

フルオレンポリイミドオリゴマーによる樹脂改質に関する研究

(株)K R I 荘所大策、若林完爾・ 大阪ガス(株) 山田昌宏

[要旨]

ポリエーテルエーテルケトンやポリイミドをはじめとするスーパーエンジニアリングプラスチック (SPE) は成形流動性に乏しく、微細、複雑な形状を有する成形体を射出成型により製造するのは困難である。そこで筆者らは、これらの課題を解決すべく、嵩高く振れたフルオレン骨格を有するポリイミドオリゴマーを可塑剤として利用することを検討してきた。その結果、本手法により SPE 自身の耐熱性を損なうことなく、成形流動性を改質できることが分かったので、これらの検討結果について報告する。

1. 緒言

ポリエーテルエーテルケトンやポリイミドをはじめとするスーパーエンジニアリングプラスチック(SPE) は、高い耐熱性や絶縁性、優れた機械特性を有しており、金属製部品の代替材料としての利用や、電子回路基板等、さまざまな用途に利用されている。しかしながら、これら SPE の多くは、成形流動性に乏しく、複雑な形状を有する成形体を射出成型により製造するのは困難である。また、成形流動性を向上させる手段としては、可塑剤の利用が一般的であるものの、SPE の成形温度が非常に高いため、適用可能な可塑剤が無いのが現状である。そこで、我々は一次構造設計の自由度が高く、耐熱性の高いポリイミドのオリゴマーを可塑剤に利用する方法を考え、検証してきた。尚、一次構造の設計にあたっては、耐熱性を低下させることなく流動性を向上させる方法として知られる、高分子主鎖へ対称性の低い構造を導入する方法、高分子側鎖に嵩高い置換基を導入する方法¹⁾などの考え方を応用することとした。

本報では、嵩高く振れた 9,9-bis(4-aminophenoxy)fluorene (BAFL) をジアミン成分として利用し、ポリイミドオリゴマーを合成し、可塑剤としての評価を進めてきた研究例を紹介する。

2. 実験

2-1. ポリイミドオリゴマーの調製

20 g の NMP 中へ、BAFL を 20mmol 溶解した後、室温にて 45min かけて BAFL に対し過剰量の 2,2'-Bis[4-(3,4-dicarboxyphenoxy)phenyl]propane dianhydride(BPADA)を溶解した NMP を攪拌下、添加した。その後、室温でさらに 45min 攪拌し、トルエンを少量加え、190℃にて 2h 反応させることで、数平均分子量の異なる 4 種のポリイミドオリゴマー(PI(BAFL/BPADA)-1~4)を調製した。また、得られたポリイミドオリゴマーの分子量を GPC により、ガラス転移温度(Tg)を DSC により測定した。また、酸無水物として asynmetric biphenyl dianhydride(a-BPDA)を用いた以外は同様の方法にて、

ポリアイミドオリゴマー(PI(BAFL/a-BPDA))の調製および分析を行った。

2-2. ポリアイミドオリゴマーのコンパウンドおよび評価

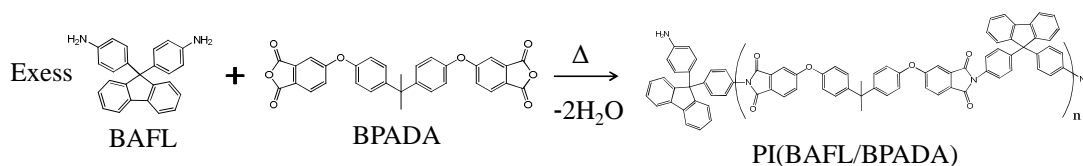
ラボプラストミルにて、得られたポリアイミドオリゴマーの配合率が 5wt%となるように、ポリエーテルイミド (Ultem1000, サビック製、以下 PEI) と 360°Cで 3min 溶解混練を行い、透明なコンパウンド品を得た。次に、コンパウンド品および PEI の流動性を降下式フローテストにて測定した (昇温法、昇温速度 5°C/min, 荷重 10kg)。また、T_g を DSC にて、熱分解温度を TG-DTA にて、熱物性を動的粘弾性装置にて引張モードで測定を行った。

3. 結果・考察

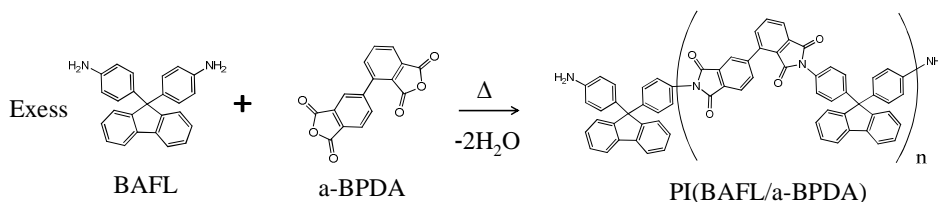
3-1. ポリアイミドオリゴマーの特性

得られたポリアイミドオリゴマーの分子量、T_g および 5%重量減少温度 (Td₅) を Table 1 に示す。結果より、M_w が 1000~5000 程度の低分子量体であっても、T_g が

a) Synthesis of PI(BAFL/BPADA)



b) Synthesis of PI(BAFL/a-BPDA)



Scheme 1. Synthesis of polyimide oligomer

Table 1 Molecular weight and thermal properties of polyimide oligomers (PI)

Sample No.	Molecular weight		T _g (°C)	Td ₅ (°C)
	M _w	M _n		
PI(BAFL/BPADA)-1	35909	15737	279	>500
PI(BAFL/BPADA)-2	8581	4767	251	>500
PI(BAFL/BPADA)-3	5180	3217	229	468
PI(BAFL/BPADA)-4	1396	1379	192	403
PI(BAFL/a-BPDA)	2153	1746	248	444

190°C以上と高い熱特性を示すことが確認された。また、酸無水物骨格にも対称性が低く、剛直な骨格を有する a-BPDA を用いた系では、分子量が 2000 程度の低分子量体においても、Tg が 248°C、Td5 が 444°C と非常に高い耐熱性を示した。これらの結果より明らかなように、低分子量体であっても、嵩高い構造や、非対称性の構造を有する骨格を導入することで、十分に高い耐熱性が得られる事が分かった。

3-2. 分子量の異なるオリゴマーの添加効果

Table 2 に PEI へ分子量の異なる PI(BAFL/BPADA) を 5wt% コンパウンドしたサンプルの評価結果を、また Fig.1 に添加したオリゴマーの分子量と流動性および Tg との相関をまとめた図を示す。

結果より、添加するオリゴマーの分子量が高分子量であるほどコンパウンド品の Tg が向上する傾向が見られた。一方で、コンパウンド品の流動性は、添加するオリゴマーの分子量が低いほど優れた特性を示すことが分かった。よって、可塑剤としては数平均分子量で 1000~3000 程度のものが好ましいと考えられる。

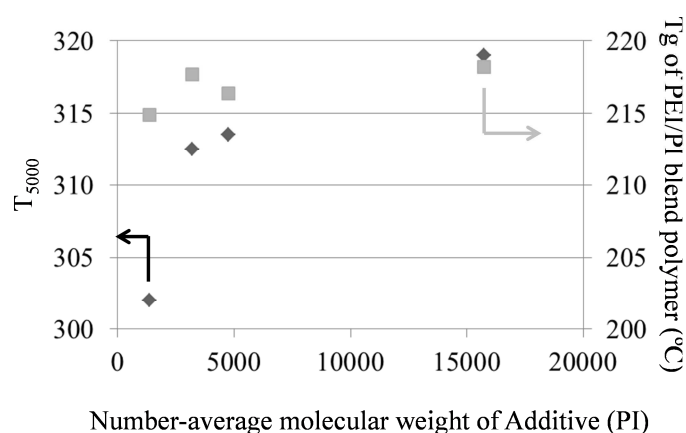


Fig.1 Effect of molecular weight on melt flow properties and glass transition temperature

Table 2 Properties of additive (PI) and PEI/PI blend polymers

Additive (PI)	Properties of additive (PI)		Properties of PEI/PI blend polymer	
	Mn	Tg (°C)	Tg (°C)	T ₅₀₀₀ ^{a)} (°C)
-	-	-	214	339
PI(BAFL/BPADA)-1	15737	279	218	337
PI(BAFL/BPADA)-2	4767	251	216	331
PI(BAFL/BPADA)-3	3217	229	218	330
PI(BAFL/BPADA)-4	1379	192	215	315

a) The temperature at which the viscosity of the molten compound are 5000 Pa·s

3-3. オリゴマーの一次構造の影響について

Table 3 に一次構造の異なるポリイミドオリゴマーを 5wt% コンパウンドした PEI の評価結果を示す。結果より、オリゴマー自身の Tg は PI(BAFL/BPADA)-4 よりも PI(BAFL/a-BPDA)の方が 50°C以上高いものの、コンパウンド品の Tg は、ほとんど違いが見られなかった。これは、オリゴマーの添加量が 5wt% と低いため、オリゴマ

一自身の Tg があまり影響を及ぼさないものと考えられる。また、一次構造の違いにより、流動性の改質効果はほとんど違いが見られなかったことから、流動性は一次構造よりも分子量の影響が大きいと考えられる。

Table 3 Properties of additive (PI) and PEI/PI blend polymers

Additive (PI)	Properties of additive (PI)		Properties of PEI/PI blend polymer	
	Mn	Tg (°C)	Tg (°C)	T ₅₀₀₀ ^{a)} (°C)
-	-	-	214	339
PI(BAFL/BPADA)-4	1379	192	215	315
PI(BAFL/a-BPDA)	1746	248	213	316

a) The temperature at which the viscosity of the molten compound are 5000 Pa·s

3-4. オリゴマー添加の物性への影響

PI(BAFL/BPAD)-2 を PEI へ 5wt% 添加したものの動的粘弾性測定結果を Fig.2 に示す。結果より、Tan Delta のピーク温度は、オリゴマーの添加にも関わらず全く変化していないことが分かる。また、貯蔵弾性率はガラス転移温度以下の領域で大きく向上していることが分かる。つまり、ポリイミドオリゴマーの添加は、流動性の改質のみでなく、物性改質効果もあることが分かった。

4. まとめ

ポリエーテルイミドへ低分子量のフルオレン系ポリイミドオリゴマーを添加することにより、耐熱性を損なうことなく、流動性を改質可能であることが分かった。また、同時に貯蔵弾性率が增大することも分かった。

(参考文献)

M.Hasegawa, N.Sensui, Y.Shindo and R.Yokota, *Macromolecules*, 32, 387 (1997)

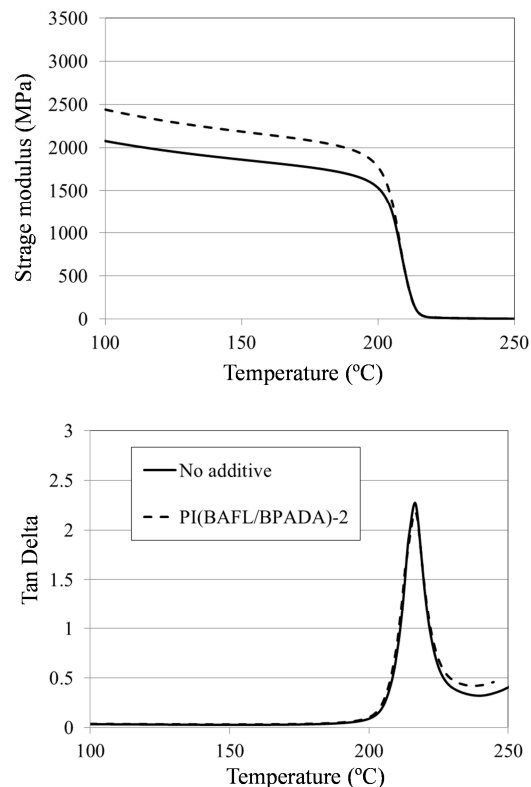


Fig. 2 Storage modulus and tan delta of PEI/PI blend polymer (PI blending quantity was 5wt% to polymer blend).