

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 4 月 13 日現在

機関番号：84421

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25410234

研究課題名(和文) 低温硬化型新規熱硬化性イミド化合物を利用した新しいネットワークポリマーの創製

研究課題名(英文) New Network Polymers Using Low Temperature Curable Novel Thermosetting Imide Compound

研究代表者

木村 肇 (Kimura, Hajime)

地方独立行政法人大阪市立工業研究所・有機材料研究部・研究主任

研究者番号：60416287

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：フェニルエチニルカルボニル基を有する酸無水物と各種ジアミン化合物から、フェニルエチニルカルボニル基を両末端に有する新規熱硬化性イミド化合物を新しく合成した。得られたフェニルエチニルカルボニル基を有する新規熱硬化性イミド化合物の熱硬化挙動を解析した結果、フェニルエチニルカルボニル基の硬化反応は約200℃で進行し、フェニルエチニル基に比べて150℃以上低温でその硬化反応が進行することが明らかになった。また、フェニルエチニルカルボニル基を両末端に有する熱硬化性イミド化合物から得られるネットワークポリマーは、非常に優れた耐熱性および耐熱分解性を示した。

研究成果の概要(英文)：A novel thermosetting imide compound having a respective phenylethynyl carbonyl group at both terminal ends was newly synthesized from an acid anhydride having a phenylethynyl carbonyl group and various diamine compounds. The thermosetting behavior of the obtained novel thermosetting imide compound having phenylethynyl carbonyl groups was analyzed through differential scanning calorimetry measurements and infrared spectroscopic analysis. As a result, it became clear that a curing reaction of phenylethynyl carbonyl groups proceeds at approximately 200°C, and that the curing reaction thereof proceeds at a temperature that is lower by 150°C or more compared to that of phenylethynyl groups. Moreover, a network polymer obtained from a thermosetting imide compound having respective phenylethynyl carbonyl groups at both terminal ends exhibited extremely superior heat resistance and thermal decomposition resistance.

研究分野：熱硬化性樹脂

キーワード：熱硬化性イミド フェニルエチニル

1. 研究開始当初の背景

(1) 代表的な耐熱性高分子材料である芳香族ポリイミドは、その優れた耐熱性、力学的特性、電気的性質から、携帯電話やパソコンのフレキシブル回路基板など、電子材料を中心に幅広く利用されている。しかし、芳香族ポリイミドは主鎖骨格の剛直さゆえに一般的に不溶・不融であり、高温での流動性に乏しいため、フィルム形状以外への成形性に難があり、例えば厚板や炭素繊維複合材料(CFRP)などへの適用は容易ではない。

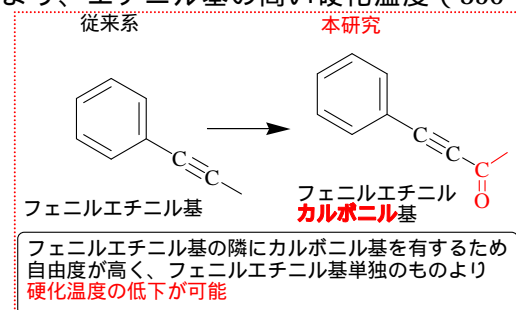
(2) そこで、芳香族ポリイミドを各種成形材料や CFRP のマトリックス樹脂として用いるために、主鎖のイミド骨格の分子量を小さくし、末端を熱硬化性反応基で修飾した熱硬化性ポリイミド(熱付加型イミドオリゴマー)が開発されている[1-2]。

(3) 熱付加型イミドオリゴマーの中で最もよく知られている熱硬化性反応基としては、フェニルエチニル基がある。フェニルエチニル基を末端に有する熱付加型イミドオリゴマーは硬化温度が非常に高く、プロセスウィンドウが広いという特徴がある。末端のフェニルエチニル基は、約 350~370 で揮発物等の副生成物を発生することなく反応・硬化し、3次元構造を有するネットワークポリマーとなる。得られるネットワークポリマーは芳香族ポリイミド同様に優れた耐熱性、機械的性質および耐薬品性等を発揮することが知られている[1]。

(4) しかしながら、これらのフェニルエチニル基を末端に有する熱付加型イミドオリゴマーは、得られる硬化物は非常に優れた耐熱性および強靱性を併せ持つものの、硬化温度が非常に高く(350-370)、宇宙航空用材料など特殊な用途以外に適用するのは難しい。

2. 研究の目的

(1) 我々は、フェニルエチニル基に代わる熱硬化性反応基としてフェニルエチニルカルボニル基に着目している。フェニルエチニルカルボニル基は、エチニル基に隣接するカルボニル基の存在によりエチニル基よりも分子鎖の自由度が高くなると予想される。また、フェニルエチニルカルボニル基は、エチニル基に隣接する電子吸引性のケトン基により、エチニル基の高い硬化温度(350~



370) を低下させることができると考えられる。

(2) 本研究では、フェニルエチニルカルボニル基を両末端に有するイミド化合物について構造の異なるものを数種類合成し、それぞれの構造と硬化挙動の関係、および得られる硬化物の特性と構造の関係について検討した。

3. 研究の方法

(1) フェニルエチニルカルボニル基を両末端に有するイミド化合物の合成

フェニルエチニルカルボニル基を末端に有するイミド化合物の合成は、化学イミド化法により行った[3-4]。

(2) 合成例：1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(133APB)を使用した系

ジアミン化合物として、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(133APB)を使用した場合について記載する。133APB(5.84g, 20mmol)と N-メチル-2-ピロリドン(NMP, 40ml)を攪拌機、塩化カルシウム管を備えた三口フラスコに仕込んだ。次に、フェニルエチニルカルボニル基を有するフタル酸無水物 PETA(11.06g, 40mmol)を、この溶液中に添加した。反応は室温で 24 時間攪拌することにより、まず対応するアミック酸の合成を行った。次に、ピリジン(6.32g, 80mmol)および無水酢酸(8.16, 80mmol)をゆっくりとこの溶液中に添加し、さらに室温で 30 分攪拌を続けることによりアミック酸からのイミド化を行った。得られた溶液を蒸留水に注ぎ、沈殿物として生成物を採取した。生成物は蒸留水で洗浄し、ろ過した後、60 で減圧乾燥を行った。得られた生成物の構造は、¹H-核磁気共鳴スペクトル(NMR)測定および赤外分光分析(IR)によってその構造を同定・確認した。

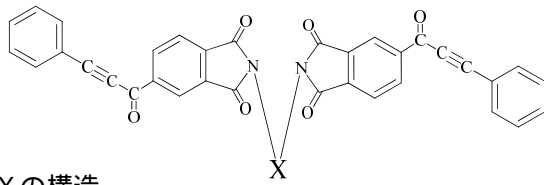
(3) フェニルエチニルカルボニル基を両末端に有するイミド化合物の硬化反応(硬化物の作製)

フェニルエチニルカルボニル基を両末端に有するイミド化合物について、その硬化物の作製を注型法により行った。

また、熱硬化性イミド化合物の応用展開として、これを紙基材に含浸し、硬化させた複合材の作製を行った。まず、合成した熱硬化性イミド化合物を NMP に溶解させた。次に、熱硬化性イミド化合物を溶解させた NMP 溶液を紙(王子製紙製)に含浸し、NMP を乾燥させることにより、樹脂が 50%紙に含浸したプリプレグを作製した。得られたプリプレグについて、オープン中硬化反応を行い、熱硬化性イミド化合物を用いた紙基材複合材を作製した。

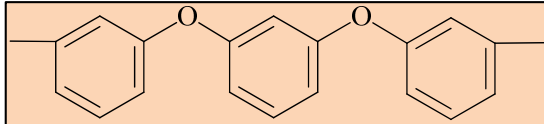
4. 研究成果

(1) 合成した熱硬化性イミド化合物以下の3種類の化合物を合成した。

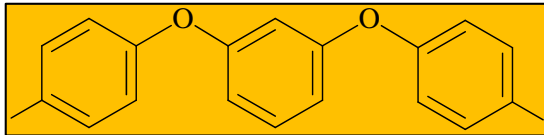


Xの構造

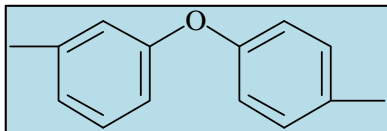
133APB



134APB

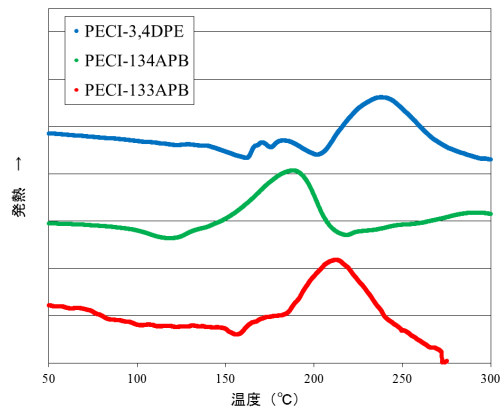


34DPE



(2) 硬化挙動

フェニルエチニルカルボニル基を有するイミド化合物の示差操作熱量測定(DSC)曲線を示す。

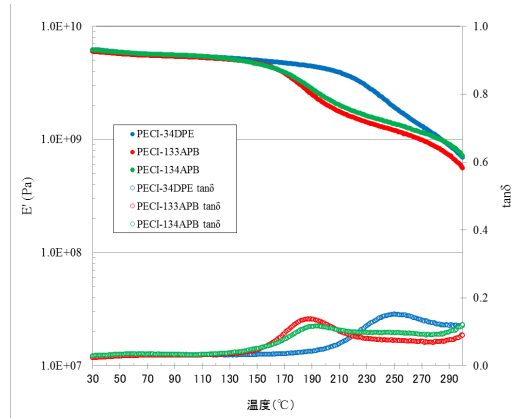


DSCの結果から、いずれのサンプルについてもフェニルエチニルカルボニル基の反応による発熱ピークが観測された。またPEI-133APB サンプルの発熱ピーク温度は212、PEI-134APB サンプルのピーク温度は188、そしてPEI-34DPE サンプルのピーク温度は237であった。いずれもフェニルエチニル基の発熱ピーク温度である350-370比べ、そのピーク温度を約100以上低下させることができることが明らかになった。以上の結果は、フェニルエチニルカルボニル基が、エチニル基に隣接するカルボニル基の存在によりエチニル基よりも分子鎖の自由度が高いため、およびエチニル基に隣接

する電子吸引性のケトン基によるものと考えられる。

(3) 動的粘弾性試験(DMA)

フェニルエチニルカルボニル基を両末端に有する熱硬化性イミド化合物を用いて作製した紙基材複合材の動的粘弾性測定結果を示す。

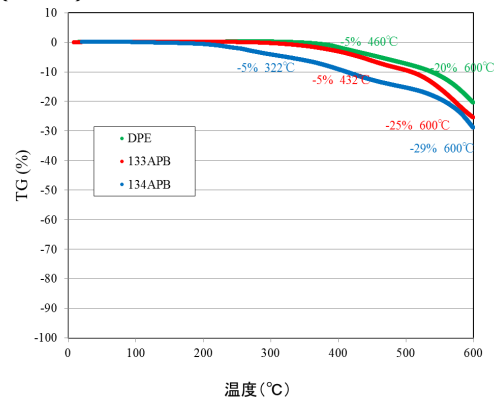


tan の温度分散曲線のピーク温度で評価したガラス転移温度(Tg)を検討した結果、PEI-133APB および PEI-134APB を用いた系のガラス転移温度は両方ともに約186であり、ほぼ同じ値を示した。それに対してPEI-34DPE を用いた系はガラス転移温度が約250を示し、耐熱性が高いことが明らかになった。これはPEI-34DPE を用いた系の硬化温度がPEI-133APB および PEI-134APB の系よりも高いことが1つの要因として考えられる。また、PEI-34DPE を用いた系は、PEI-133APB および PEI-134APB の系よりもその主鎖骨格のフェニルエーテル結合の長さが短く、より分子運動が束縛されるためとも考えられる。

さらに、いずれの系も非常に高いガラス転移温度を示したが、これはフェニルエチニルカルボニル基の重合により、その骨格中に導入されるポリエーテル構造や多環芳香族構造により分子の相互作用が高くパッキングしやすくなり、分子運動が抑制されるためと思われる。

(4) 熱重量分析(TG)

フェニルエチニルカルボニル基を両末端に有する熱硬化性イミド化合物3種の熱重量(TG)分析の結果を示す。



また 5%熱分解温度および 600 での残炭率を求めた結果を表に示した。最も耐熱分解温度が高いのは PECl-34DPE から得られるネットワークポリマーであり、5%熱分解温度は 460、600 での残炭率は 80%と非常に高い値を示し、耐熱分解性に優れていることがわかった。これはフェニルエチニルカルボニル基が重合してその骨格中に導入されるポリエーテル構造および多環芳香族構造により耐熱分解性が発揮されたもの、およびその主鎖骨格であるフェニルエーテル基が短く、分子運動が抑制されているためと考えられる。

Xの構造	5%熱分解温度	残炭率
133APB	432	75%
134APB	322	71%
34DPE	460	80%

(5) まとめ

本研究では、フェニルエチニルカルボニル基を両末端に有する熱硬化性イミド化合物を新しく合成し、その硬化挙動および得られる硬化物の特性評価を行った。

フェニルエチニルカルボニル基を両末端に有する熱硬化性イミド化合物の合成は、フェニルエチニルカルボニル基を有する酸無水物、対応するアミンから化学イミド化法によって定量的に得られた。検討を行った結果、フェニルエチニルカルボニル基は、フェニルエチニル基よりも約 100 以上低温で硬化することがわかった。これまでフェニルエチニル基を末端に有する熱付加型イミドオリゴマーは、硬化温度が非常に高く(350-370)宇宙航空用材料など特殊な用途以外に適用するのは難しかった。本研究によりフェニルエチニル基の代わりにフェニルエチニルカルボニル基を用いることで、硬化温度の低温化(硬化温度:約 200~250)が図れることが明らかになった。これは、フェニルエチニルカルボニル基が、エチニル基に隣接するカルボニル基の存在によりエチニル基よりも分子鎖の自由度が高いこと、およびエチニル基に隣接する電子吸引性のケトン基によるものと考えられる。

フェニルエチニルカルボニル基を有するイミド化合物を硬化して得られるネットワークポリマーの構造について検討した結果、得られる硬化物はその構造中にポリエーテル構造および多環芳香族構造が生成していることが明らかになった。

フェニルエチニルカルボニル基を両末端に有する熱硬化性イミド化合物を硬化させて得られるネットワークポリマーは、熱重量分析および動的粘弾性測定の結果、その構造

中にポリエーテル構造および多環芳香族構造を有しているため、耐熱分解性および耐熱性に優れていることがわかった。

以上の結果、フェニルエチニルカルボニル基を両末端に有するイミド化合物はその優れた耐熱性と耐熱分解性、および低温硬化性を利用して、宇宙航空分野以外の様々な分野に応用可能と考えられる優れた材料である。

<引用文献>

- [1]Connell J.W., Smith J.G.Jr., Hergenrother P.M., J. Macromol. Sci., Part C: Polymer Reviews, **40**, 207-230(2000).
 [2]Hergenrother P.M., High Perform. Polym., **15**, 3-45(2003).
 [3]Volksen W., Adv. Polym. Sci., **117**, 111-164(1994).
 [4]Kailani M.H., Sung C.S.P., **31**, 5771-5778(1998)

5. 主な発表論文等

(学会発表)(計 5件)

木村 肇,大塚 恵子,松本 明博,米川 盛生,「低温硬化型新規熱硬化性イミド化合物を利用した新しいネットワークポリマー」,第 65 回高分子学会年次大会,神戸国際会議場・展示場,2016 年 5 月 27 日

木村 肇,大塚 恵子,松本 明博,米川 盛生,大石 好行,「低温硬化型新規熱硬化性イミド化合物を利用した新しいネットワークポリマー」,精密ネットワークポリマー研究会 第 9 回若手シンポジウム,兵庫県立大学,2016 年 3 月 4 日

木村 肇,大塚 恵子,松本 明博,米川 盛生,大石 好行,「低温硬化型新規熱硬化性イミド化合物を利用した新しいネットワークポリマー」,第 65 回ネットワークポリマー講演討論会,新潟大学,2015 年 10 月 7-9 日

木村 肇,大塚 恵子,松本 明博,大石 好行,「低温硬化型新規熱硬化性イミド化合物を利用した新しいネットワークポリマー」,第 23 回ポリマー材料フォーラム,奈良県新公会堂,2014 年 11 月 6-7 日

木村 肇,大塚 恵子,松本 明博,大石 好行,「低温硬化型新規熱硬化性イミド化合物を利用した新しいネットワークポリマー」,第 22 回ポリマー材料フォーラム,タワーホール船堀,2013 年 11 月 28-29 日

6. 研究組織

(1)研究代表者

木村 肇(Kimura Hajime)
 大阪市立工業研究所・有機材料研究部
 研究主任
 研究者番号:60416287

(2)研究分担者

大塚 恵子(Ohtsuka Keiko)

大阪市立工業研究所・有機材料研究部
研究主幹
研究者番号：50416286

松本 明博 (Matsumoto Akihiro)
大阪市立工業研究所・企画部
部長
研究者番号：40416285

大石 好行
岩手大学・理工学部・教授
研究者番号：90194076

(3)研究協力者

石田 雄一 (Ishida Yuichi)
宇宙航空研究開発機構