

# PMR 法を用いた TriA-X ポリイミド樹脂の熱的力学的特性-2 — 溶液熱イミド化法との比較 —

黒田祥平, 青柳隆夫<sup>1</sup>・古田武史<sup>2</sup>・宮内雅彦<sup>3</sup>・石田雄一<sup>4</sup>・横田力男<sup>2,4</sup>

<sup>1</sup> 日本大学大学院理工学研究科 <sup>2</sup> 株式会社カネカ 先端材料開発研究所

<sup>3</sup> KANEKA US Material Research Center, Kaneka Americas Holding, Inc.

<sup>4</sup> 宇宙航空研究開発機構 航空技術部門

## 要旨

本報告では、熱硬化性ポリイミド TriA-X の合成法として溶液熱イミド化法と PMR 法を用いて、剛直なジアミンである 9,9-bis(4-aminophenyl)fluorene(BAFL)を 10%共重合した重合度の異なる TriA-X(n=4,6,7,8)を作製し、イミドオリゴマーと硬化樹脂の熱的・機械的物性を比較検討した。

## 1.緒言

我々は現在、NASA で開発された熱硬化性ポリイミド PMR-15 の成形法<sup>1)</sup>(PMR 法)を TriA-X<sup>2)</sup>に適用し、高品質な複合材料の作製を目指している。本法の特徴は、①モノマーを低沸点溶媒に溶解させた溶液を用いてプリプレグを作製し、②複合材料成形時にイミド化・末端硬化までをその場で行うことで、高品質な成形品が得られる点である。これまでの検討において、従来の NMP 中での溶液熱イミド化では、溶液の安定性が低く作製に手間のかかる設定重合度が大きい(n=7 以上)イミドオリゴマー(IO)でも、本 PMR 法を用いることにより容易に IO の作製が可能であることを見出した<sup>3)</sup>(Table 1)。本報告では、優れた成形性や硬化樹脂の高い T<sub>g</sub> と大気中の熱安定性を同時に発現させるために、剛直で嵩高い 9,9-bis(4-

aminophenyl)fluorene (BAFL)を 10mol% 共重合した TriA-X の n=4,6,7,8 量体の IO 合成を試み、PMR 法と NMP 法で得られる樹脂の物性を比較検討した。

Table 1. Effect of degree of polymerization on thermal and mechanical property of IOs and cured resin

Degree of polymerization (n, IO)	Synthetic Method of IOs	$[\eta]_{\text{min}}^*$ of IOs (Pa·sec)	Cured resins <sup>a)</sup>					T <sub>ds</sub> Air flow (°C)
			T <sub>g</sub> (°C)		E (GPa)	$\sigma_b$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%) <sub>ave</sub>	
			DSC	DMA				
4	PMR	118	349	341	2.8	128	13.4	523
7	PMR	630	338	334	2.8	127	19.0	529
10	PMR	2373	336	334	3.0	136	24.5	530

a) E: Modulus,  $\sigma$ : Tensile strength,  $\epsilon$ : Elongation at break

## 2.実験方法

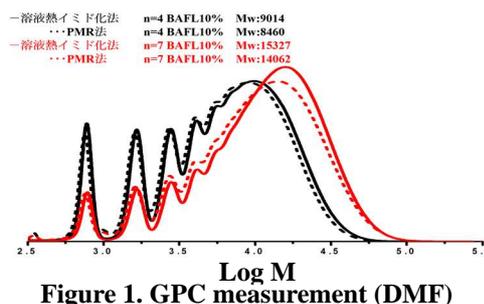
①**PMR 法**: PMDA diester: (p-ODA+BAFL):PEPA monoester = n:n+1:2(n=設定重合度)でモノマーを反応容器に添加後、アルコールを加え、モノマーが完全均一溶解した PMR 溶液を作製した。得られた PMR 溶液をシャーレに移し、エアオープンにて 250°C/60min で加熱を行い、発泡体状の IO を粉砕し粉末を得た。

②**溶液熱イミド化法**: ①と同様の仕込み重合度(PMDA: (p-ODA+BAFL):PEPA = n:n+1:2)でモノマーを反応容器に添加後 NMP を加え、35wt% のアミド酸溶液を作製した。次に 200°C/5h 攪拌を行い、ポリイミド溶液を作製した。その後希釈し、純水にて再沈殿を行いメタノール洗浄後、200°C/2h/真空乾燥させることで IO 粉末を得た。

③**硬化樹脂作製**: ①, ②の IO を卓上ホットプレスにて 310~340°C で溶融させ、370~385°C/1h で硬化を行い、平滑かつ均一な膜厚のフィルムを得た。

## 3.結果・考察

まず PMR 法と溶液熱イミド化を用いた IO を作製し、GPC 測定を行った(Figure1)。この結果から仕込み重合度 n=4 の IO では、作製方法による分子量(M<sub>w</sub>)の差は約 600 であり、微分分子量分布はほとんど一致しており、差は見られなかった。しかしながら、仕込み重合度が n=7



において PMR 法は  $M_w=14062$ 、溶液熱イミド化法では 15327 と約 1300 の差が見られた。この結果を Table2 に示す。実際に熔融粘度を測定した結果、どの組成のイミドオリゴマーにおいても前者が低く、フィルム成形をした結果、溶液熱イミド化法で作製したフィルムに比べ PMR 法では成形時の型枠一杯に樹脂が広がり、熔融流動性が良好な事が確認できた。

PMR 法で作製した硬化樹脂の  $T_g$  は、 $n=4$  の DMA 測定結果では  $356^\circ\text{C}$ 、 $n=7$  では  $355^\circ\text{C}$  を示し、BAFL を共重合していない樹脂 (Table 1) と比較すると、成形性を大きく損なうことなく、約  $15\sim 20^\circ\text{C}$   $T_g$  が向上することが分かった。また、BAFL を 10% 共重合しても 10% 以上の高い破断伸びを示すことも分かった。

PMR 法と NMP 法で比較を行った結果、PMR 法の  $T_g$  は NMP 法に比べ低く、かつ  $E'$  の低下幅が大きい事から硬化物の柔軟性を示唆するが、破断伸びの結果には反映されておらず PMR 法の伸びが低いことが分かった (Figure 2)。

また、大気中の耐熱性 ( $T_{d5}$ ) は、仕込み重合度 ( $n$ ) の増加に伴い高温側にシフトし、更に BAFL を共重合した効果により、高い耐酸化性を示すことが分かった (Figure 3)

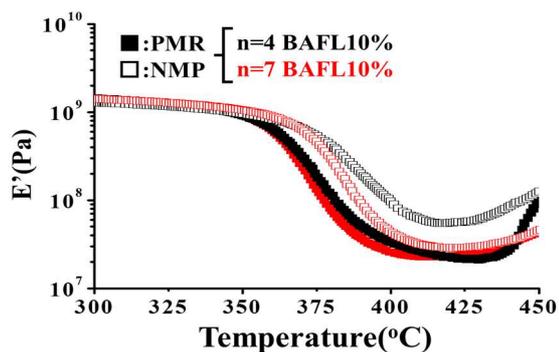


Figure 2. DMA curves (Ramp rate:  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ )

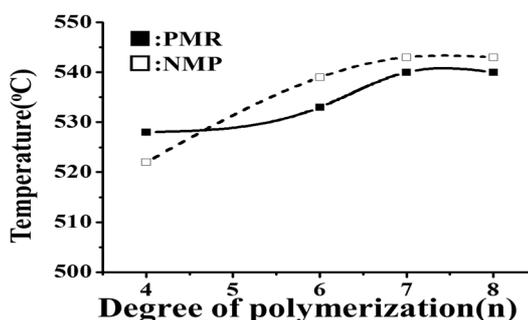


Figure 3. TGA data ( $T_{d5}$ ) of cured resin (Ramp rate:  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , Air flow)

Table 2. Properties of imide oligomers and cured resins copolymerized with 10% BAFL

Degree of polymerization (n, IO)	Synthetic Method of IOs <sup>a)</sup>	$M_w$	$M_w/M_n$	$ \eta^* _{\text{min}}$ of IOs (Pa·sec)	IOs $T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )	Cured resins <sup>b)</sup>					$T_{d5}$ Air Flow ( $^\circ\text{C}$ )
						$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )		E (GPa)	$\sigma_b$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%) <sub>ave</sub>	
						DSC	DMA				
4	NMP	9014	2.46	174	232	371	367	2.9	128	11.3	523
4	PMR	8460	2.49	154	225	365	356	3.0	121	9.6	528
6	NMP	13573	2.48	3109	251	369	369	2.9	128	12.2	539
6	PMR	11921	2.82	667	245	360	352	3.0	122	10.1	533
7	NMP	15327	2.54	7400	258	369	368	3.0	126	15.0	543
7	PMR	14062	2.89	2922	251	367	355	3.0	126	12.1	540
8	NMP	18093	2.52	16012	265	360	367	2.8	129	14.4	543
8	PMR	16472	3.32	13734	257	361	355	3.0	128	13.1	540

a) Method NMP: Solution imidization in NMP at  $200^\circ\text{C}/5\text{h}$  and reprecipitation in  $\text{H}_2\text{O}$ . b) E: Modulus,  $\sigma_b$ : Tensile strength,  $\epsilon_b$ : Elongation at break.

#### <参考文献>

- 1) Serafini, T. T., *Journal of Applied Polymer Science* **1972**, *16*, 905.
- 2) Miyauchi, M. et al., *Polym. J.*, **2012**, *44*, 959.
- 3) Kuroda, S. et al., *Polym. Prepr. Jpn.*, **2016**, *65*(1), 3Pd076.