

芳香族剛直高分子三次元架橋体フィルムの新規作製法の開発と その耐熱性

(岡山大院・自然¹、岡山大・工²) ○池田 稜², 鈴木友章¹, 内田哲也¹

[要旨] Poly(p-phenylene benzobisoxazole) (PBO) の三次元架橋体は構造内に多くの空隙を有し、高耐熱性等の優れた性質を有する。しかし、成形加工性が極めて悪いためフィルムや繊維状に成形することが困難であった。本研究では PBO 三次元架橋体の前駆体を経由した新規重合法を開発した。この重合法によりフィルム状の PBO 三次元架橋体が作製できるようになった。得られた PBO 三次元架橋体の物性を評価した。

[緒言] Poly(p-phenylene benzobisoxazole)

(PBO) (Fig.1) は、ベンゼン環、オキサゾール環が直線状に繋がっているため、分子鎖が全く折れ曲がることのできない剛直高分子である。PBO 繊維は高強度、高弾性率、高い耐熱性を有することが報告されている[1]。PBO の合成に三官能基性のモノマーを加えることにより、分子鎖に枝分かれや架橋点が導入され、分岐点間を直線状の剛直な PBO 成分で繋いだ PBO 三次元架橋体 (Fig.2-3) を合成できる[2]。その構造中にはナノメートルスケールの空隙が存在し、高性能・高機能材料として期待できる。しかしながら、従来の合成法では成形加工性が極めて悪く、この架橋体をフィルムや繊維への成形、薄膜化することが困難であった。

そこで本研究では、前駆体を経由した直線状の PBO の成形性を向上させる合成法[3-4]を参考にし、PBO 三次元架橋体フィルムの新規作製法を開発した。屈曲性を有する PBO 三次元架橋体の前駆体を合成することで、前駆体の段階で成形を行う。その後、環化反応により PBO 三次元架橋体を作製する二段階重合 (Fig.4) を行った。さらに作製した PBO 三次元架橋体フィルムについて各種物性を評価した。

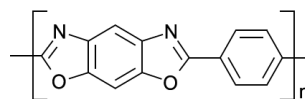


Fig.1 Poly(p-phenylene benzobisoxazole) (PBO).

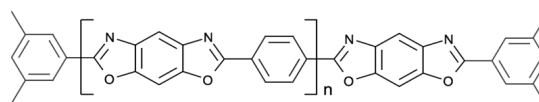


Fig.2 PBO network

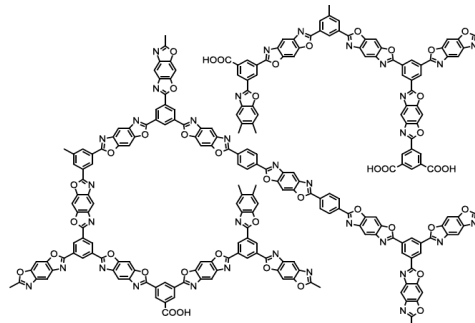


Fig.3 Model structure of PBO network

Preparation of aromatic rigid polymer network film and its thermal stability
Ryo IKEDA², Tomoaki SUZUKI¹, Tetsuya UCHIDA¹, (¹Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, ²Faculty of Eng., Okayama University, 3-1-1 Tsushima-naka, Kita-ku, Okayama 700-8530, Japan) Tel: +81-86-251-8103, Email:tuchida@cc.okayama-u.ac.jp

[実験] 4,6-diaminoresorcinol dihydrochloride (DAR) と chlorotrimethylsilane を良溶媒である N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) 中、窒素雰囲気下で反応させ、DAR のシリル化を行った。NMP 中でシリル化した DAR と二官能基性の terephthaloyl chloride と三官能基性の 1,3,5-benzenetricarbonyl trichloride を窒素雰囲気下で混合した後、成形容器の中で静置して重合を行った。重合の進行によりゲル化が生じアミド結合で繋がった屈曲性を有する PBO

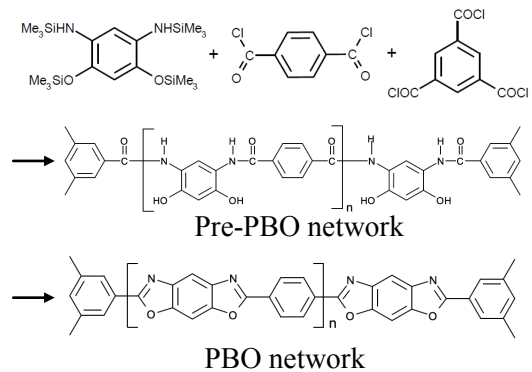


Fig.4 Synthesis of PBO network

三次元架橋体の前駆体 (Pre-PBO 架橋体) フィルムを作製した。得られた Pre-PBO 架橋体フィルムを NMP、蒸留水で精製後、真空加熱プレス機によりプレス成形を行った。350 °C の熱処理による環化反応を行い、オキサゾール環を形成し、目的とする PBO 三次元架橋体フィルムを作製した。その後、熱処理 (450 °C) により未反応基を脱離させた。作製した PBO 三次元架橋体フィルムを赤外吸収 (IR) スペクトル分析、走査型電子顕微鏡 (SEM) による表面および破断面の観察、二酸化炭素吸着測定、熱重量分析 (TGA)、引張試験、曲げ試験、動的粘弾性測定、熱拡散率測定を行った。

[結果と考察] DAR を NMP 溶媒中でシリル化を行うことにより、赤色のシリル化 DAR 溶液が得られた。二官能基性、三官能基性のモノマーを混合することにより、ゲル化が進行し、赤色の Pre-PBO 架橋体を作製した。Pre-PBO 架橋体の合成時の溶液温度や濃度、二官能基性と三官能基性のモノマーの仕込み比を適切な条件で行った結果、Pre-PBO 架橋体の成形性を向上することが可能となった。ゲル化が進行後、NMP と蒸留水で精製を行った。Pre-PBO 架橋体を真空加熱プレス機による成形を行い、薄いフィルム状の Pre-PBO 架橋体を得た。得られた Pre-PBO 架橋体の IR スペクトル分析 (Fig.5a) の結果、Pre-PBO 架橋体特有のアミド結合に由来するピークが見られた。Pre-PBO 架橋体を 350 °C で熱処理を行い、PBO 三次元架橋体を得た (Fig.6)。環化後の PBO 三次元架橋体の IR スペクトル分析 (Fig.5b) の結果、Pre-PBO 架橋体特有のアミド結合に由来

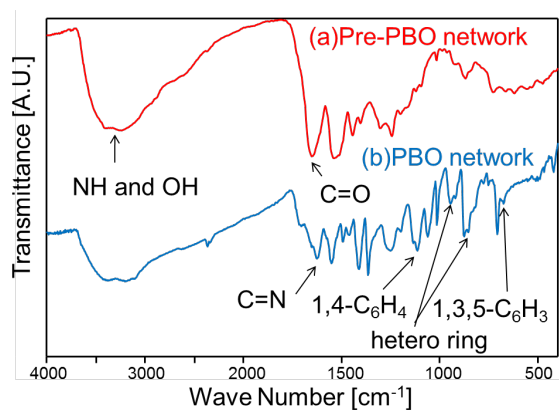


Fig.5 IR spectra of (a)Pre-PBO network (b) PBO network



Fig.6 PBO network

するピークは消え、PBO 三次元架橋体特有のオキサゾール環に由来するピークが見られた。したがって、Pre-PBO 架橋体は環化反応が起こり、目的とする PBO 三次元架橋体を得られたことが確認できた。得られた PBO 三次元架橋体の見かけ密度から算出した空隙率は46%であった。PBO 三次元架橋体の表面および破断面のSEM観察を行った。PBO 三次元架橋体の破断面のSEM観察結果を Fig.7 に示す。大きな欠陥等はほとんど見られなかった。二酸化炭素吸着測定からマイクロ孔(半径1 mm 以下)容量は0.059 mL/g であり、ナノメータースケールの空隙が多く存在する多孔性フィルムであることが分かった。得られた PBO 三次元架橋体の耐熱性を調べるため、TGA を窒素雰囲気下、昇温速度 5 °C/min で行った (Fig.8)。その結果、10%重量減少時の温度は555 °Cであり、高い耐熱性を示すことが分かった。重量減少は二段階であり、PBO 三次元架橋体の構造の変化を検討したところ、400 °C付近で未反応基が脱離していることがわかった。そこで PBO 三次元架橋体を 450 °Cで熱処理し、IR スペクトル分析を行った (Fig.9)。この結果、未処理の PBO 三次元架橋体に見られる未反応 COOH 基のピークが、熱処理後の PBO 三次元架橋体では消失していることが分かった。他の PBO 三次元架橋体の主鎖に関わるピークに変化が見られないことから、未反応 COOH 基のみ脱離したことが確認できた。熱処理後の PBO 三次元架橋体の TGA (Fig.10) の結果、未処理の PBO 三次元架橋体と比べて10%重量減少時の温度が623 °Cとより高い耐熱性を示した。

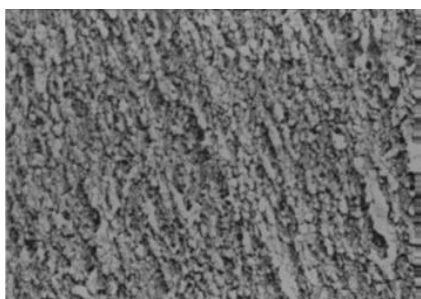


Fig.7 SEM photograph of the fracture surface of PBO network

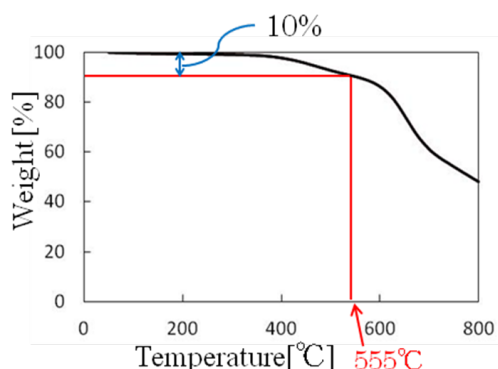


Fig.8 TGA curve of PBO network in nitrogen

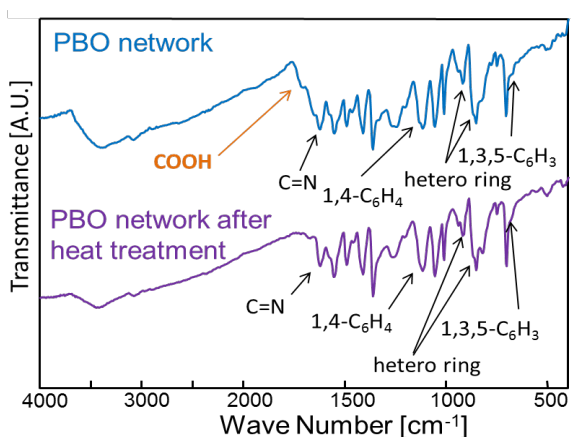


Fig.9 IR spectra of PBO network and heat-treated PBO network

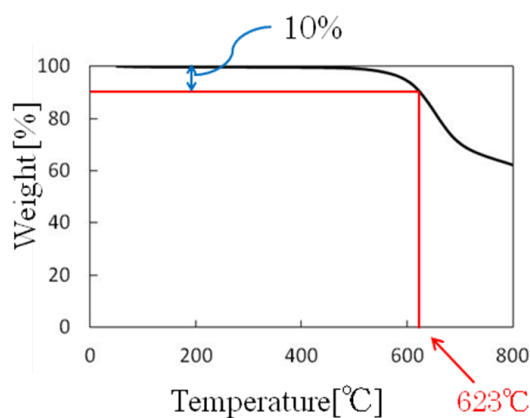


Fig.10 TGA curve of heat-treated PBO network in nitrogen

得られた PBO 三次元架橋体の力学的性質を評価するため、引張圧縮試験機を用いて引張試験、曲げ試験を行った。引張試験、曲げ試験の結果を Table 1 に示す。PBO 三次元架橋体の引張弾性率は 180 ± 80 MPa、曲げ弾性率は 980 ± 830 MPa であった。また、力学的性質の熱に対する安定性を確かめるため、動的粘弾性測定を行った。その結果を Fig.11 に示す。この結果から PBO 三次元架橋体は少なくとも 400 °C までは弾性率がほとんど低下しないことが分かった。得られた PBO 三次元架橋体の面内方向、厚み方向の熱拡散率測定を行った。面内方向、厚み方向について Fig.12 に示す。また、熱拡散率の測定結果を Table 2 に示す。面内方向が 7.4×10^{-7} m²/s で、厚み方向が 3.4×10^{-7} m²/s であった。一般的な断熱材として知られる発砲スチロール板の熱拡散率は 9.4×10^{-7} m²/s であった。この値と比較しても断熱材としての応用が期待できると考えられる。

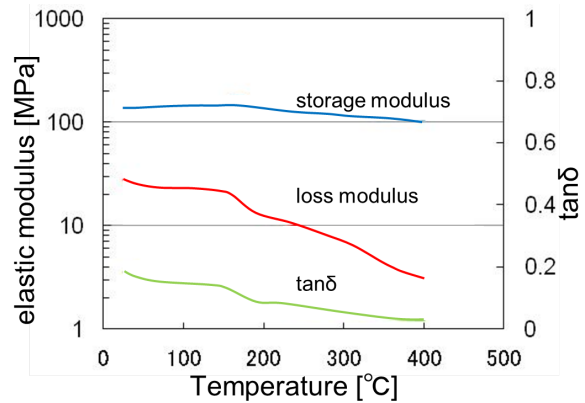


Fig.11 Viscoelastic analyses of PBO network

Table 1 The elastic modulus of PBO network

The tensile elastic modulus (MPa)	180 ± 80
The bending elastic modulus (MPa)	980 ± 830

Table 2 Thermal diffusivity of PBO network in the in-plane direction and the thickness direction

	Thermal diffusivity (m ² /s)
In-plane direction	7.4×10^{-7}
Thickness direction	3.4×10^{-7}

[まとめ]

- Pre-PBO 架橋体を経由して、PBO 三次元架橋体を合成する新規作成法を確立した。
- PBO 三次元架橋体にはナノメータースケールの空隙が存在し、多孔性であることがわかった。
- 熱処理後の PBO 三次元架橋体は 10 %重量減少時の温度が 623 °C であり、高い耐熱性を示した。
- 動的粘弾性の測定結果より PBO 三次元架橋体は 400 °C まで昇温しても弾性率がほとんど低下しないことがわかった。
- 熱拡散率測定結果より PBO 三次元架橋体は低い熱拡散率を有することがわかった。

[参考文献]

- [1] J.F.Wolfe, et al., *Macromolecules*, **14**, 909 (1981)
- [2] T.Uchida, K.Shimamura, K.Kimura, *Sen-I Gakkaishi*, **59** (6), 207 (2003)
- [3] 西野英雄, 特開平 2-247225 (1990)
- [4] M.Hasegawa, et al., *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **17** (2), 253 (2004)