

フェニルエチニル末端を持つ新規付加型 a-BPDA イミドの熱的機械的性質

日大院理工・山本昌吾、宇宙研・横田力男

緒言

繊維強化複合材料は、その母材樹脂の耐熱性によって使用温度域が決まるため、一般的な熱硬化性樹脂である不飽和ポリエステル、フェノール、エポキシ樹脂などは300°Cの温度条件では使用は出来ない。それ故に航空宇宙用の耐熱性複合材料の母材樹脂として、多くの耐熱材料の開発が行われてきた。高い高温特性を持つ芳香イミド環結合を用いた PMR 系樹脂[1, 2]、Thermid 系樹脂などは、その代表的な樹脂として知られているが、これらの樹脂はその構造から高い耐熱性を確保したが、反面、剛直な構造の為に成形条件が厳しく、その上架橋密度が高いので脆く、また主鎖や架橋点に一重結合が存在する為に耐酸化性が十分でないという問題点が残されていた。

これらの問題点に対して 90 年代に開発された靱性と耐酸化性を改善したフェニルエチニル末端イミドオリゴマー(PETI)は、熱硬化後に高い破断伸びを示し、また、架橋密度が小さいものでは直鎖状ポリマーの性質に近い靱性を有する事が報告された。しかし、中でも特にバランスの良い特性を持つ主鎖分子量が 5000 の PETI-5[3, 4] (図1)は、成形時の流動性を確保する為に主鎖構造に屈曲性の 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride(s-BPDA)、3,4'-diaminodiphenyl ether (3,4'-ODA) と 1,3-bis(3-aminophenoxy)benzene (1,3-APB) を含む為、熱硬化後の Tg は 270°C と中程度にとどまっている。

一般的に pyromellitic acid dianhydride や s-BPDA から合成された芳香族ポリイミドは、分子鎖間が秩序構造を形成し易いため Tg の高温側でも殆ど流動性を示さない事が特徴とされている。それ故、高温流動性の向上は、主鎖に屈曲構造を導入することによって達成されるが、その結果 Tg が低下することは避けられないことと考えられてきた。

しかし最近の研究により 2,3,3',4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride(a-BPDA) から合成されたポリイミドは、分子鎖が大きく屈曲した構造をとるために高い Tg を有し、しかも秩序構造がとれず無定形となる為 Tg の高温域で高い流動性を示すことが明らかとなった[5, 6]。

既に我々は、a-BPDA を用いた付加型イミドオリゴマーである Oligo-1.5 と Oligo-10 (図2) の主鎖構造・分子量と高温流動性、熱的機械的性質について報告してきた[7-11]。今回は、イミドオリゴマーの主鎖分子量、架橋密度と熱的力学性質を更に詳しく調べる為に、Oligo-4 (n=4) を新規合成し、また、既に開発された PETI-5 や、同時に開発された 4,4'-ODA を用いた TAP (イミドオリゴマー(a-BPDA/4,4'-ODA/PEPA)、図3) との比較を行ない、構造の最適化を行なった。

実験

モノマーの a-BPDA、3,4'-ODA、4,4'-ODA、と末端剤 PEPA をジメチルアセトアミドに室温、窒素雰囲気下で攪拌溶

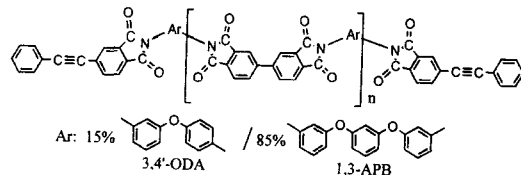


図1 PETI-5 の構造式

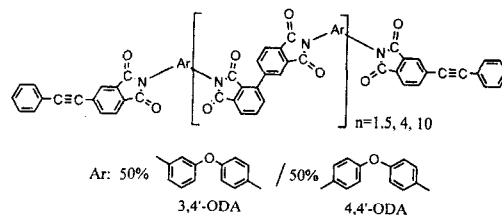


図2 イミドオリゴマー(a-BPDA/3,4'-ODA :4,4'-ODA/PEPA), n=1.5:Oligo-1.5, n=4:Oligo-4, n=10:Oligo-10) の構造式

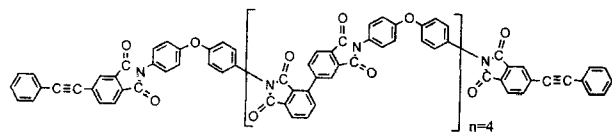


図3 TAP の構造式

表 1 イミドオリゴマーの物理的機械的性質

imide oligomers	MW (g/mol) (cal)	η inh (dlg ⁻¹) (DMAc)	Minimum melt viscosity (Poise)	Tg (°C)		Tds (°C) (in air)	Tensile modulus (GPa)	Elongation at break (%)
				uncured	cured			
Oligo-1.5	1340	0.06	200 (300°C)	161	345	540	3.1	2.9
Oligo-4	2670	—	130 (360°C)	209	323	569	2.8	9.2
Oligo-10	5240	0.15	20000 (365°C)	237	308	565	2.9	28
TAP	2670	—	2000 (315°C)	245	341	558	—	15
PETI-5	5000	0.28	60000 (371°C)	210	259	574	3.4	75(32)

フィルム状成形物の引張り試験による破断伸びは、フィルム成形時に発生する欠陥に左右されるが、成形条件を整える事により構造の相違を調べる事が出来ると思われる。図6を見ると、Oligo-1.5、Oligo-4及びOligo-10の破断伸びはそれぞれ2.9、9.2、28%であり、フェニルエチニル基濃度が大きいOligo-1.5は、架橋密度が高く、大変形が抑制される結果となる。

表1を見ると、ほぼ同じ分子量であるOligo-4と4,4'-ODA100%から成るTAPの破断伸びは9.2%と15%であり、3,4'-ODAを含まないTAPの方が大きい値を示す。3,4'-ODAはメタ位のフェニレン結合とエーテル結合を含んでおり、4,4'-ODAと比較して柔軟で直線的なコンフォメーションをとる事が出来る為、伸びは大きいと予想される。それ故、Oligo-4がTAPより小さい伸びとなる理由についてはよくわからないが、3,4'-ODAの方が結晶化しやすいとも考えられる為、一本の分子鎖としては柔軟でも全体としてTAPに比べ剛性のため破断伸びが小さくなると推定が成り立つ。しかし、これについては直鎖状PIフィルムでの比較が必要である。

また表1から、ほぼ同じ分子量であるOligo-10とPETI-5の破断伸びは28%と75%であり、PETI-5の方が約3倍も大きい値を示す。Oligo-10とPETI-5の構造的な違いは、PETI-5はAPBを15%含むので、Oligo-10の主鎖構造に比べはるかにフレキシブルである事、及び主構造のBPDA部分が、屈曲した構造しか形成できないOligo-10は、s-BPDAが直線的なコンフォメーションをとる事が出来るPETI-5に比べ、分子鎖間の滑りを抑制する為に破断伸びが小さくなると推定される。

硬化樹脂の耐熱性を動的粘弾性の温度依存性から調べた結果を図7に示す。これを見ると、当然の事ながらa-BPDA/3,4'-ODA;4,4'-ODA(1:1)/PEPAイミドオリゴマーの架橋密度が高いほどTgが高温側に現れる。またTgの高温側では架橋密度が低い程E'が低下し、主鎖構造を反映した熱可塑性樹脂に近い分子の運動性を示す。一方、ほぼ同じ架橋密度であると予想されるOligo-10とPETI-5を比較すると、Oligo-10のTgはPETI-5より約50°C高温に現れている。既に述べた様に、a-BPDAからなるOligo-10の分子鎖は、s-BPDAからなるPETI-5の分子鎖よりa-BPDAの特異な屈曲構造の為に分子が動き出し難いため、Tgが高温になり、高い耐熱性を示すものと推定される。

結論

主鎖分子量が1340、2670、5240となるように合成したイミドオリゴマーa-BPDA/3,4'-ODA;4,4'-ODA/PEPA(それぞれOligo-1.5、4、10)は、それぞれ溶融粘度値が200、130、20000Poiseと分子量に比例して溶融粘度は高くなるが、いずれのイミドオリゴマーもプレス成形により、良好なフィルム状成形体を与え、成形性に優れている事がわかった。

イミドオリゴマーOligo-1.5、Oligo-4、Oligo-10の引張り試験による破断伸びはそれぞれ2.9、9.2、28%と、架橋密度が小さいほど破断伸びは大きくなった。これらの破断伸びはPETI-5の75%には劣るものの、繊維強化複合材料の母材樹脂としては十分大きく、優れた靱性を有する事が明らかとなった。

Oligo-10と同等の分子量のPETI-5の溶融粘度値は60000Poiseと高く、a-BPDAを用いる事により分子の秩序構

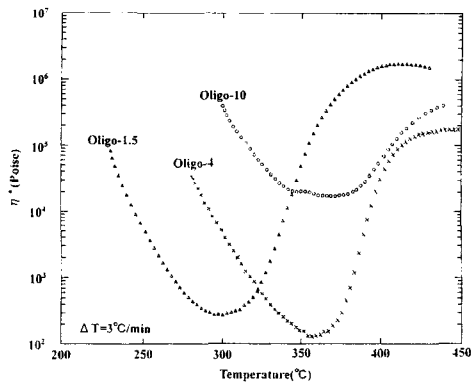


図4 Oligoの溶融粘度曲線

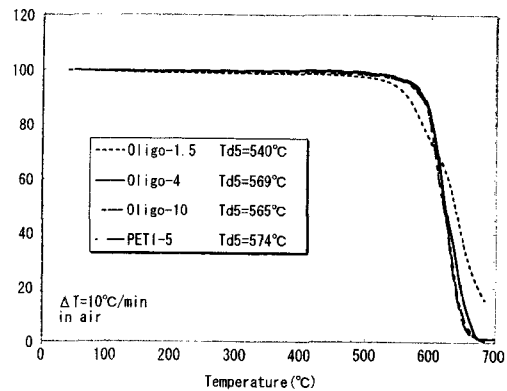


図5 Oligoの熱重量分析曲線

解し、アミド酸オリゴマー(α -BPDA/3, 4'-ODA/4, 4'-ODA/PEPA) DMAc 溶液を合成した。このアミド酸オリゴマーのDMAc 溶液を、ガラス板上で乾燥し、固体上のアミド酸オリゴマーとし、真空下、150°C1h、200°C1h、250°C2h 熱イミド化し、イミドオリゴマーを得た。イミドオリゴマーの溶融粘度は、圧縮成形されたディスク状の試料を用いて、パラレルプレート間で3°C/minの昇温速度で行われた。

イミドオリゴマーの成形は、前報[11]に示した様にホットプレス中に薄膜成形金型をセットし、溶融状態での脱泡操作後に5MPa、370°C、1h 熱硬化させ、泡の無いフィルム状成形体を得た。

TGAは、幅50mmの試料を用いて、50ml/minの空気流入下、10°C/minの昇温速度で測定された。DMAは、空气中、チャック間23.5mm、周波数1Hzの引張りモードで行われた。引張り試験は、幅3mm、チャック間20mmの試料を用いて、1mm/minの変形速度で行われた。

結果と考察

図4に、Oligo-1.5、Oligo-4、Oligo-10の溶融粘度曲線を示す。図4を見ると、Oligo-1.5、Oligo-4、Oligo-10と主鎖分子量が大きくなる程、溶融粘度曲線の極小値は高温側に移り、Oligo-1.5は300°Cで200Poise、Oligo-4は360°Cで130Poise、Oligo-10は365°Cで20000Poiseとなった。表1にも示す様に、主鎖分子量が小さいほど熱硬化前のT_gが低く、最大溶融流動域が低温側に現れている。また、いずれの試料も極小値を示した後、付加反応の為に粘度の上昇が見られる。ここで、ほぼ同等の分子量のOligo-10の溶融粘度と比較して、PETI-5は371°Cで60000Poiseとなっており、大きい値をとることから、我々が期待した様に、大きく曲がった構造となる α -BPDAにより、分子間の秩序構造の形成が抑制され、無定形となる事によってT_gの高温側での分子運動性を高めた効果が明らかとなっている。また、 α -BPDAを用いる事による高いT_gの付与という目的も、DSC測定の結果からPETI-5のT_g=259°Cに対してOligo-10はT_g=308°Cとなり、満たされている。

Oligo-1.5、Oligo-4、Oligo-10及びPETI-5のTGA曲線から見た熱安定性については図5に示す。これらの樹脂の中で最もPEPAを多く含むOligo-1.5の熱分解開始温度が低く、5%重量減少温度は540°Cとなった。フェニルエチニル基は付加末端基としては付加反応後の耐熱性が高い事で知られているが[12]、フェニルエチニル基の付加反応後の構造は、主鎖構造と比較すると熱劣化による重量減少を起こし易い構造であると推測され、おそらくC≡C結合が付加反応によってC-C結合やC=C結合を形成し、それらの中で特にC-C結合部分が主鎖構造より低い耐熱性を示すものと推測される。

一方、主分解については、ビフェニルエーテル、ベンゾイミド環及びフェニルエチニル基の構造からなるOligo-4、Oligo-10及びPETI-5は、基本構造に差が無い為に、それらのTGA曲線がほぼ同じ挙動となり、何れの樹脂も高い耐熱耐酸化性を示す。

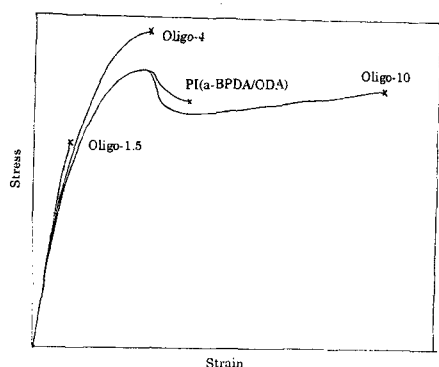


図6 Oligoの応力-歪み曲線

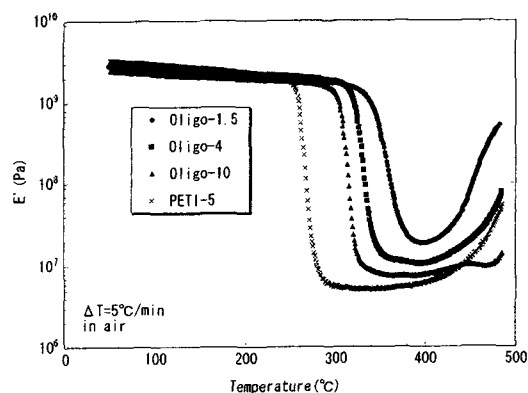


図7 OligoとPETI-5の動的粘弾性曲線

造を乱し、高温での高い分子運動性即ち優れた成形性を付与する事ができた。

Oligo-10とPETI-5の成形後の T_g は、それぞれ 308°C と 259°C となった。 α -BPDAからのOligo-10の架橋間分子鎖は、 s -BPDAからのPETIのそれより大きく屈曲し動き難く、その結果として T_g が高温側に現れた。

本研究で開発されたこれらの α -BPDA/ODA/PEPAイミドオリゴマーは、今まで開発された耐熱性付加型母材樹脂に比べ成形性、硬化後の T_g 、耐熱・耐酸化性、靱性に優れており、 300°C 以上の温度での使用を目的とした複合材料の母材樹脂として高い性能が期待できる。

参考文献

- [1] H.Benson Dexture et al, NASA Conference Publication, 391 (1979)
- [2] 戸袋邦明, 三田達 編最新耐熱生高分子, P41 (1987)
- [3] P.M.Hergenrother et al, Polymer, 38, 4657 (1997)
- [4] P.M.Hergenrother et al, High Performance Polymer, 10, 273 (1998)
- [5] 泉水伸幸, 長谷川匡俊, 進藤洋一ら, ポリイミド最近の進歩1997, P33 (1997), (株)レイテック
- [6] 山口裕章, ポリイミド最近の進歩1997, P5 (1997)
- [7] S.Yamamoto, R. Yokota et al, Polymer Preprints Japan, 48, 4, 715 (1999)
- [8] S.Yamamoto, R. Yokota et al, Polymer Preprints Japan, 48, 11, 2891 (1999)
- [9] 山本昌吾, 横田力男ら, ポリイミド最近の進歩1999, P41 (1999), (財)繊維工業技術振興会
- [10] S.Yamamoto, R. Yokota et al, Polymer Preprints Japan, 49, 4, 819 (2000)
- [11] 山本昌吾, 横田力男ら, ポリイミド最近の進歩2000, P18 (2000), (財)繊維工業技術振興会
- [12] T.Takekoshi, Polymer, 35(22), 4874 (1994)