

フェニルエチニルカルボニル末端を有する非対称イミドオリゴマーの合成と性質

(日大院理工) ○續石 光、澤口孝志、(株式会社カネカ) 宮内雅彦
(宇宙機構航空本部) 石田雄一、(宇宙機構宇宙研) 横田力男

【緒言】

これまでに航空宇宙機における高温金属部材の代替による軽量化を目指した高耐熱性 ($T_g > 300^\circ\text{C}$) を有するポリイミド炭素繊維複合材料 (PI-CFRP) の開発が行われてきた。従来、米航空宇宙局(NASA)において開発された PI-CFRP の代表例として、主鎖に 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride (BTDA) と 4,4'-methylenedianiline (MDA) からなる芳香族イミド構造を有し、末端基にナジン酸誘導体(ND)を使用した PMR-15¹⁾や、主鎖骨格に 1,3,3-aminophenoxybenzene (1,3,3-APB)、3,4'-Oxydianiline (3,4'-ODA)を用い、末端基に phenylethynylphthalic anhydride (PEPA)を使用した PETI-5²⁾が挙げられる。いずれも熱硬化前のイミドオリゴマー(IO)状態で炭素繊維に含浸した後に、熱硬化させるイミド樹脂である。PMR-15 は高耐熱性($T_g > 300^\circ\text{C}$)故に熔融流動性の確保が困難であり、硬化後は末端一重結合、高架橋密度と成るため、成形体は低靱性・酸化安定性が低い結果を示す。PETI-5 は主鎖骨格に屈曲性ジアミンを混合することで良好な熔融流動性を示し、オリゴマーの分子量を 5000 と大きくし、末端基 PEPA で封止することで、硬化後の架橋密度を低下させ、成形体の靱性、末端の酸化安定性を向上させたことが特徴である。しかし、PETI-500 の分子鎖は屈曲構造を有しているため耐熱性は中程度($T_g = 270^\circ\text{C}$)に留まっている。以上のことから、いずれの IO も複合材料作製時における成形性と熱硬化後の耐熱性($T_g > 300^\circ\text{C}$)を両立することが困難であった。このような背景の中、近年、宇宙科学研究所の横田らにより、ポリイミド樹脂の主鎖構造において、非対称構造を有する研究が進み、2-phenyl-4,4'-diaminodiphenyl ether (p-ODA)を適用し、末端基 PEPA で封止したピロメリット酸(PMDA)型熱硬化性 IO(TriA-X)³⁾が開発された。TriA-X は、優れた熔融流動性(最低熔融粘度: $|\eta|_{\min} < 2000$)を有し、熱硬化後は高耐熱性($T_g > 350^\circ\text{C}$)と高靱性($\epsilon_b > 15\%$)を発現させることができ、従来からの課題であった成形性と高耐熱性が両立可能であることを見出した。しかし、これら末端に PEPA を用いた IO は、CFRP の成形時による 300°C 以上の加熱硬化が必要であり成形コストが高いことが課題であった。そこで本研究では、樹脂成形時において優れた成形性・低温硬化が可能な IO を目指し、従来の末端基 PEPA に比べより低温で硬化成形が期待される phenylethynyl trimellitic anhydride (PETA)⁴⁾を用いた非対称熱硬化性 IO の分子設計(Figure 1.)を行い、熱的物性と硬化特性について PEPA を使用した場合と比較検討を行った。

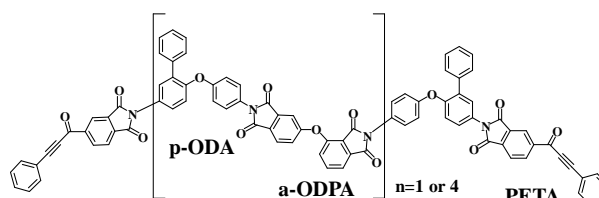


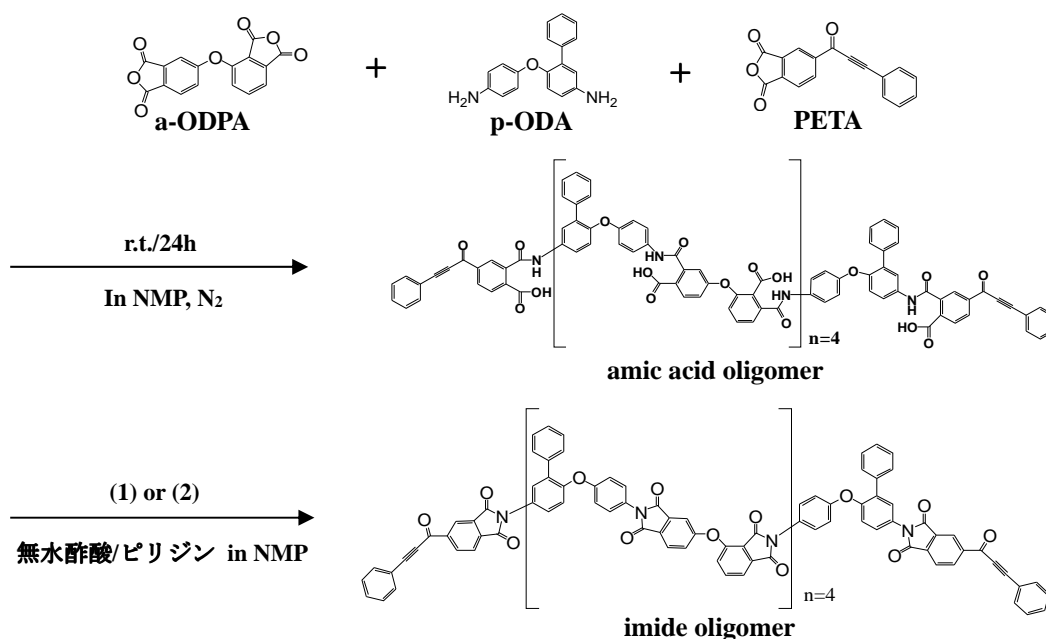
Figure 1. Chemical structure of PETA terminated IO(a-ODPA/p-ODA/PETA) n=1,4

鎖に 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride (BTDA) と 4,4'-methylenedianiline (MDA) からなる芳香族イミド構造を有し、末端基にナジン酸誘導体(ND)を使用した PMR-15¹⁾や、主鎖骨格に 1,3,3-aminophenoxybenzene (1,3,3-APB)、3,4'-Oxydianiline (3,4'-ODA)を用い、末端基に phenylethynylphthalic anhydride (PEPA)を使用した PETI-5²⁾が挙げられる。いずれも熱硬化前のイミドオリゴマー(IO)状態で炭素繊維に含浸した後に、熱硬化させるイミド樹脂である。PMR-15 は高耐熱性($T_g > 300^\circ\text{C}$)故に熔融流動性の確保が困難であり、硬化後は末端一重結合、高架橋密度と成るため、成形体は低靱性・酸化安定性が低い結果を示す。PETI-5 は主鎖骨格に屈曲性ジアミンを混合することで良好な熔融流動性を示し、オリゴマーの分子量を 5000 と大きくし、末端基 PEPA で封止することで、硬化後の架橋密度を低下させ、成形体の靱性、末端の酸化安定性を向上させたことが特徴である。しかし、PETI-500 の分子鎖は屈曲構造を有しているため耐熱性は中程度($T_g = 270^\circ\text{C}$)に留まっている。以上のことから、いずれの IO も複合材料作製時における成形性と熱硬化後の耐熱性($T_g > 300^\circ\text{C}$)を両立することが困難であった。このような背景の中、近年、宇宙科学研究所の横田らにより、ポリイミド樹脂の主鎖構造において、非対称構造を有する研究が進み、2-phenyl-4,4'-diaminodiphenyl ether (p-ODA)を適用し、末端基 PEPA で封止したピロメリット酸(PMDA)型熱硬化性 IO(TriA-X)³⁾が開発された。TriA-X は、優れた熔融流動性(最低熔融粘度: $|\eta|_{\min} < 2000$)を有し、熱硬化後は高耐熱性($T_g > 350^\circ\text{C}$)と高靱性($\epsilon_b > 15\%$)を発現させることができ、従来からの課題であった成形性と高耐熱性が両立可能であることを見出した。しかし、これら末端に PEPA を用いた IO は、CFRP の成形時による 300°C 以上の加熱硬化が必要であり成形コストが高いことが課題であった。そこで本研究では、樹脂成形時において優れた成形性・低温硬化が可能な IO を目指し、従来の末端基 PEPA に比べより低温で硬化成形が期待される phenylethynyl trimellitic anhydride (PETA)⁴⁾を用いた非対称熱硬化性 IO の分子設計(Figure 1.)を行い、熱的物性と硬化特性について PEPA を使用した場合と比較検討を行った。

【実験】

アミド酸オリゴマー合成は p-ODA を NMP に溶解させた後、2,3,3',4'-oxydiphthalic dianhydride(a-ODPA)および PETA を加えて一夜攪拌して得た。イミド化は、(1)溶液中での加熱法 ($200^\circ\text{C}/5\text{h}$, $150^\circ\text{C}/2\text{h}$)⁵⁾と(2)化学イミド法(室温)により行った(Shceme1.)。後者は、アミド基に対し 2 倍当量もしくは 1.2 倍当量のイミド化剤(無水酢酸:ピリジン=1:1 混合溶液)を用いた。末端基 PETA 由来の $\text{C}\equiv\text{C}$ 結合の経時変化を追跡するために、任意の時間(10min~180min)にてサンプリングを行った。イミド化後に得られた溶液は純水に投入、

沈殿させ IO 粉末を得た。得られた粉末は 250°C/1h, 2MPa の条件でプレス成形し、硬化樹脂フィルムを作製した。PEPA 末端 IO は溶液熱イミド化(200°C)法にて合成を行った。



Scheme 1. Synthesis of IO(a-ODPA/p-ODA/PETA) $n=4$ using (1) thermal imidization method or (2) chemical imidization method; 2x or 1.2x equimolar of imidization reagent(r.t./10-180min)

[結果と考察]

1. IO 合成時イミド化法の検討

1-1. 溶液熱イミド化の検討

実際に使用した末端剤 PETA、アミド酸オリゴマーおよび溶液熱イミド化法にて得られた生成物の IR 測定結果を Figure 2. に示す。IR 測定の結果、試薬 PETA およびアミド酸オリゴマーにおいて、 2200cm^{-1} に末端 $\text{C}\equiv\text{C}$ 結合由来の赤外吸収スペクトルが観測された。しかし、 200°C での溶液熱イミド化法にて作成した生成物では、末端 $\text{C}\equiv\text{C}$ 結合の吸収は観測されず、より低温(150°C)でのイミド化を行った場合においても同様の結果となった。以上の結果より、溶液熱イミド化法では、 $\text{C}\equiv\text{C}$ 結合を残した PETA 末端を有する IO の合成が難しいことが明らかとなった。

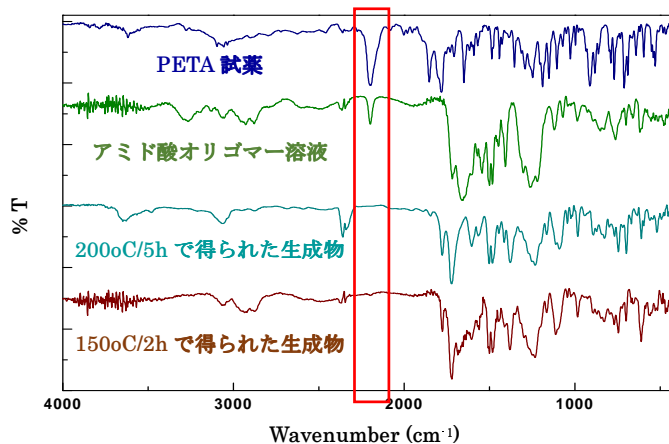


Figure 2. FT-IR of PETA, amide acid oligomer and products

1-2. 室温での化学イミド化法の検討

上記溶液熱イミド化法による IO の合成結果を受け、末端 $\text{C}\equiv\text{C}$ 結合を有し、イミド化を進行させるために、室温での化学イミド化法による IO の合成検討を行った。まず、アミド酸オリゴマー溶液に 2 倍当量もしくは 1.2 倍当量のイミド化剤を添加し、

任意の反応時間(10min~180min)後にサンプリングした生成物の IR 測定を行った。2 倍のイミド化剤を用いた場合、C≡C 結合の減少が速すぎたため、Figure 3.には、イミド化剤 1.2 倍の割合で作成した生成物の吸光度を示す。また、各反応時間で得た生成物の吸光度は、ベンゼンのスペクトル(1500cm⁻¹)で規格化した。Figure 4.は、末端 C≡C 結合の部分を拡大した。IR 測定の結果、反応時間経過と共に C≡C 結合が減少傾向であるものの、イミド化が進行していた。中でも、反応時間 60min で得られた生成物は、末端 C≡C 結合が安定に存在し、イミド化が十分に進行していることが判明した。以上のことから、これを PETA 末端 IO の最適イミド化条件とした。

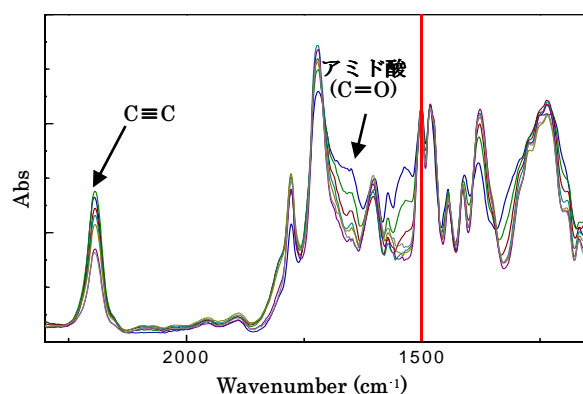


Figure 3. FT-IR spectra of obtained powder in each reaction time

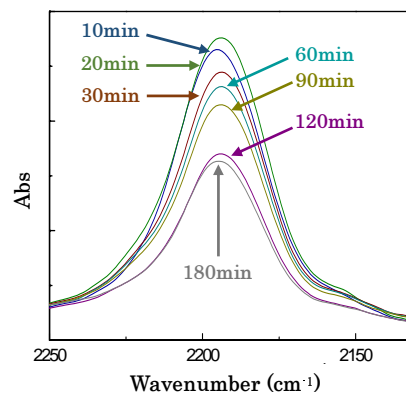


Figure 4. FT-IR spectra (C≡C bond) of obtained imide oligomers in each reaction time

2. PETA 末端 IO 粉末の DSC 測定

1-2.での検討で明らかとなった化学イミド化法(イミド化剤 1.2 倍、室温/60min)を用いて作成した 4 量体 IO の DSC 測定結果を Figure 5.に示す。Figure5.では、別途合成した PETA 末端 IO(n=1)と PEPA 末端 IO(n=1,4)の DSC 曲線を合わせて示す。DSC 測定の結果、PETA 末端を有する 4 量体 IO 粉末において、150°C から 300°C の温度領域において複雑な DSC 変化を示したが、末端基濃度に比例して硬化発熱温度が変化し、従来の末端剤 PEPA を用いた場合よりも硬化温度を大幅に低減できることが予想される。また、PETA 末端を有する 4 量体 IO において、複雑な DSC 変化を示した温度領域(250°C)の IR 測定を別途行ったところ、末端 C≡C 結合の完全な消失が確認された。

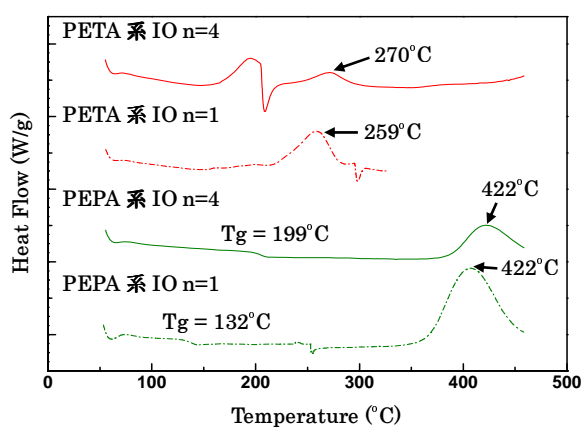


Figure 5. DSC curves of PETA and PEPA terminated a-ODPA/p-ODA imide oligomers(n=1,4)

3. 硬化樹脂の作製と DSC 測定

次に、PETA 末端を有する IO 硬化樹脂の作製を行った。まず、上記の DSC・IR 測定結果を基に、成形温度を従来よりも大幅に低減した 250°C に設定し、IO 粉末を加熱・加圧し、硬化樹脂を得た。尚、PEPA 系硬化樹脂は、370°C で作製した。作製した分子量が異なる PETA 系硬化樹脂および PEPA 系硬化樹脂の DSC 測定結果(Figure 6.)におい

て、PETA 系硬化樹脂の Tg は、リニアポリマー(a-ODPA/p-ODA)より低い温度に観測された。これは、PETA 末端による架橋反応以外の複雑な副反応が要因であると考えられるが、残存する末端硬化発熱は観測されず、IO 粉末を用いて別途行った DSC 測定(2nd Run(460 °C 昇温後)により観測された Tg(232 °C)と同等の値を示したことから、従来の硬化条件を緩和して硬化樹脂を作製できることが示唆された。

4. PETA 末端 IO 硬化樹脂の TGA 測定

次に、作製した分子量が異なる PETA 系および PEPA 系硬化樹脂の TGA 測定を行ったところ、PETA 系硬化樹脂では、300 °C 以上の温度領域において重量減少が観測され、熱安定性が低い結果を示した(Figure 7.)。これは、PETA 系 IO 粉末の DSC 測定結果(Figure 5.)から推測されるように、得られた PETA 末端を有する IO は、合成時の副反応で生じた副生成物の混入により不均質であることに加え、一様な硬化反応の進行を起こすことが難しいことを示している。

[まとめ]

本研究では、樹脂成形時における硬化条件の緩和を目的に、従来の末端基 PEPA に比べ、より低温で硬化成形が期待される末端剤 PETA を用いた非対称熱硬化性 IO の分子設計を行い、熱的物性と硬化特性について PEPA を使用した場合と比較検討を行った。その結果、得られた PETA 末端を有する IO は、均一な化合物ではないものの、従来の硬化条件(370 °C)を低減し、成形体が作製可能であることが明らかとなった。

今後は、PETA 末端基の熱硬化挙動を詳細に検討するために、モデル化合物(p-ODA/PETA)を用いて、①より純度が向上したモデル化合物を得るために、合成・精製条件について検討を行い、②より耐熱性・靱性が向上した PETA 系硬化樹脂を得るために、成形条件の検討を行う。そして、モデル化合物による検討にて明らかとなった合成・精製・成形条件を IO へ適用し、本研究の目的である樹脂成形時において優れた成形性を有し、熱硬化後は高い耐熱性・靱性を発現させ、より成形条件を緩和した IO の開発を進める予定である。

[参考文献]

- 1) T.T. Serafini, *et al.*: *J. of Polymer Sci.*, **16**, 905 (1972).
- 2) J. G. Smith Jr, *et al.*: *J. of Composite Mat.*, **34**, 614 (2000).
- 3) R. Yokota, *et al.*: *High Perform. Polym.*, 2000, 13, 61.
- 4) H. Kimura, *et al.*: *eXPRESS Polymer Letters.*, **7**, (2), 161(2013).
- 5) H. Tsudukiishi, *et al.*: *Polymer Preprints, Japan.*, **62**, (2), 3706(2013).

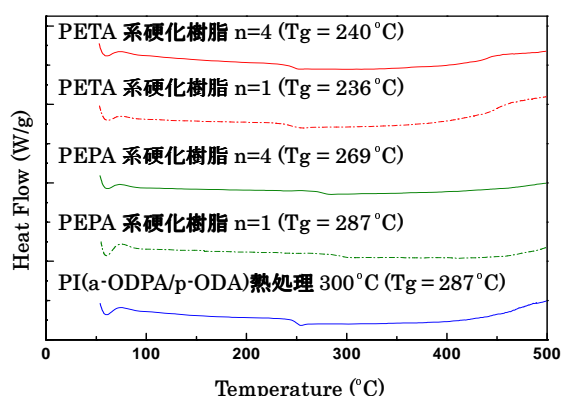


Figure 6. DSC curves of PETA, PEPA terminated a-ODPA/p-ODA cured resins(n=1,4) and linear polymer

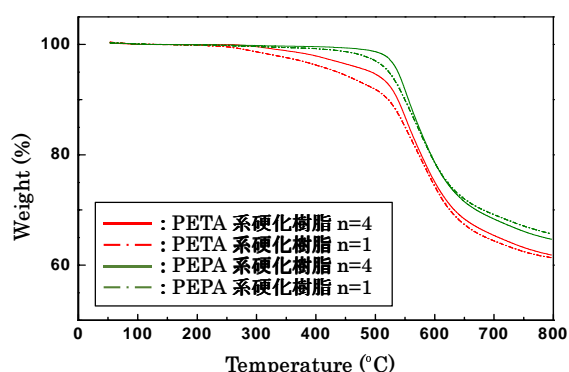


Figure 7. TGA curves of PETA and PEPA terminated a-ODPA/p-ODA cured resins (n=1,4)