

ポリイミド/ケイ素系高分子 複合体の熱的・機械的性質

神奈川大学工 池田 篤、中村茂夫 三井化学総研 伊藤正義 宇宙研 横田力男

緒言

高分子材料は高性能高機能化に伴いますますその用途を拡大している。なかでも代表的な耐熱性ポリマーである芳香族ポリイミド(PI)は、イミド環の分子間秩序構造および幾何学的平面性からの面内配向性のとりやすさ、特に製膜とイミド化条件の制御により熱的、力学的性質の調節が可能となり、宇宙航空や電気電子産業分野を中心に幅広く用いられている¹⁾。しかし、技術の進歩に伴い、より高度な高分子材料が要求されるようになり新たな対応が必要とされている。その方法として、ポリマーブレンドや共重合化が検討され、中でもPIは前駆体のポリアミド酸(PAA)が有機溶剤に易溶であることから、ポリマーブレンドが有効と考えられる。

一方、無機ケイ素系材料はPIのような有機高分子に比べて、高い耐熱性を有するが脆い。しかし、ケイ素を含む無機系高分子材料は、Siのもつ特異な性質から従来なかった物質領域、すなわち耐熱性、難燃性がセラミックスに近く、加工性、力学特性が有機高分子に近い軽量な材料となりうる可能性を有しており、近年盛んに研究されている。なかでも、新規に開発されたポリフェニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン(MSP-1)は分子内にSi-H結合、C≡C結合を有する無機ケイ素系高分子として知られ、ベンゼン、トルエン、テトラヒドロフランなどの溶媒に易溶である。また、Si-H結合とC≡C結合は比較的低温(200°C)で反応して、徐々に架橋構造を形成し、300°C以上でC≡C結合の開裂によりさらに架橋密度が増し、耐熱性ケイ素含有熱硬化性樹脂となる。その耐熱性は窒素中では900°Cにおいても90%近い重量残存率を示す^{2,3)}。

そこで、MSP-1の強度や機械的特性にPIの靱性を付け加え、同時に不溶、不融のPIの難加工性を改善することを目的とし、PIの前駆体であるPAAの段階でMSP-1と複合化することにより、双方の利点をいかした耐熱かつ高温機械的特性を有する複合材料の開発を試み、その熱的、機械的特性について検討をした。

結果と考察

試料の調整

PIの前駆体PAAは酸無水物にピロメトリト酸二無水物(PMDA)、ジアミンにオキシジアミン(ODA)、溶媒にはジメチルアセトアミド(DMAC)を用いて、窒素雰囲気下にて常法により合成をした。MSP-1は三井化学より提供されたもの²⁾をそのまま用いた。それぞれの化学構造はFig.1に示す。

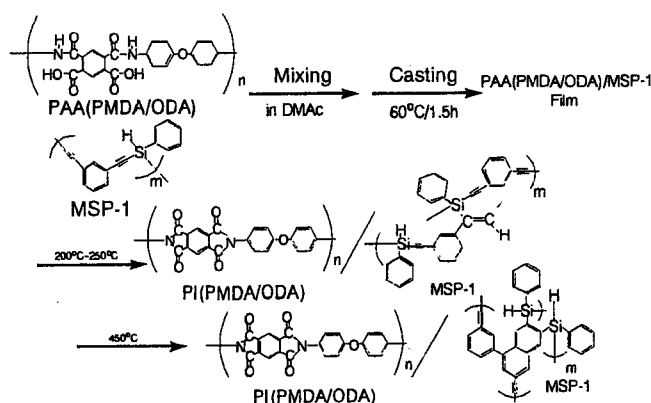


Figure 1. Imidization and thermal curing reaction of PAA(PMDA/ODA)/MSP-1

複合体試料の調製と組成

本研究では、ブレンドは重量比を(PI/MSP-1)、(7:3)、(5:5)、(3:7)の3種類について検討した。試料の調製はPAA10%DMAC溶液とMSP-1をそれぞれの重量比で秤りとり、密栓して室温で攪拌混合した。いずれの混合溶液も透明であったがPAAと同様に空气中、160°C/1.5h作成したフィルムは濁っており、相分離することが観測された。このフィルムを200-250°Cに加熱するとPAAはイミド化が、MSP-1はヒドロシリル化が起こる。さらにこの試料を450°Cまで加熱するとPIには構造の変化はないが、MSP-1はC≡C結合が開裂して架橋構造を完成させると考えられている。Fig.1に混合系の熱イミド化および熱硬化反応を示す。

Fig.2にPAA、PAA(PMDA/ODA)/MSP-1(5:5)、MSP-1のDSC曲線を示す。

MSP-1のDSC曲線には200°C付近に発熱ピークが、300°C以降にはブロードな発熱変化が観測される。これらの発熱ピークはIRにより前者はヒドロシリル化に、後者はC≡C結合の開裂による架橋反応に対応することが明らかにされている²⁾。またPAAのDSC曲線は、すでに報告されているように150~200°Cにイミド化の吸熱ピークが見られるのみである。

一方、PAA(PMDA/ODA)/MSP-1(5:5)のDSC曲線は、先に述べた各成分に相当するピークがみられ、ちょうどMSP-1とPAAのDSC曲線を重ね合わせた曲線となり、混合系でも各成分は単独で反応がすると予測される。

PAA(PMDA/ODA)/MSP-1(5:5)の各段階熱処理フィルムのIR変化をFig.3示す。

Fig.3から未処理PAA/MSP-1フィルムには1653cm⁻¹と1558 cm⁻¹にアミド特有の吸収と2156cm⁻¹にMSP-1のC≡C結合の吸収がみられる。これを200°Cまで熱処理するとアミド酸の吸収は減少し、1718 cm⁻¹と1775 cm⁻¹にイミド特有の吸収がFig.2に対応して表われ、イミド化の進行が確認される。しかしここでは、MSP-1のC≡C結合の吸収に変化はなく、これを450°C熱処理するとイミドの吸収はほとんどそのまま、MSP-1のC≡C結合の吸収が減少をする。500°CではほぼC≡C結合が開裂し、MSP-1の架橋反応が進行することがわかる。

これらのIRとDSCの結果より、PIとMSP-1は単独で反応していることが予測されるためと推察される。

Fig.4に組成比の異なるPAA/MSP-1混合試料のDSC曲線を示す。Fig.4からPAAの含有率が増加するに従いMSP-1単独では、200°C付近に見られた発熱ピークは高温側にシフトする。これは、剛直なPI分子鎖が混合することでMSP-1の運動がしにくくなり、MSP-1のヒドロシリル化反応が抑制されるためと推測される。

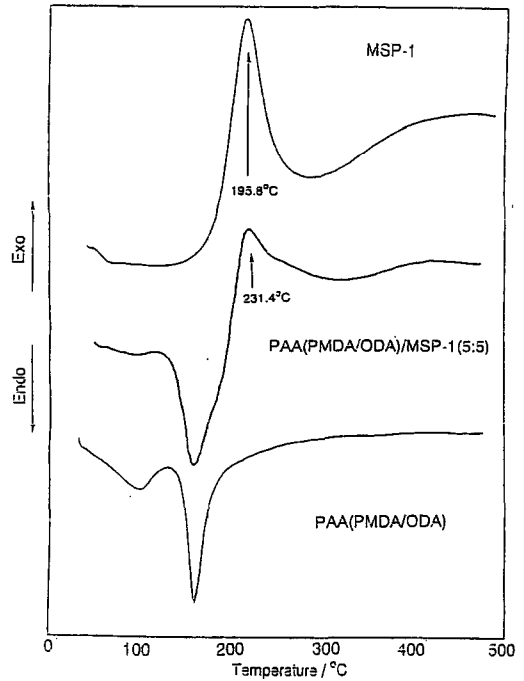


Figure 2. DSC curves of PAA(PMDA/ODA), PAA(PMDA/ODA)/MSP-1 and MSP-1

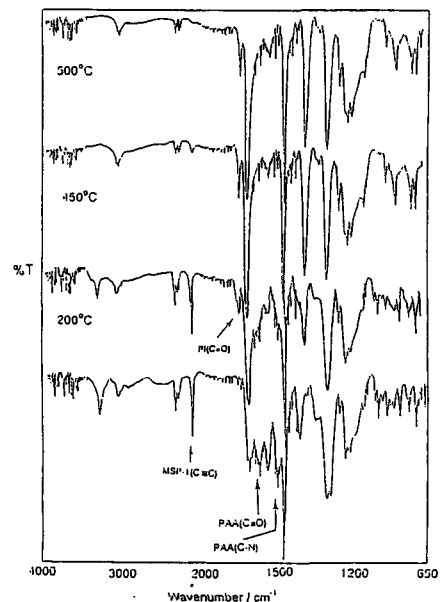


Figure 3. FT-IR spectra of PAA(PMDA/ODA)/MSP-1(5:5)

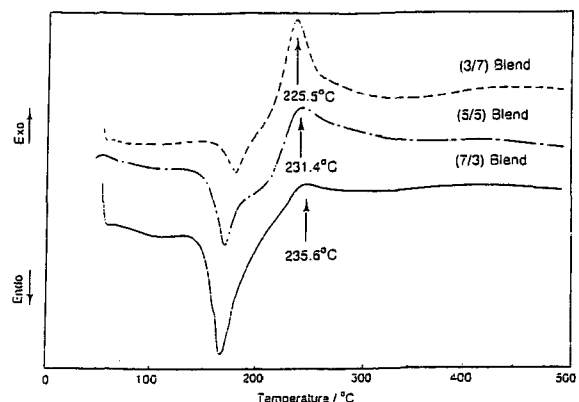


Figure 4. DSC curves of various PAA(PMDA/ODA)/MSP-1

耐熱性

MSP-1、PI、各複合体のTG曲線をFig.5にその結果をTable.1を示す。

いずれの複合体のTG曲線にも570°C付近にエーテル結合とイミド環の熱分解による重量減少がみられる。その後は900°Cまで緩やかに減少する。

Table.1に示す様に900°CにおけるPIとMSP-1単独の重量残存率から算出した複合体の重量残存率を計算値と比較すると、ほぼ同じ値となることから、これらの複合体は組成比に応じた耐熱性を有し、おのおのが主として単独で反応していることが明らかにされた。

熱的機械的性質

複合体フィルムによる引張り試験の結果をTable.2示す。いずれの組成でも複合フィルムは330°C熱処理で他の熱処理温度と比べて破断伸びが大きく、一方熱処理温度が高温になるにつれて(400°C、450°C)、系内のMSP-1の架橋密度が増加することにより弾性率は向上する。しかし、(7:3)複合体の400°C熱処理フィルムの破断伸びは17.0%と大きく、450°Cでも11.2%と、また(5:5)複合体は400°C、450°Cともに約5%の破断伸びを示すなどMSP-1単独にはない伸びを示し、MSP-1の機械的性質が改善されたことが明らかとなった。

TMA測定をFig.6に、またその結果をTable.3に示す。PIフィルムが400°Cで急速に伸びを示すのに対して、各複合体フィルム500°C以上の高温までほとんど変化せず、MSP-1の含有量が増すと熱膨張係数(C.T.E.)は低下し、優れた寸法安定性を示す。これは、PIフィルムのC.T.E.の調節に有効な手段となる可能性を示している。

積層フィルムの成形

上記に示したように、熱および機械的性質はブレンド比に強く依存することが明らかとなったことから、例えば外側には耐熱性に優れるMSP-1含有率の高いフィルムを、また内側には機械的性質に優れるPI含有率の高いフィルムを用いて新たな材料への期待ができる。

Fig.7は、2-3枚のPAA/MSP-1フィルムの積層フィルム成形の模式図である。

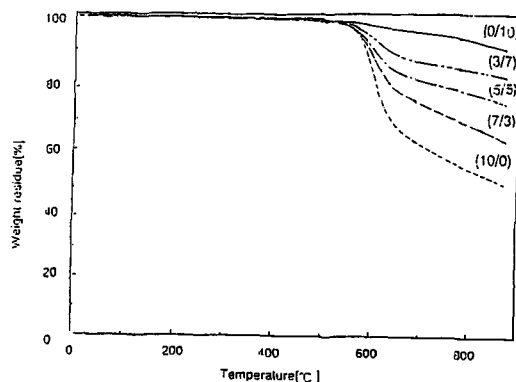


Figure 5. TG curves of various PI(PMDA/ODA)/MSP-1

Table 1. Thermal stability of various PI(PMDA/ODA)/MSP-1

Sample	5% wt. loss °C	10% wt. loss °C	Residual wt% at 900°C	Residual _{PI} wt% at 900°C
PI/MSP-1 (10/0)	572	591	44.9	—
PI/MSP-1 (7/3)	571	597	59.8	59.0
PI/MSP-1 (5/5)	577	605	70.3	67.6
PI/MSP-1 (3/7)	582	617	75.2	76.6
PI/MSP-1 (0/10)	666	—	90.3	—

Table 2. Mechanical properties of PI(PMDA/ODA) and PI/MSP-1 blend films

Sample	330°C		
	E GPa	σ_b GPa	ϵ_b %
PI(PMDA/ODA)	2.09	0.180	107.9
PI(PMDA/ODA)/MSP-1(7:3)	2.86	0.128	20.8
PI(PMDA/ODA)/MSP-1(5:5)	2.66	0.115	8.5
PI(PMDA/ODA)/MSP-1(3:7)	3.17	0.033	1.9
Sample	400°C		
	E GPa	σ_b GPa	ϵ_b %
PI(PMDA/ODA)	2.44	0.200	99.1
PI(PMDA/ODA)/MSP-1(7:3)	2.88	0.136	17.0
PI(PMDA/ODA)/MSP-1(5:5)	2.88	0.092	4.8
PI(PMDA/ODA)/MSP-1(3:7)	3.33	0.033	1.0
Sample	450°C		
	E GPa	σ_b GPa	ϵ_b %
PI(PMDA/ODA)	2.38	0.199	101.9
PI(PMDA/ODA)/MSP-1(7:3)	2.77	0.118	11.2
PI(PMDA/ODA)/MSP-1(5:5)	3.08	0.095	5.3
PI(PMDA/ODA)/MSP-1(3:7)	2.84	0.024	0.9

E: Young's modulus, σ_b : tensile strength, ϵ_b : elongation at break

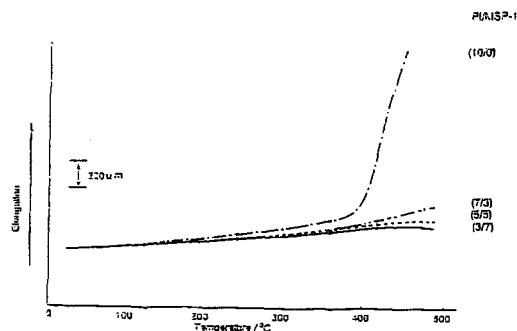


Figure 6. TMA curves of various PI(PMDA/ODA)/MSP-1

Table 3. C.T.E. of various PI(PMDA/ODA)/MSP-1 and PI(PMDA/ODA)

Sample	Thickness μm	C.T.E. ^a	
		$\times 10^{-4} \text{K}^{-1}$	$\times 10^{-4} \text{K}^{-1}$
PI(PMDA/ODA)	40	6.81	9.78
PI(PMDA/ODA)/MSP-1(7:3)	42	5.15	6.73
PI(PMDA/ODA)/MSP-1(1:1)	51	5.01	5.88
PI(PMDA/ODA)/MSP-1(3:7)	29	4.49	5.13

Thermal imidization: 150°C/1h+200°C/1h+250°C/2h+330°C/2h+400°C/1h+430°C/1min
C.T.E.^a: Coefficient of thermal expansion (100-250°C), C.T.E.^b: 250-370°C

Fig.7は、2-3枚のPAA/MSP-1フィルムの積層フィルム成形の模式図である。

積層は、PAAはイミド化反応の前にTgをもっていること、またMSP-1は90-150°Cで融解するという性質を利用し作成した。積層条件は150-200°Cで常圧中、または真空中で実験を行った⁴⁾。

サンプルはPAA(5:5)複合体を用いた。

はじめに温度条件について検討を行った。温度条件はイミド化前の150°C、それから200°Cで熱処理を行う方法と一気に200°Cで熱処理をする方法を行った。いずれの条件においても、フィルム内にイミド化の時の脱水によるものと思われる気泡が存在していたがよく融着しており、傾斜材料作成の可能性が示された。

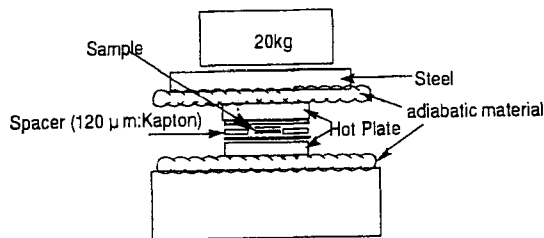


Figure 7. Apparatus of molding film

結論

1. PAA(PMDA/ODA)/MSP-1のブレンド溶液はいずれも透明であったが、フィルムは不透明となり相分離することがわかった。
2. いずれの混合系においてもPAAのイミド化は300°Cを越えるとほぼ完了し、この温度でヒドロシリル化反応による硬化が始まる。更にMSP-1のC≡C結合は500°Cで殆ど反応することがIRから確認された。またDSC測定の結果からPIの含有率が多いほどMSP-1の発熱ピークが高温側にシフトすることが確認されヒドロシリル化反応を剛直なPI分子鎖が抑制することを推測させた。
3. 硬化フィルムの機械的測定からPI(PMDA/ODA)/MSP-1(7:3)は400°Cの熱処理で17.0%、450°Cの熱処理で11.2%、(5:5)では450°Cの熱処理で約5%の破断伸びを示し、MSP-1単独ではみられないフィルムを成形することができた。
4. TG測定からみた耐熱性に関しては、いずれも組成に応じた重量残存率を示すことが明らかとなった。
5. 積層フィルムは圧力20Kg/cm²、温度条件は160°C/5min+200°C/1h+250°C/2h、融着することが確認され、傾斜材料作成の可能性が推測される。

参考文献

- 1) M.K. Ghosh, K.L. Mittal, Eds., "Polyimides: Fundamentals and Applications", Macel Dekker, Inc., N.Y. (1996)
- 2) 伊藤正義ら、高分子論文集、54、229 (1997)
- 3) 伊藤正義、有機ケイ素ポリマーの最新技術、p195-215、(株)シーエムシー (1996)
- 4) 池田、中村、伊藤、横田、高分子学会予稿集、Vol.48、No.4、716 (1999)