

# 末端にナフチルエチニル基を有する 主鎖 a-BPDA-4,4'-ODA イミドオリゴマーの合成と熱硬化

神奈川工大工<sup>1</sup>・宇宙研<sup>2</sup> 三枝康男<sup>1</sup>・○小佐野浩一<sup>1</sup>・横田力男<sup>2</sup>

Tel:046-291-3114, Fax: 046-242-8760, E-mail: saegusa@chem.kanagawa-it.ac.jp

## 要旨

4-(2-ナフチルエチニル)無水フタル酸 (NEPA) を 2-ブロモナフタレンから 3 行程で合成した。NEPA または 4-(フェニルエチニル)無水フタル酸と 2,3,3',4'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとの反応により、ナフチルエチニル末端またはフェニルエチニル末端を有する新規熱硬化型イミドオリゴマーを合成した。各イミドオリゴマーのガラス転移温度 ( $T_g$ )、熔融温度、硬化温度、また硬化物の  $T_g$ 、熱分解温度を熱分析により決定し、末端基の影響を検討した。

## 1. 緒言

ガラス繊維や炭素繊維にマトリックス樹脂を含浸させ、硬化させた繊維強化複合材料は、古典的高分子の特徴とされる断熱性や絶縁性などに加えて、高耐熱性、寸法安定性、高強度・高弾性率などの高度な機能を備えた信頼性の高い材料として、航空・宇宙を含むさまざまな分野へ積極的に応用、展開されている。マトリックス樹脂に繁用される熱硬化型官能基として、エチレン (ノルボルネン) 基、シアノ基、エチニル基が挙げられる。これらの官能基は所定の温度にまで加熱するといずれも架橋、硬化し、樹脂のガラス転移温度 ( $T_g$ ) が著しく上昇する。ノルボルネン基を有する代表的なマトリックス樹脂として、1980 年代に NASA によって開発された一連の Nadi Imide、PMR-15、PMR-II、LARC-13、LARC-160 が挙げられる。<sup>1)</sup>しかし、複合材料に対する要求特性が高度化するにつれ、樹脂自体が不融不溶で加工条件が厳しい、また硬化物に対しても韌性に乏しい、比較的低温で熱 (酸化) 分解を受ける、などの欠点が指摘されている。最近、3,4,3',4'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物 (s-BPDA)、ジアミノジフェニルエーテル (ODA) と 4-(フェニルエチニル)無水フタル酸 (PEPA) から末端にフェニルエチニル基を導入した熱硬化型イミドオリゴマー、PETI-5 が開発され、韌性の高いマトリックス樹脂として注目されている。<sup>2)</sup>しかし、この硬化物の  $T_g$  は 270°C と必ずしも十分ではない。ポリイミドの分野において最近、非対称構造を有する 2,3,3',4'-BPDA (a-BPDA) と 4,4'-ODA から誘導されたポリイミドの  $T_g$  が s-BPDA-4,4'-ODA ポリイミドのそれより 40K 高く、また  $T_g$  以上の高温領域で優れた流動特性を有することが報告された。<sup>3)</sup>

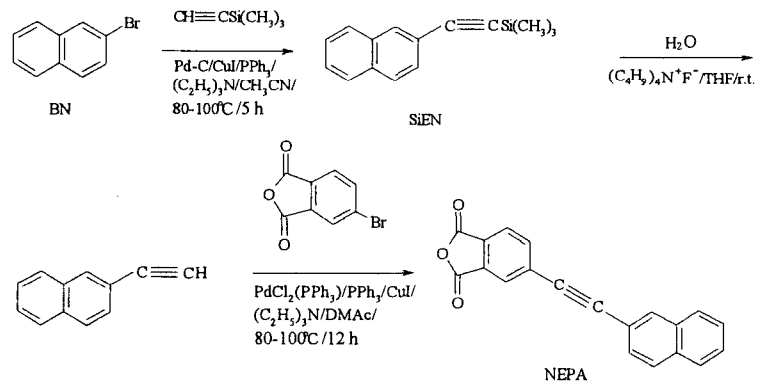
そこで本研究では、高温で PEPA より一層高い炭素残量 (char yield) を与えることが期待される 4-(2-ナフチルエチニル)無水フタル酸 (NEPA) を新たに合成し、a-BPDA、4,4'-ODA との反応により、末端にナフチルエチニル基を有する新規熱硬化型イミドオリゴマーを合成し、その熱挙動ならびに硬化物の熱特性について a-BPDA-4,4'-ODA-PEPA ポリイミドと比較、検討した。

## 2. 実験および結果と考察

### 2-1. NEPA の合成

NEPA は 2-ブロモナフタレン (BN) から出発して 3 行程で合成した (Scheme 1)。まず、BN とトリメチルシリルアセチレンとを脱気封管中、パラジウム触媒を用いてカップリング反応させ、2-(トリメチルシリルエチニル)ナフタレン (SiEN) を 92% の精製収率で得た。IR

スペクトルには  $2150\text{ cm}^{-1}$  にエチニル基の吸収が、またトリメチルシリル基の吸収は  $1250$ 、 $840$  および  $700\text{ cm}^{-1}$  にそれぞれ観察された。次に、これをテトラ-*n*-ブチルアンモニウムフロリドとシリカゲルカラム中、THFで同時展開してトリメチルシリル基を脱保護した。得られた2-エチニルナフタレン (EN) は非常に不安定なため、直ちに行程1と類似の条件を用いて4-ブromo無水フタル酸とのカップリング反応に供し、NEPA を SiEN から 45%の精製収率で得た (mp  $212$ - $214^\circ\text{C}$ )。IR スペクトルには  $2210\text{ cm}^{-1}$  に内部アセチレンの吸収が、またカルボニル基の吸収は  $1840$  と  $1770\text{ cm}^{-1}$  にそれぞれ確認された。 $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルをその帰属とともに Fig. 1 に示す。



Scheme 1 Three Steps Preparation of NEPA

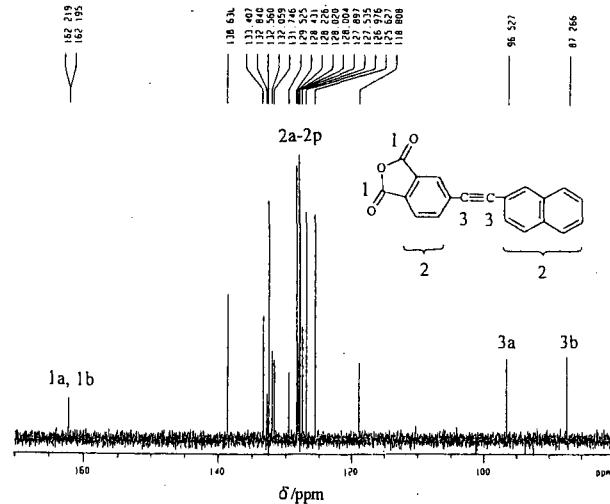
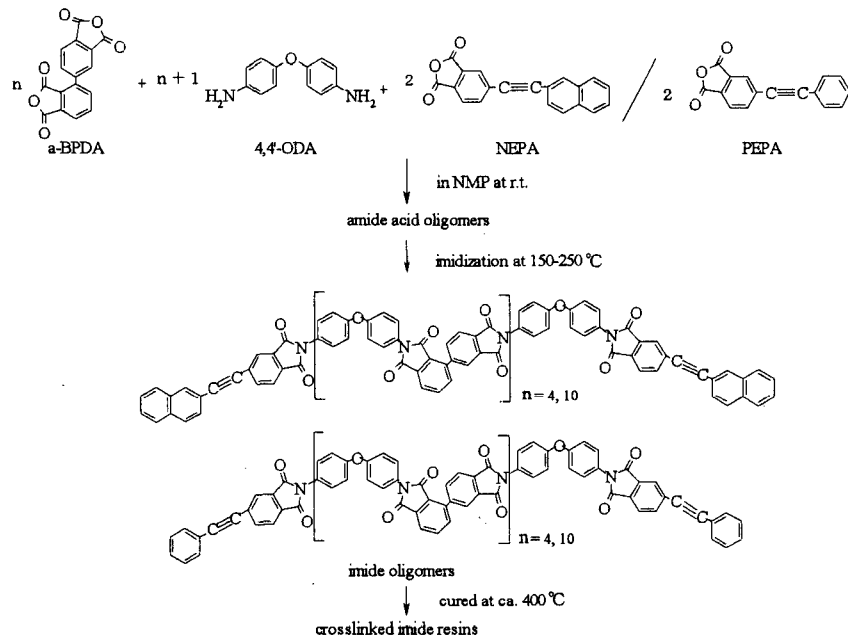


Fig 1  $^{13}\text{C}$  NMR Spectrum of NEPA ( $\text{CDCl}_3$ ).

## 2-2.イミドオリゴマーの合成



Scheme.2 Preparation of a-BPDA-4,4'-ODA-PEPA/NEPA Imide Oligomers

所定量の各モノマー (a-BPDA:4,4'-ODA:NEPA (/PEPA) =4:5:2 と 10:11:2 (モル比)) から、窒素雰囲気下、NMP 中、室温で平均重合度  $n=4$  (4 量体) と  $n=10$  (10 量体) のナフチルエチニル末端またはフェニルエチニル末端アミド酸オリゴマーを合成した。イミドへの転化は、溶媒を除去した後、アミド酸オリゴマーをよく粉砕し、窒素雰囲気下、150°Cで1時間、200°Cで1時間、250°Cで2時間と順次加熱処理して行った (Scheme 2)。Fig. 2 に NEPA 末端アミド酸オリゴマーとイミドオリゴマー ( $n=4$ ) の IR スペクトルを示す。アミド酸オリゴマーで見られたカルボン酸カルボニル ( $1720\text{ cm}^{-1}$ ) およびアミドカルボニル ( $1660\text{ cm}^{-1}$ ) の吸収が熱処理により完全に消失し、新たに2つの強いイミドバンド ( $1770, 1720\text{ cm}^{-1}$ ) が確認された。尚、イミド化前後で内部アセチレンの吸収に変化は全く見られなかった。イミドオリゴマーの還元粘度 ( $0.5\text{ g/dL}$ , NMP 中、30°C) は、末端 NEPA 体で4量体、10量体の順に  $0.12, 0.20\text{ dL/g}$ 、末端 PEPA 体でその順に  $0.12, 0.19\text{ dL/g}$  であった。

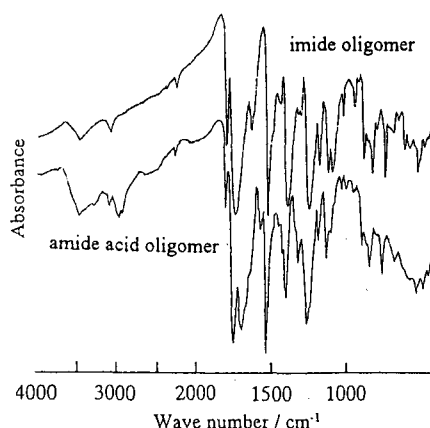


Fig 2 IR Spectra of a-BPDA-4,4'-ODA-NEPA Amide Acid and Imide Oligomer ( $n=4$ ).

### 2-3.イミドオリゴマーおよびイミドオリゴマー硬化物の熱特性

各イミドオリゴマーおよびイミドオリゴマー硬化物の熱分析の結果を Table 1 に示す。

Oligomer n	1st run			2nd run				After heat treated at 450°C for 1 h			
	T <sub>g</sub> <sup>a)</sup> °C	T <sub>m</sub> <sup>b)</sup> °C	T <sub>c</sub> <sup>c)</sup> °C	T <sub>g</sub> <sup>d)</sup> °C	DT <sub>5</sub> <sup>e)</sup> °C	DT <sub>10</sub> <sup>f)</sup> °C	RW <sub>700</sub> <sup>g)</sup> %	T <sub>g</sub> <sup>d)</sup> °C	DT <sub>5</sub> <sup>e)</sup> °C	DT <sub>10</sub> <sup>f)</sup> °C	RW <sub>700</sub> <sup>g)</sup> %
a-BPDA-4,4'-ODA-NEPA Imide Oligomers											
4	219	289	400	315	548	573	67	336	564	585	69
10	253	320	421	313	551	574	69	327	565	586	69
a-BPDA-4,4'-ODA-PEPA Imide Oligomers											
4	208	248	411	325	561	583	68	350	565	587	69
10	242	282	428	316	565	584	67	324	567	588	68

<sup>a)</sup> Glass transition temperature of imide oligomer determined by DSC at a scan rate of 10K/min under nitrogen.

<sup>b)</sup> Melt temperature of imide oligomer determined in capillaries by melting point apparatus.

<sup>c)</sup> Curing temperature of imide oligomer by DSC.

<sup>d)</sup> Glass transition temperature of cured imide oligomer determined by DSC.

<sup>e)</sup> Temperature at which a 5% weight loss was recorded by TG at a heating rate of 10K/min under nitrogen.

<sup>f)</sup> Temperature at which a 10% weight loss was recorded.

<sup>g)</sup> Residual weight at 700°C under nitrogen.

NEPA 末端イミドオリゴマーの DSC 測定 (窒素雰囲気下、昇温速度 10K/min) から、4 量体、10 量体の順に 219、253°Cにオリゴマーの T<sub>g</sub>が、またそれぞれ 400 と 421°Cを頂点にエチニル基の開裂 (熱硬化) に基づく強く幅広い発熱ピーク (T<sub>c</sub>) が観察された。450°Cまで昇温後、一端室温に徐冷し、再度昇温した 2nd run からは、315、313°Cにイミドオリゴマー硬化物の T<sub>g</sub>が検出された。一方、イミドオリゴマーを 450°Cまで昇温し、この温度で 1

時間保持した試料の 2nd run から求められたイミドオリゴマー硬化物の  $T_g$  は、4 量体で 336°C、10 量体では 327°C といずれも著しく上昇した。ここで、 $T_g$  が硬化前では 10 量体の方が高く、硬化後では 4 量体の方が高いのは、硬化前では 10 量体の方が分子量が大きく、硬化後では 4 量体の方が架橋密度が高くなるからである。同様に、TG（窒素雰囲気下）により求められた 5% 重量減少温度 ( $DT_5$ )、10% 重量減少温度 ( $DT_{10}$ ) および 700°C での重量残存率 ( $RW_{700}$ ) は、450°C での熱処理によりいずれも上昇した。これらの傾向は PEPA 末端イミドオリゴマーおよびイミドオリゴマー硬化物についても同様で、 $T_g$ 、 $T_c$ 、 $DT_5$ 、 $DT_{10}$ 、 $RW_{700}$  の各値に及ぼす末端基の影響は確認できなかった。しかし、イミドオリゴマーをキャピラリー中で加熱すると、熔融温度 ( $T_m$ ) には明確な差が見られ、4 量体、10 量体の順に PEPA 末端イミドオリゴマーでは 248、282°C に  $T_m$  を持つのに対し、NEPA 末端イミドオリゴマーではその順に 289 と 320°C まで溶融しなかった。

#### 2-4. イミドオリゴマーの溶解性

イミドオリゴマーの各種有機溶媒に対する溶解性を定性的に調べた結果を Table 2 に示す。イミドオリゴマーはいずれも NMP に室温で完全に溶解したが、末端基、重合度の違いに基づく溶解性の差は認められなかった。

Table 2 Solubility of a-BPDA-4,4'-ODA-NEPA/(PEPA) Imide Oligomers

Oligomer	n	DMAc	DMF	DMSO	HMPA	NMP	THF
a-BPDA-4,4'-ODA-PEPA Imide Oligomers							
	4	+	+	+	+	++	-
	10	+	+	+	+	++	-
a-BPDA-4,4'-ODA-NEPA Imide Oligomers							
	4	+	+	+	+	++	-
	10	+	+	+	+	++	-

++: Soluble at room temperature; +: partially soluble and/or swelling;

--: insoluble.

### 3. 結論

2-プロモナフタレン (BN) から 3 行程を経て新規酸無水物、4-(2-ナフチルエチニル)無水フタル酸 (NEPA) を合成した。BN からの精製収率は 41% であった。2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとの反応により、末端にナフチルエチニル基を有する平均重合度  $n=4$  と  $n=10$  の熱硬化型イミドオリゴマーを合成した。比較のため、4-(フェニルエチニル)無水フタル酸を用いて対応するフェニルエチニル末端イミドオリゴマーも合成した。各イミドオリゴマーのガラス転移温度 ( $T_g$ )、熔融温度、熱硬化温度、また硬化物の  $T_g$ 、熱分解温度を熱分析により決定した。熔融温度を除き、これらの熱挙動には末端基の違いに基づく顕著な差は認められなかった。イミドオリゴマーはいずれも NMP に室温で溶解した。

### 4. 参考文献

- 1) 戸袋邦朗, 工業材料, **32**, 48 (1984).
- 2) J. W. Connell, J. G. Smith, Jr., and P. M. Hergenrother, *High Perform. Polym.*, **10**, 273 (1998).
- 3) M. Hasegawa, N. Sensui, Y. Shindo, and R. Yokota, *Macromolecules*, **32**, 387 (1998).