

新規なポリイミドフォームの合成と物性

(株)イノアック技術研究所

王国平*・賀飛峰・田口徹・比田井隆雄

要旨

アニリンとホルムアルデヒドから得られる縮合物と芳香族酸二無水物により新規なポリイミドを合成し、これを用いて発泡倍率の大きなポリイミド発泡体を得られた。ホモポリマーでも共重合と同様にポリイミドの耐熱性及び機械性能を低下させることなく、高倍率発泡ができることが分かった。

緒言

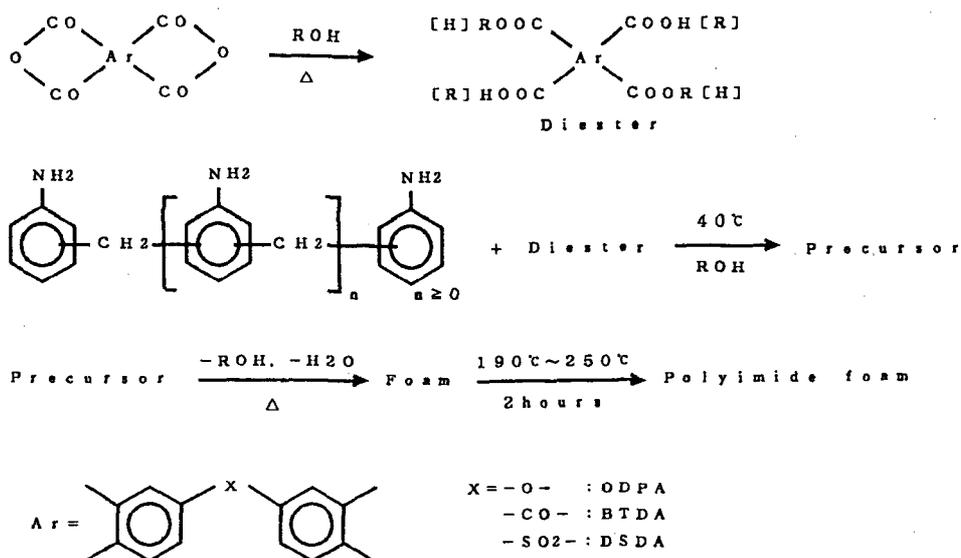
ポリイミドフォームは優れた耐熱性、難燃性、軽量性を有するため、高温、超低温断熱材、吸音材として広い用途に展開されており、その合成と成形方法について数多くの研究が行われている^{1)~4)}。芳香族ポリイミドの剛直性の改善、即ち発泡倍率、加工性の向上のため、二種類のジアミンによる共重合、特にその一つに脂肪族ジアミンを導入することがよく知られている。しかし、この共重合のポリイミドは一般的に耐熱性と機械的特性が低下する弱点がある。しかも、そのジアミンは、比較的高価で、経済的にも問題がある。本研究は、アニリンとホルムアルデヒドの縮合物をモノマーとし、芳香族酸二無水物と重合させ、ポリイミドの耐熱性及び機械的特性を損なわず、高発泡倍率の軟質ポリイミドフォームを得ることを試みた。その結果、発泡剤としてのエステル化剤の種類を変えることにより閉環反応開始温度の調節が可能となり、発泡時のプレポリマーの熔融粘度も調製できるため、発泡倍率を適度に調製できることを見いだした。発泡反応、硬化反応についてはFT-IR、DSC、TGA等の測定により検討された。また、得られたポリイミドフォームの機械的、熱的性質等を明らかにするために物性の測定を行った。

実験

4,4'-オキシ-ビス-イソフタル酸二無水物 (ODPA) 155.1g (0.5mol) と無水メタノール300mlとの懸濁液を65℃に加熱し、溶液が透明になるまで還流して溶解させた後、1当量のアミン基を含む縮合物 (100.3g) を加えた。この混合物を40℃で加熱し、透明な溶液にして、界面活性剤「SH-193」3gを添加して均一な溶液とした。次に、ロータリエバポレータを用い過剰なメタノールを除去して、40℃で24時間真空乾燥した。得られた粉末は発泡体の前駆体である。酸二無水物はBTDAあるいはDSDAを用いた場合には、それぞれ161.1g、179.3gを使用した。エステル化剤としての溶媒には無水エタノール、イソプロピルアルコールも用いたが、ほぼ無水メタノールと同じ条件でプレポリマーが合成された。

合成された前駆体120gを入れた容器を、マイクロウェーブオーブンに入れて所定の温度で熔融した後、1KW~2KWのマイクロ波を照射させて、閉環反応で生じる水と

アルコールを気化させつつ、熔融状態の前駆体を発泡させた。更に、これらの発泡体は190℃から250℃まで段階的に熱処理し、弾力性のある淡黄色の軟質ポリイミドフォームとさせた。



Scheme 1

結果と考察

1. 前駆体の性質と発泡体の合成

Table 1 Dependence of the properties of precursor on dianhydrides and esterization agents

Precursor code	Dianhydride	Esterization agent	Ti* (°C)	Density of foam (g/l)
1.	ODPA	CH ₃ OH	118	9.0
2.	ODPA	CH ₃ CH ₂ OH	128	Extravagent foam
3.	ODPA	CH ₃ CH(OH)CH ₃	132	Extravagent foam
4.	DSDA	CH ₃ OH	118	15
5.	DSDA	CH ₃ CH ₂ OH	128	10
6.	DSDA	CH ₃ CH(OH)CH ₃	132	Extravagent foam
7.	BTDA	CH ₃ OH	118	No foaming
8.	BTDA	CH ₃ CH ₂ OH	128	20
9.	BTDA	CH ₃ CH(OH)CH ₃	132	10

Ti: Initiate temperature of cyclization reaction

ポリイミド前駆体の合成はScheme 1に示すように行った。前駆体の配合とその閉環反応開始温度の関係をTable 1にまとめた。この温度がエステル化剤の種類に強く依存していること、即ちメタノールをエステル化剤とした場合は118℃で、エタノールは128℃で、イソプロピルアルコールでは132℃であることが分かった。しかし、酸二無水物の種類によって前駆体の熔融温度と閉環反応温度での熔融粘度

がそれぞれ異なる。従って、酸二無水物とエステル化剤の組合せによりいろいろな発泡率のものを得ることができた。これらの結果、酸二無水物ジエステル化合物から合成されたポリイミドの前駆体の発泡成形性は、ODPA系 > DSDA系 > BTDA系の順になることが明らかにされた。本研究にジアミンとして用いられたアニリンとホルムアルデヒドの縮合物には、アミン基に対して、ベンゼン環を連結した

メチレン基はO-位とP-でランダムに存在しているため、その縮合物からなるポリイミドあるいはそのオリゴマーは、4,4'-ジアミノジフェニルメタンを用いたポリイミドあるいはそのオリゴマーに比べて、剛直性と対称性が低下し、分子鎖が運動しやすくなると思われる。この結果として、この方法からの前駆体の発泡成形性が向上すると予想される。

2. 発泡、ポストキュア反応についての検討

Fig. 1に前駆体の80°C~120°Cの範囲における各温度での等温熱重量減少率を示す。この前駆体はメタノールをエステル化剤としてODPAにより合成されたものである。Fig. 1の結果より、100°C以下で発泡剤の発生速度が極めて低いことが分かる。120°C以上では、前駆体の粘度が低くなり、発泡剤の発生率も速いので、高倍率発泡することができる。この等温発泡の結果は、発泡温度と昇温速度が発泡体の性質に大きく影響を与えることを示している。

以上のように発泡した後、段階的に各温度段でポストキュアされた発泡体のDSC分析結果はFig. 2に示す。Fig. 2の150°Cで後処理して得られた発泡体のDSC曲線には、二つのピークが見られる。低温側のピークは閉環反応に由来し、高温側のは発泡体のガラス転移の吸熱ピークに帰せられる。この発泡体を190°Cでポストキュアすると、低温側のピークが消えることから、閉環反応は190°Cで完了できることが分かった。一方、ガラス転移に属する吸熱ピークは後処理温度の増加とともに、高温側へシフトする傾向が見られ、これは後処理に従い発泡体の鎖延長や架橋反応が進むことを示している。

メタノールをエステル剤とした

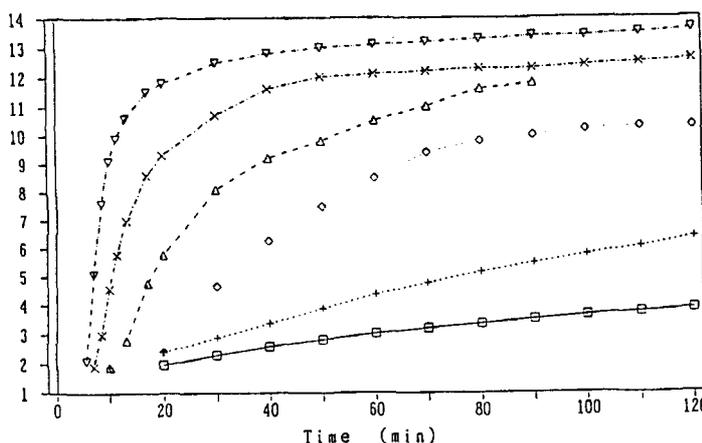


Fig. 1 Kinetic curves of precursor cyclization reaction under different temperature
 □ - 80°C + - 90°C ◇ - 98°C
 △ - 104°C × - 113°C ▽ - 120°C
 W₁: Weight of evaporated foaming agent
 W₀: Weight of precursor

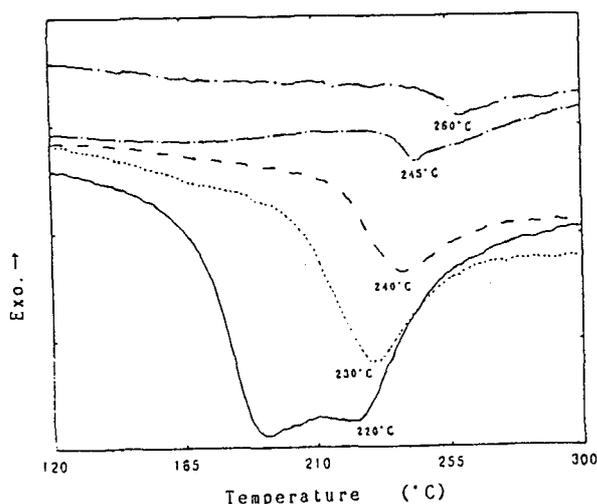


Fig. 2 DSC of the foam postcured at different temperature for 1 hour
 Postcure temperature — 150°C ;
 - - - 190°C ; ····· 205°C ;
 - · - · 235°C ; - - - - 250°C .

ODPA系の前駆体、発泡体およびポストキュアされた後発泡体のFT-IRスペクトルをFig. 3に示す。(a)には、 1722cm^{-1} 、 1377cm^{-1} に吸収が見られるが、 1776cm^{-1} 付近に吸収見られず、(b)には、 1776cm^{-1} に吸収が見られ、かつ 1722cm^{-1} と 1375cm^{-1} 付近に吸収強度が増加した。また、チャート(c)には、チャート(b)と比べて、 1776cm^{-1} 、 1722cm^{-1} 、 1375cm^{-1} 付近に吸収が更に強くなった。これらの結果から、発泡反応時イミド基が生成していることを確認できる。

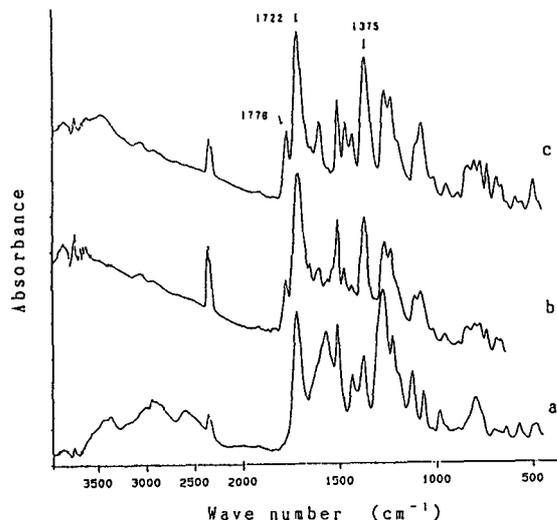


Fig. 3 IR spectra of precursor, foam and postcured foam
a) precursor ; b) foam ; c) postcured foam

3. フォームの性質

Table 2 properties of polyimide foam

Precursor code		1	5	9
Density	(Kg/m ³)	9.0	10	10
Tensile strength	(Kg/cm ²)	1.4	1.2	1.2
Weight loss at 204°C	(%)	0.8	0.8	0.8
5% weight loss temperature	(°C)	506	452	455
Tensile strength loss after aging at 250°C for 1000hr	(%)	40	40	40
Glass transition temperature	(°C)	260	285	270

こうして合成されたポリイミドフォームの諸性質の測定結果をTable 2に示す。このポリイミドフォームは、主鎖の構造はすべて同様であり、しかも、アニリンとホルムアルデヒドの縮合物には、三官能基のものがあるので、フォームの分子鎖に化学架橋構造が存在しており、そのため、フォームは熱的、

機械的特性、特に耐熱老化性に優れた性質をもっている。

結論

アニリンとホルムアルデヒドの縮合物、芳香族テトラカルボン酸二無水物及びアルコールからなるポリイミドフォームの前駆体について、その配合と性質を検討した。この結果、芳香族酸二無水物とエステル化剤の組み合わせを変えることにより、各種の高発泡倍率ポリイミドフォームが容易に合成されることを見いだした。得られた芳香族ポリイミド軟質フォームは、耐熱性、熱老化に優れた新しい種類のポリイミドフォームとなることが明らかにされた。

参考文献

- 1) U. S. Patent 4, 305, 796
- 2) U. S. Patent 4, 315, 076
- 3) U. S. Patent 4, 804, 504
- 4) U. S. Patent 4, 822, 537