果と考察]** 一段階化学イミド化法で得た粉末のイミド化の進行と末端 C≡C 結合の有無は、IR 測定により確認した。しかし DSC 結果(Fig. 5)では、初期 PETA-IO 検討と同様に PETA 単独の発熱ピーク温度よりも低い値(261°C)となった。これは、アミド酸の逆反応で生成したアミン(p-ODA)が化学イミド化時に PETA 末端を変性させたためであると推定した。一方、アミド酸の逆反応を抑えるために予めアミン末端を有するイミド中間体を作製後、PETA を付加する二段階イミド化法では、溶液熱イミド化反応後

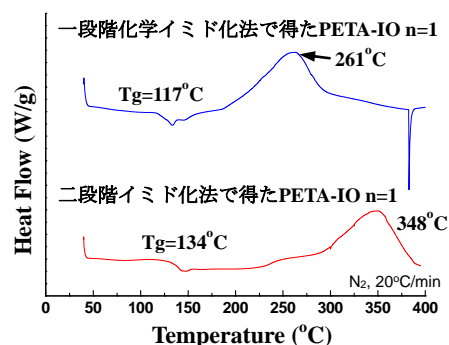


Figure 5 DSC curves of IO powders

の IR 測定 (Fig. 6) において、アミノ基( $3370\text{ cm}^{-1}$ )とイミドカルボニル基( $1720\text{ cm}^{-1}$ ,  $1778\text{ cm}^{-1}$ ) の吸収が観測され、アミン末端イミドオリゴマーの生成が確認された。次いで PETA を添加し化学イミド化した粉末では、 $\text{C}\equiv\text{C}$  結合( $2200\text{ cm}^{-1}$ )とイミドカルボニル基の吸収が観測され、PETA-IO の生成を確認した (Fig. 6)。二段階イミド化法で得た PETA-IO の DSC 結果 (Fig. 5) では、硬化発熱ピークが  $348^\circ\text{C}$  に示された。また、未硬化 IO の  $T_g$  は PEPA-IO ( $n=1$ )の  $T_g$  ( $=132^\circ\text{C}$ )と同等の値を示し、目的とする健全なフェニルエチニルカルボニル基を有する PETA-IO ( $n=1$ )を得ることができた。新たな PETA-IO 粉末を加熱プレス成形( $300^\circ\text{C}$ )した結果、優れた熔融流動性を示したが、樹脂は脆く、NMP へ溶解したことから、末端架橋が不十分であることが示唆された。そこで、この樹脂を  $350^\circ\text{C}$  で 30 分真空中でポストキュアしたところ、樹脂の靱性が向上し、NMP へ不溶となった。このことから、末端架橋の完結を確認した。ポストキュアした硬化樹脂の熱的性質 (Fig. 7 ②')は、初期の硬化樹脂よりも耐熱性( $T_g=253^\circ\text{C}$ )と熱安定性 ( $T_{d5}=450^\circ\text{C}$ )が大幅に向上することがわかった。

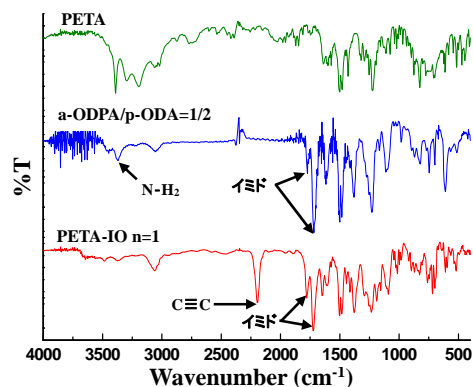


Figure 6 IR spectra of PETA and products

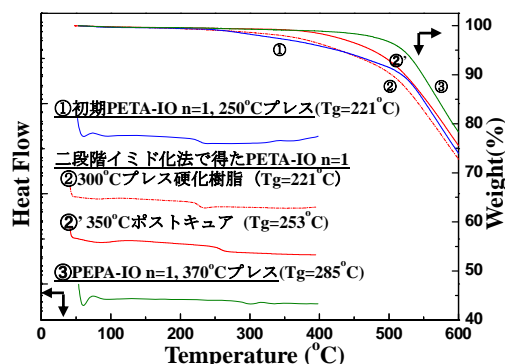


Figure 7 DSC and TGA curves of cured resins

これは、主として末端基 PETA に起因した架橋反応が進行したためであると考えられる。以上の検討結果より、PETA-IO は、これまでの PEPA の成形条件( $370^\circ\text{C}$ )を緩和し、硬化樹脂の作製が可能であることが明らかとなった。しかし、耐熱性と熱安定性に関しては、PEPA-IO( $n=1$ )硬化樹脂( $T_g=285^\circ\text{C}$ ,  $T_{d5}=511^\circ\text{C}$ )に比べて不十分であることが分かった。これは、フェニルエチニルカルボニル基の複雑な硬化反応が原因であると考えられる。

**[まとめ]** 本研究では、末端剤 PETA を使用した最適な化学イミド化条件を確立するために、モデル化合物(p-ODA/PETA)の検討を行った。特に、大過剰(4 倍量)の PETA を用いたアミド酸(10 wt.%)の化学イミド化法( $0^\circ\text{C}/2\text{h}$ )では、高純度のフェニルエチニルカルボニル基を有するモデル化合物となることがわかった。このことから、PETA を使用した新たな化学イミド化条件を確立することができた。次いで、この条件に基づいて PETA-IO の合成検討を行った。特に、アミド酸逆反応によるアミンの生成を抑えるために行った二段階イミド化法では、本来のフェニルエチニルカルボニル基を有する PETA-IO( $n=1$ )を作製することができ、耐熱性・熱安定性は PEPA-IO( $n=1$ )に比べ不十分であるものの、本研究の目的である成形条件の緩和に有効な IO となることがわかった。

**[参考文献]**

- 1) R. Yokota, et al.: *High Perform. Polym.*, **13**, 61 (2000).
- 2) M. Miyauchi, et al.: *Polym. J.*, **43**, 959 (2012).
- 3) H. Kimura, et al.: *eXPRESS Polymer Letters.*, **7** (2), 161 (2013).
- 4) H. Tsudukiishi, et al.: *Polymer Preprints, Japan.*, **62** (2), 3706 (2013).

**[謝辞]** 本研究に貴重なご意見を頂いた陳春海先生(吉林大学)にお礼申し上げます。