

高空隙率・高耐熱性、剛直高分子架橋体フィルムの 新規作製法の開発と物性評価

中山遼太郎¹・尾西志央²・内田哲也¹

¹ 岡山大学大学院自然科学研究科

² 岡山大学工学部化学生命系学科

要旨

ポリリン酸を用いた一段階重合では成形困難であった PBO 三次元架橋体に対し、前駆体を経由する二段階重合法を開発することで、フィルムへの成形性を向上させた。重合時のモノマー仕込み比を変えて作製したフィルムの空隙率・物性の評価を行った。

1. 緒言

Poly(p-phenylene benzobisoxazole) (PBO) は、分子鎖が全く屈曲できない直線状の剛直高分子であり(図 1)、PBO 繊維は有機系最高レベルの高強度、高弾性率、高耐熱性を合わせもつ¹⁾。PBO の重合において架橋点となるモノマーを加えて重合を行うと、分子鎖に枝分かれや架橋点が入り込み、分岐点間を直線状の剛直な PBO 成分で繋いだ PBO 三次元架橋体(図 2)が得られる²⁾。このため剛直な PBO セグメント同士が凝集することはできず、その間にナノメートルスケールの空隙を生じる。また未反応末端基(COOH 基等)が残存することも予想される。そのため軽量の耐熱性材料の他、複合体、分離膜などの高機能材料としての利用が期待される。この空隙は、架橋点間の直線部分と架橋点を構成するモノマーの仕込み比により制御できると考えられる。しかし、架橋構造の導入により融解も熔融もできないだけでなく、PBO そのものが高度の耐熱性をもつ芳香族高分子であり、熱分解開始温度よりも下に融点がなく、有機溶媒に溶解しないことから、その成形は極めて困難である。本研究では直線状の PBO の成形性を向上させた二段階重合法³⁾を参考にし、PBO 三次元架橋体の前駆体(TBS-PrePBO 架橋体)を経由した新規重合法(図 3)を検討した。また、作製した PBO 三次元架橋体フィルムの物性評価を行った。

2. 結果と考察

4,6-Di(tert-butyl dimethylsilylamino)-1,3-di(tert-butyl dimethylsilyloxy)benzene(TBS-DAR)、terephthaloyl chloride(TPC)、1,3,5-benzenetricarbonyl trichloride(TMC)を所定の比において chloroform を溶媒として重合を行い、TBS-PrePBO 架橋体ゲルを得た。ゲルから chloroform を揮発させることで、TBS-PrePBO 架橋体フィルムを作製した。その後、450℃の熱処理を行うことで環化反応を進行させ、薄く均一な PBO 三次元架橋体フィルムの作製に成功した(図 4)。IR スペクトル測定から、TBS-PrePBO 架橋体にはアミド結合に由来するピークと保護基として導入した tert-butyl dimethyl のピークが確認

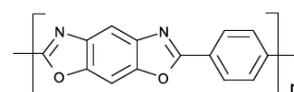


図 1 PBO の化学構造

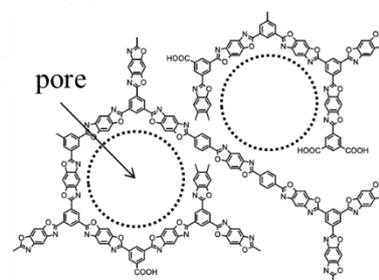
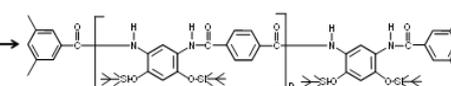
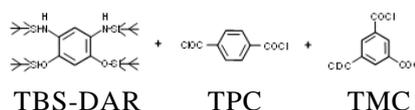
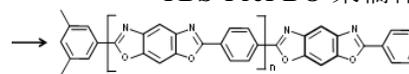


図 2 PBO 三次元架橋体のモデル図



TBS-PrePBO 架橋体



PBO 三次元架橋体

図 3 PBO 三次元架橋体の
新規重合法

できた。熱処理後の IR スペクトル測定では、アミド結合及び保護基のピークが消失し、オキサゾール環および C=N 由来のピークが見られたことから、前駆体を経由して PBO 三次元架橋体フィルムを作製できたと確認した。PBO 三次元架橋体の見かけ密度は TPC/TMC の仕込み比に関連しており、TPC/TMC の組成が 9/1~6/4 のものでは TPC 成分が多くなるほど、見かけ密度が減少し、空隙率が上昇した(図 5)。これは、TPC 成分が多いほど分岐点間が長くなるため、分子鎖間の距離が長くなったためであると考えられる。走査型電子顕微鏡によるフィルム表面、破断面の観察を行ったが、ミクロンオーダー、サブミクロンオーダーの空隙はほとんど観察されなかったことから、このフィルム中にはナノメートルスケールの空隙が数多く存在することが示唆された。PBO 三次元架橋体フィルムの熱重量分析の結果、10%重量減少時の温度は何れの仕込み比で作製したフィルムでも 600°C以上の高い耐熱性を示した。熱拡散率測定に関しては、TPC/TMC = 7/3 で作製したフィルムの測定を行ったが、面内方向、厚さ方向ともに低い熱拡散率を示した(表 1)。面内方向の熱拡散率が高くなっているのは、キャスト法で製膜する際、分子鎖が面内方向に配向したためと考えられる。

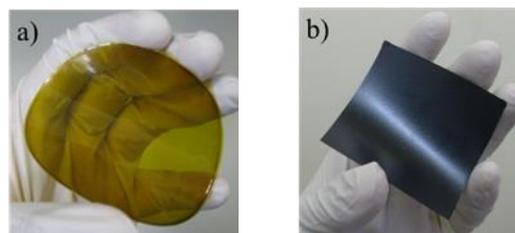


図 4 (a)TBS-PrePBO 架橋体フィルム
(b) PBO 三次元架橋体フィルム

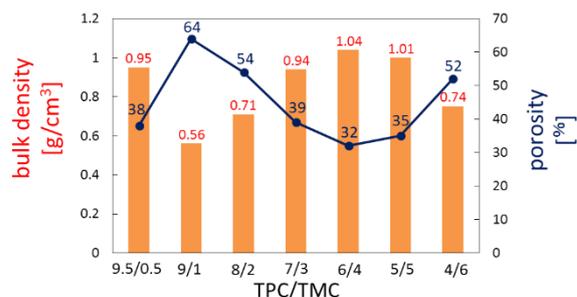


図 5 TPC/TMC の組成と見かけ密度及び空隙率の関係

表 1 熱拡散率測定結果

PBO 三次元架橋体フィルム(TPC/TMC = 7/3)	熱拡散率($\times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$)
面内方向	1.08 \pm 0.05
厚さ方向	0.19 \pm 0.01

TPC/TMC = 7/3、8/2、9/1 で作製したフィルムの引張弾性率はそれぞれ 820、440、330MPa となり TMC の仕込み比が多いほど、増加する傾向をしめした。これは、TMC が多いほど分岐点間の長さが短くなり、単位体積中の分子鎖が多くなったためと考えられる。また、TPC/TMC = 7/3、8/2、9/1 で作製したフィルムの動的粘弾性試験を行ったが、少なくとも 450°Cまでは弾性率がほとんど低下しないことが分かった。

3. 結言

- ・新規作成法により、確実に均一なフィルムを作製する方法を確立した。
- ・PBO 三次元架橋体は、軽量・高空隙率であり、重合時の TPC/TMC の組成比を変えることで、見かけ密度、空隙率を制御でき、弾性率に影響が出る。
- ・PBO 三次元架橋体フィルムは、耐熱性(TGA、動的粘弾性測定)に優れ、低熱拡散率を示す。

参考文献

- 1) T.E.Helminiak, J.F.O'Brien, W.W.Adams, Polymer, 29, 1354 (1988)
- 2) T.Uchida, K.Shimamura, K.Kimura, Sen-I Gakkaishi, 59 (6), 207 (2003)
- 3) T. Fukumaru, F. Tsuyohiko, K. Fujigaya, N.Nakashima, Macromolecules, 45, 4247-4253(2012)