

TriA-X イミドオリゴマーの高性能化に向けた分子設計 —側鎖にフェノキシ基を有する *m*-PDA の導入—

(日大院理工)○遠藤圭悟、青柳隆夫・(カネカ)古田武史・宮内雅彦
(宇宙機構航空部門)石田雄一・(宇宙機構航空部門/カネカ)横田力男

Abstract: We have recently developed novel phenylethynyl-terminated addition type imide oligomer (IO) “TriA-X” which showed excellent heat resistance and melt fluidity due to an asymmetric structure of diamine: 2-phenyl-4,4'-diaminodiphenyl ether (p-ODA). The purpose of this research is to evaluate the effect of copolymerization of p-ODA and a new diamine which is 1,3-diaminobenzene having a pendent phenoxy group (1,3-diamino-4-phenoxybenzene: DAPOB) on thermal and mechanical properties of TriA-X $n=4,7,10$. The *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP) solutions of IOs (DAPOB = 25, 50 mol%) maintained solution state over a month at $n=4,7,10$ and the minimum melt viscosities of IOs (DAPOB = 25, 50 mol%) were sufficiently low at $n=7,10$ and T_g of the cured resins was significantly improved as the copolymerization ratio of DAPOB increased to 50 mol%. DAPOB was found to be a promising guest diamine.

1. 緒言

高耐熱性の炭素繊維複合材料(CFRP)の有望なマトリックスのひとつとして、末端剤に4-フェニルエチニル無水フタル酸(PEPA)を用いた熱硬化性イミドオリゴマー(IO)が知られている¹⁾。JAXA はこれまでにその主鎖構造に剛直かつ非対称構造を導入することで、立体障害による非平面効果により秩序形成が抑制され、優れた熔融流動性と高 T_g を両立した TriA-X²⁾を報告している。

ポリイミド CFRP の樹脂に要求される特性として、① IO が *N*-メチル-2-ピロリドン(NMP)($b.p.=202^\circ\text{C}$)等に 30wt.% 以上溶解して長期間安定であること、②硬化後の耐熱性、③IO を熔融させながら成形できるような熔融粘度が挙げられる。

そこで、本研究ではこの課題への一環として新たに 1,3-ジアミノ-4-フェノキシベンゼン(DAPOB)に着目した³⁾。これは、剛直な *m*-フェニレンジアミン(*m*-PDA)構造と嵩高い側鎖を有するため、硬化樹脂の高耐熱と IO の溶媒に対する高い溶液安定性が期待される。今回、それぞれの重合度($n=4,7,10$)において DAPOB を TriA-X のジアミン p-ODA に様々な比率で共重合させた試料(Fig. 1)について、IO 溶液の長期溶液安定性および熱的・力学的性質の観点で比較した結果を報告する。

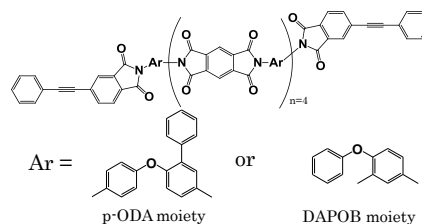


Figure 1. Chemical Structure of TriA-X:IO(PMDA/p-ODA;DAPOB/PEPA) $n=4,7,10$

今回、それぞれの重合度($n=4,7,10$)において DAPOB を TriA-X のジアミン p-ODA に様々な比率で共重合させた試料(Fig. 1)について、IO 溶液の長期溶液安定性および熱的・力学的性質の観点で比較した結果を報告する。

2. 実験

TriA-X:IO(PMDA/p-ODA;DAPOB/PEPA) $n=4,7,10$ の合成および硬化樹脂作製

窒素雰囲気下、ジアミン(p-ODA;DAPOB)を溶媒 NMP に投入した。溶解後、酸二無水物 PMDA を加え、溶解確認後、末端剤 PEPA を量り入れ、攪拌、溶解させて濃度 30 wt.% のアミド酸オリゴマー溶液を得た。ジアミン共重合比はモル比で p-ODA:DAPOB = 100:0, 75:25, 50:50, 25:75, 100:0 とした。この溶液を窒素雰囲気下 $180^\circ\text{C}/5\text{h}$ 溶液熱イミド化させ、IO 溶液を得た。この溶液を純水に再沈殿させ、メタノールで洗浄後、 $200^\circ\text{C}/5\text{h}$ 真空乾燥して IO 粉末を得た。これを $400^\circ\text{C}/1\text{h}$ で熱硬化させ、硬化樹脂フィルムを得た。

3. 結果・考察

3.1. TriA-X $n=4$ における DAPOB の共重合効果

■**溶液安定性** IO(DAPOB 0%)は溶液作製後、数日でゲル化した(Table 1.)。これは p-ODA の側鎖フェニル基と既述の非対称構造の効果よりも PMDA の棒状平面構造の影響が強く、分子鎖間で凝集するためと考えられる。一方、IO(DAPOB 25%)、IO(DAPOB 50%)の溶液は 1 か月以上安定であった。これは、ジアミン p-ODA の側鎖フェニル基に加えて DAPOB の嵩高いフェノキシ基の効果、およびジアミンを共重合することで分子鎖がランダム構造をとることが有効に働くと考えられる。一方、IO(DAPOB 75%)、IO(DAPOB 100%)では溶液作製直後にゲル化した。これは、DAPOB の共重合による効果があっても、分子鎖に *m*-PDA 構造を多く含むようになって IO 分子鎖の剛直性が増したためと予想される。よって、DAPOB を TriA-X のジアミン p-ODA に共重合させた場合の溶液

安定性は IO 分子鎖のランダム構造と嵩高い基が大きく影響することがわかった。

■**耐熱性** DAPOB の共重合比が増すにつれて T_g は上昇し (Table. 1)、 T_g 後の貯蔵弾性率の低下が小さくなることがわかった (Fig. 2)。よって、DAPOB の共重合割合が増すにつれて分子鎖の剛直性が増し分子運動が抑制すると推測される。

■**溶融流動性** 全ての共重合比において TriA-X (n=4 p-ODA100%) と同等の低い溶融粘度が観測されることがわかった (Table. 1)。PMDA は剛直平面構造であるため、耐熱性向上には優れた効果があるが、溶融流動性を低下させる問題がある。一方、p-ODA は柔軟なエーテル結合を有しており、さらに非対称構造による非平面効果によって分子の自由体積が増加し、溶融粘度を大幅に低下させる効果がある。また、新たに TriA-X に導入した DAPOB は嵩高いフェノキシ基を有し、また非対称構造であるため、分子間の凝集を抑制し、溶融流動性を向上させると期待される。DAPOB の共重合によって、分子の剛直性は増すが、溶融流動性は維持されていると推測できる。

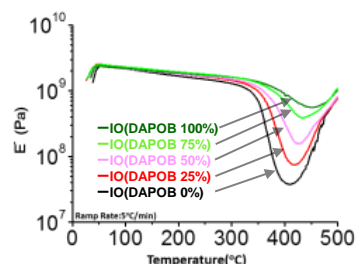


Figure 2. DMA curves of cured resins derived from IO(DAPOB 0~100%) n=4

3.2. DAPOB 共重合 TriA-X の高分子量化 (n=7,10 の作製)

上記の結果から、溶液安定性、耐熱性、溶融流動性のバランスの取れたジアミン共重合比 (p-ODA; DAPOB=75:25, 50:50) で高重合度の TriA-X n=7, 10 を作製し、評価を行った。

■**溶液安定性** IO(DAPOB 25%)、IO(DAPOB 50%) とともに (Table 2.)、重合度を増す (n=10) と溶液安定性は低下する傾向にあるが取り扱いには十分で DAPOB の共重合効果は重合度を増やしても有効であることが分かった。

■**耐熱性** DAPOB の共重合比が大きくなるにつれて T_g が増加し、貯蔵弾性率の低下が小さくなることが分かった (Fig. 3)。これは n=4 と同様に分子鎖の剛直性が増したためと考えられる。

■**溶融流動性** 溶融粘度の値は DAPOB を共重合した場合、どの共重合比でも p-ODA100% の場合の半分以下と大幅に低下することが分かった (Fig. 4) (Table 2.)。この要因として、ジアミン共重合によって分子鎖がランダム化したこと、DAPOB の嵩高いフェノキシ基によって分子鎖同士の凝集が阻害されることが挙げられる。

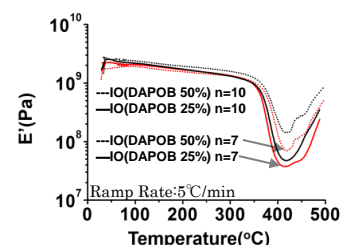


Figure 3. DMA curves of cured resins derived from IO(DAPOB 25,50%) n=7,10

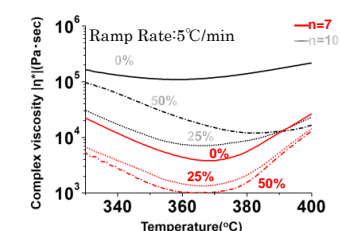


Figure 4. Melt viscosity curves of IO(DAPOB 25,50%) n=7,10

Table 1. Properties of TriA-X n=4

Diamine ratio p-ODA:DAPOB	Imide Oligomer		Cured Resin
	Min melt viscosity (Pa·sec)	Solution Stability ^{a)}	Tg(°C) DMA
100:0	63	Δ	351
75:25	105	○	364
50:50	77	○	374
25:75	86	×	380
0:100	78	×	388

a) In NMP 35wt.% ○: stable for a few months, Δ: gelation after a few days, ×: gelation just after preparing solution

Table 2. Properties of TriA-X n=7, 10

n ^{a)}	Diamine ratio p-ODA:DAPOB	Imide Oligomer		Cured Resin
		Min melt viscosity (Pa·sec)	Solution Stability ^{b)}	Tg(°C) DMA
7	100:0	3800	Δ	349
	75:25	1340	○	358
	50:50	1010	○	364
10	100:0	108776	Δ	352
	75:25	7087	○	359
	50:50	11962	○	367

a) Degree of polymerization
b) In NMP 35wt.% ○: solution for a few months, Δ: gelation after a few days

4. 結言

TriA-X の高重合度化の課題であった高耐熱性・高溶解性・高溶融流動性を同時に実現する熱硬化性イミドオリゴマーの作製が新規ジアミン DAPOB を導入することで可能であることがわかった。

参考文献

1) P.M. Hergenrother and J.G. Smith Jr., *Polymer*, 35, p.4857 (1994) 2) M. Miyauchi, et al., *Polymer J.*, 44, 959 (2012) 3) 遠藤圭悟ほか 第 65 回高分子学会年次大会予稿集, N65-2038 (2016)

謝辞

ジアミン DAPOB を提供していただきました和歌山精化株式会社殿に深く感謝いたします。