

ポリイミド/ポリシロキサンハイブリッドの合成

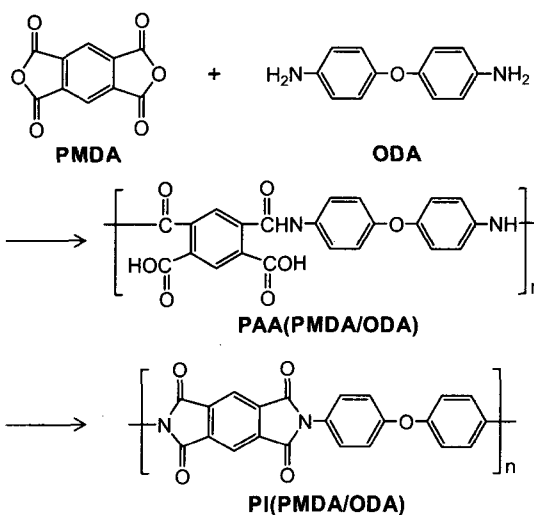
豊橋技科大工 白井友貴・Shaikh Md. Mominul Alam・河内岳大・竹市 力

【緒言】

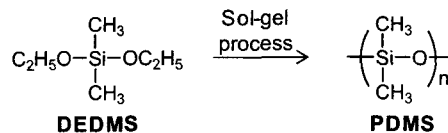
ポリイミド (PI) は、耐熱性、電気特性、力学的特性、耐放射線性、難燃性などに優れ、マイクロエレクトロニクス分野や航空宇宙分野などで幅広く用いられている。当研究室では、前駆体であるポリアミド酸 (PAA) 中にクレイを添加し、続けてイミド化反応を行うことで、PI/クレイナノコンポジットを作製した[1]。得られたナノコンポジットは優れた弾性率と高い耐熱性を有していたが、靱性の低下が見られた。そこで、さらにポリジメチルシロキサン (PDMS) を加えて、三元系ハイブリッド化することで、高い弾性率を維持しながらも強靱性を兼ね備えた PI/クレイ/PDMS ハイブリッドの作製に成功した[2]。本研究では、PDMS の効果を明らかにするために、PI/PDMS の二元系ハイブリッドについて詳細に検討した。

【実験】

(1)ブレンド法：ピロメリット酸二無水物 (PMDA) とオキシジアニリン (ODA) から合成した PAA の THF および NMP の混合溶液に市販品の PDMS ($M_n=17,500$) を PI に対して 5 wt% で加えた。得られた溶液をガラス板上にキャストし、60°C から 350°C まで段階的に熱処理をし、ハイブリッド化した。



(2)ゾルーゲル法：PAA の NMP 溶液に、PDMS の前駆体であるジエトキシジメチルシラン (DEDMS) と水を加え、所定の時間攪拌した。得られた反応溶液をガラス板上にキャストし、60°C から 350°C まで段階的に熱処理することでゾルーゲル反応およびイミド化反応を進行させ (Scheme)、PI/PDMS 二元系ハイブリッドフィルムを作製した (PDMS 含量: 1 ~ 50 wt%)。



Scheme. Synthetic route of PI and PDMS.

【結果と考察】

(1)ブレンド法によるハイブリッドの作製

まず、市販品の PDMS ($M_n=17,500$) を用いたブレンド法によるハイブリッド作

Preparation of Polyimide/Polysiloxane Hybrid. Yuki Shirai, Shaikh Md. Mominul Alam, Takehiro Kawauchi, and Tsutomu Takeichi* (School of Materials Science, Toyohashi University of Technology, Tempaku-cho, Toyohashi 441-8580) Tel: +81-532-44-6815, E-mail: takeichi@tutms.tut.ac.jp

製を試みた。しかし、PDMS 含量 5 wt%と低濃度であるにもかかわらず、巨視的な相分離が発生し、不均一なフィルムとなった (Figure 1a)。

(2)ゾルーゲル法によるハイブリッドの作製

次に、DEDMS によるゾルーゲル反応と PAA のイミド化反応を同時に進行させ、in-situ でのハイブリッドの作製を試みたところ、PDMS 含量 1~50 wt%において均一なハイブリッドフィルムが得られた (Figure 1b)。また、PDMS 含量 3 wt%までは透明性を有するフィルムであった。

(3)熱処理によるハイブリッドの重合挙動

イミド化反応およびゾルーゲル反応を赤外分光計 (FT-IR) で追跡した (Figure 2)。イミド C=O の対称伸縮振動に帰属される 1774cm^{-1} の吸収が熱処理の進行に伴い増加していることから、イミド化反応が進行していることがわかる。300 °C の熱処理後にはスペクトル変化がなくなり、イミド化が終了していることを確認した。また、熱処理の進行により、 985cm^{-1} の Si-OH 伸縮振動の吸収が減少し、 $1000\sim 1100\text{cm}^{-1}$ の Si-O-Si 伸縮振動の吸収が増加していた。この結果は、熱処理中に DEDMS の縮合反応が起こり、PDMS の分子量が増加していることを示唆している。

(4) ハイブリッドのモルフォロジー

PI/PDMS ハイブリッドフィルムの破断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。PDMS 含量 3 wt%以下では PDMS 粒子は観測できなかったが、PDMS 含量 5 wt%では、PI マトリックス中に PDMS 粒子が $d = 1.8 \pm 1.2 \mu\text{m}$ で分散している様子が確認できた (Figure 3)。また、PDMS 含量が増加するに従い、粒径は大きくなる傾向を示した。

(5) ハイブリッドの物性評価

得られたハイブリッドフィルムの力学特性を引張試験により評価した (Figure 4)。PDMS 含量 3 wt% までは PDMS 含量が増加するに従い、PI 単独フィルムよりも弾性率、破断強度、破断伸びが向上し、柔軟性が改善されていることが確認できた。しかし PDMS 含量 5 wt% を超えると弾性率、破断強度、破断伸びのいずれも低下していた。

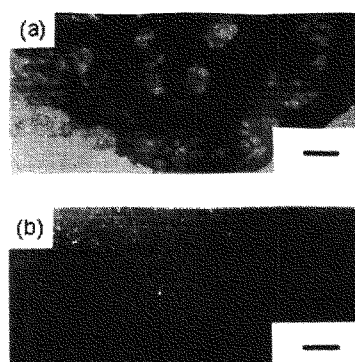


Figure 1. Photographs of PI/PDMS hybrids (PDMS: 5 wt%) prepared by (a) blend and (b) sol-gel method.

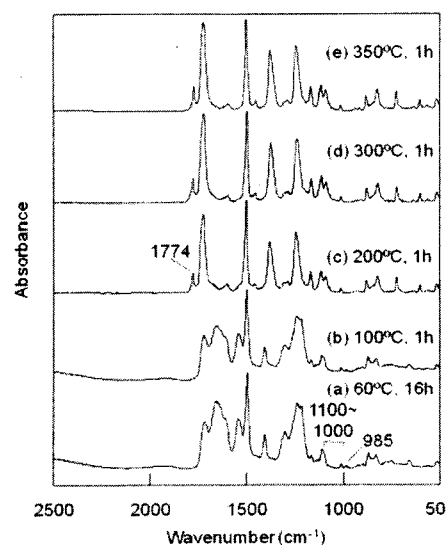


Figure 2. IR spectra of PI/PDMS hybrid (PDMS content: 5 wt%) after curing at 60 (a), 100 (b), 200 (c), 300 (d) and 350 °C (e).

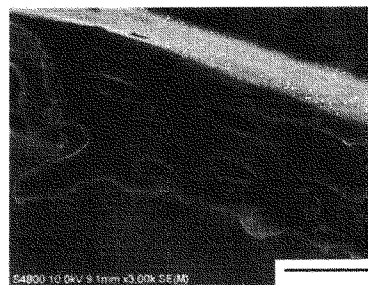


Figure 3. SEM image of PI/PDMS hybrid (PDMS content: 5 wt%). Bar, 10 μm .

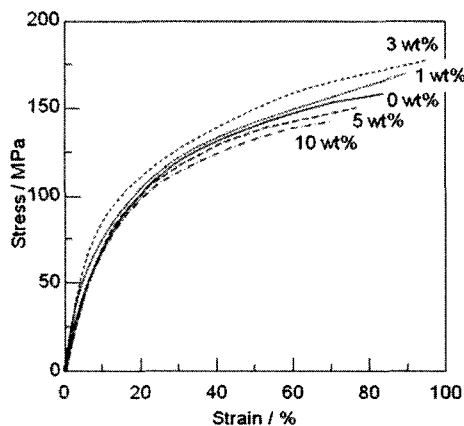


Figure 4. Stress-strain curves of PI and PI/PDMS hybrids with several PDMS content.

ハイブリッドフィルムの動的粘弾性測定 (DMA) を行った (Figure 5)。引張試験と同様に、PDMS 含量が 3 wt% までは PDMS 含量が増加するに従い、貯蔵弾性率 (E') は増加したが、PDMS 含量 5 wt% を超えると E' は低下した。また、約 -70 °C 付近に PDMS に由来するガラス転移点 (T_g) が確認でき、ハイブリッドがマイクロ相分離構造を有していることが確認できた。

ハイブリッドフィルムの熱重量減少測定 (TGA) を行ったところ、PDMS 含量の増加に伴い、5% 及び 10% 重量減少温度が向上し、ハイブリッド化により化学的耐熱性も向上していることが確認できた (Figure 6)。また、 850 °C での残炭率も向上しており、難燃性も向上していた。

【結論】

PAA のイミド化反応と、PDMS 前駆体である DEDMS のゾル-ゲル反応を同時に進行させることにより、ポリイミド/ポリシロキサンハイブリッドを作製することができた。得られたハイブリッドフィルムは PDMS 含量 3 wt% までは PDMS 含量の増加に伴い、フィルム靱性、熱安定性が向上した。

【参考文献】

- [1] T. Agag, T. Koga, T. Takeichi, *Polymer*, **42**, 3399 (2001).
- [2] S. M. M. Alam, T. Agag, T. Kawachi, T. Takeichi, *React. Funct. Polym.*, **67**, 1218 (2007).

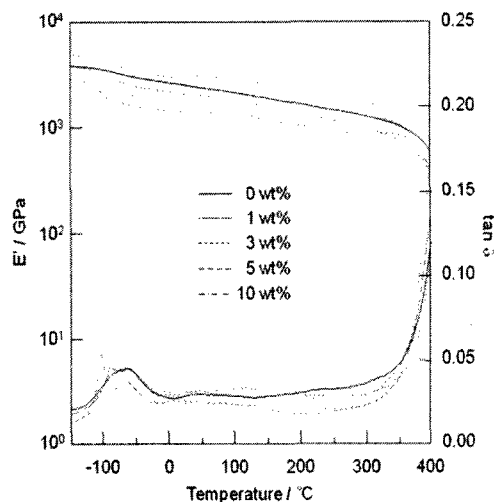


Figure 5. DMA of PI and PI/PDMS hybrids with several PDMS content.

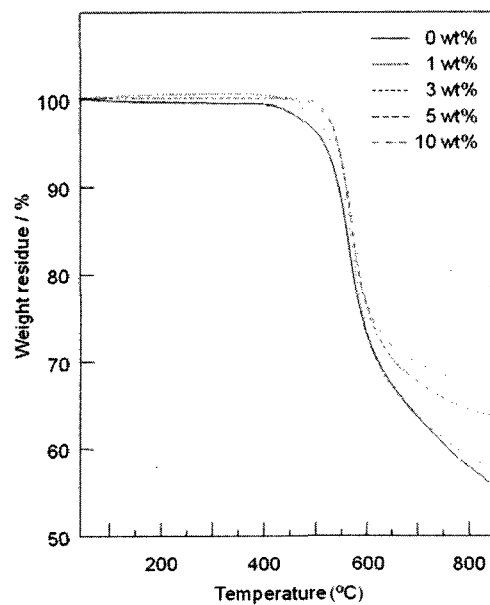


Figure 6. TGA of PI and PI/PDMS hybrids with several PDMS content.