

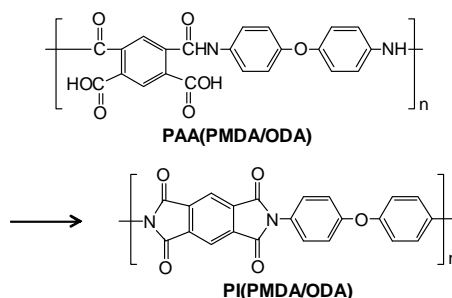
# ポリイミド/ポリシロキサンハイブリッドの合成と物性評価

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、力学的特性などに優れ、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。用途に応じてPIの変性も行われており、熱安定性に優れたポリジメチルシロキサン (PDMS) を共重合によって導入したポリ (イミド-シロキサン) が報告されている[1]。しかし、PDMS を PI 主鎖中に導入するために、通常、耐熱性の低いメチレン鎖で連結したジアミンが用いられるため、ポリ (イミド-シロキサン) の耐熱性はPI単独系よりも低下してしまう。

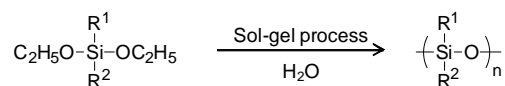
当研究室では、以前、ゾルーゲル反応 (Scheme 1) を利用した PDMS とのハイブリッドについて検討した[2]。興味深いことに、PDMS を3%程度の少量添加すると、得られたハイブリッドフィルムは透明であり、柔軟性や熱安定性が向上するだけでなく、弾性率や破断強度も向上した。しかし、5%以上添加するとフィルムは、不透明になり、諸物性が低下した。もし、PDMS に代表されるポリシロキサンとPIの相溶性が高ければ、ポリシロキサンをより多く添加でき、諸物性が向上することが期待できる。そこで、本研究では、PDMS のメチル基をフェニル基に変換したポリメチルフェニルシロキサン (PMPS) およびポリジフェニルシロキサン (PDPS) を導入したハイブリッドを作製し、ポリシロキサン類の効果を検討した。



Scheme 1. Synthesis of PI(PMDA/ODA).

## 【実験】

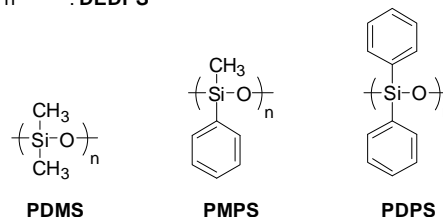
PI としては PI(PMDA/ODA) を用いた (Scheme 1)。PDMS、PMPS および PDPS は、それぞれの前駆体であるジエトキシジメチルシラン (DEDMS)、ジエトキシメチルフェニルシラン (DEMPS) およびジエトキシジフェニルシラン (DEDPS) を原料とするゾルーゲル反応で合成した (Scheme 2)。PI 前駆体である PAA(PMDA/ODA) の NMP 溶液に、ポリシロキサンの前駆体と水を加え、所定時間攪拌した。得られた溶液をガラス板上にキャストし、段階的に熱処理することでゾルーゲル反応およびイミド化反応を進行させ、PI/ポリシロキサン系ハイブリッドフィルムを作製した。



R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub> : DEDMS

R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = Ph : DEMPS

R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Ph : DEDPS



Scheme 2. Synthesis of polysiloxanes by sol-gel process.

## Synthesis and properties of polyimide/polysiloxane hybrid films

Yuki Shirai, Shaikh Md. Mominul Alam, Takehiro Kawauchi, and Tsutomu Takeichi  
(Department of Environmental and Life Sciences, Toyohashi University of Technology,  
Toyohashi, Japan)

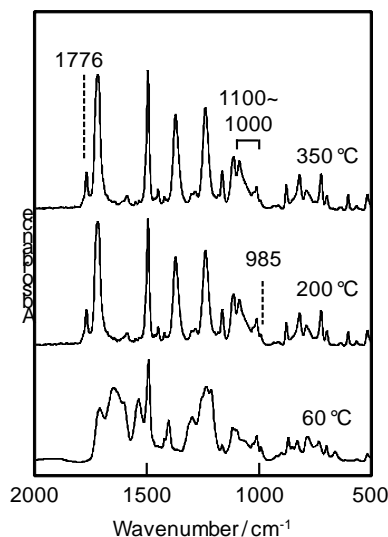
Tel: +81-532-44-6815, Fax: +81-532-48-5833, E-mail: takeichi@ens.tut.ac.jp

## 【結果と考察】

### (1)ゾルーゲル法によるハイブリッドの作製

ポリシロキサン前駆体と PAA を混合し、段階的な熱処理を行い、ゾルーゲル反応とイミド化反応を進行させたところ、少量のポリシロキサン含量では均一透明なハイブリッドフィルムが得られた。

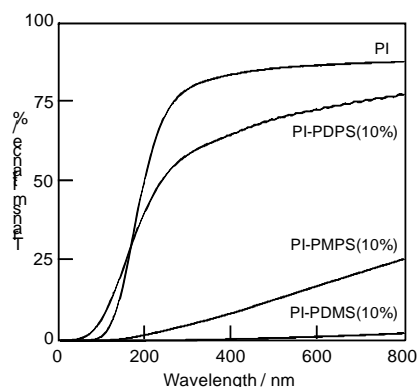
イミド化反応およびゾルーゲル反応を赤外分光(FT-IR)で追跡した(**Figure 1**)。PI-PMPS ハイブリッドの場合、イミド C=O の対称伸縮振動に帰属される  $1776\text{ cm}^{-1}$  の吸収が、熱処理の進行に伴って増加していることから、イミド化反応の進行が確認できる。 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  の熱処理でイミド化が完了していることを確認した。一方、熱処理の進行により、 $985\text{ cm}^{-1}$  の Si-OH 伸縮振動の吸収が減少し、 $1000\sim 1100\text{ cm}^{-1}$  の Si-O-Si 伸縮振動の吸収が増加していた。この結果は、熱処理によって PMPS の縮合反応が進行し、PMPS の分子量が増加していることを示している。



**Figure 1.** IR spectra of PI/PMPS hybrid (PMPS content: 10 wt%).

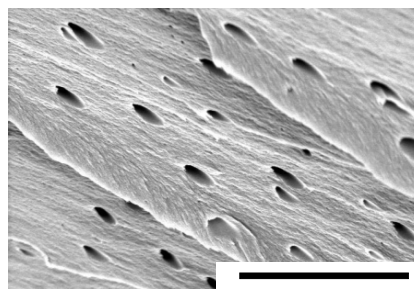
### (2) ハイブリッドのモルフォロジー

可視・紫外分光(UV-vis)によって、ハイブリッドフィルムの透過率を測定した。ハイブリッド化によって、PI フィルムの透過率が低下する。ポリシロキサン含量が 10 wt% の UV-vis スペクトルを **Figure 2** に示すが、PDMS 添加系に比べ、フェニル基を有する PMPS および PDPS 添加系では、フィルムの透過率が大きく向上することがわかる。



**Figure 2.** UV-vis spectra of pristine PI, PI-PDMS(10%), PI-PMPS(10%) and PI-PDPS(10%) films.

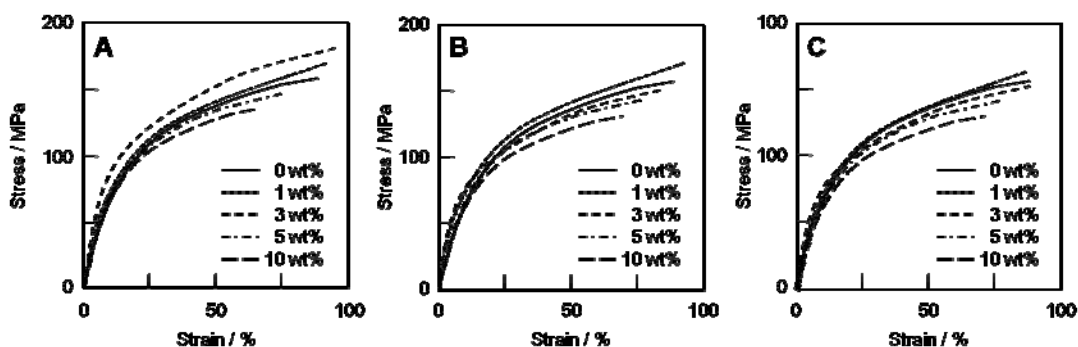
ハイブリッドフィルムの破断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。PDMS 含量 3 wt% 以下では PDMS 粒子は観測できなかったが、PDMS 含量 5 wt% では、PI マトリックス中に PDMS 粒子が 220 nm 程度の大きさで分散している様子が確認できた(**Figure 3**)。また、PDMS 含量が増加するに従い、粒径は大きくなる傾向を示した。一方、PMPS ハイブリッドでは、PMPS 含量が 10 wt% 以下では粒子が観測できず、10 wt% の場合に約 85 nm の PMPS 粒子が分散している様子が確認できた。PDPS ハイブリッドでは、PDPS 含量が 20 wt% でも、PI マトリックス中に PDPS 粒子を確認することができなかった。UV-vis の結果と同様に、フェニル基が存在することで、PI との相溶性が向上していることがわかる。



**Figure 3.** SEM image of PI-PDMS hybrid (PDMS content: 5 wt%). Bar, 5  $\mu\text{m}$ .

### (3) ハイブリッドの物性評価

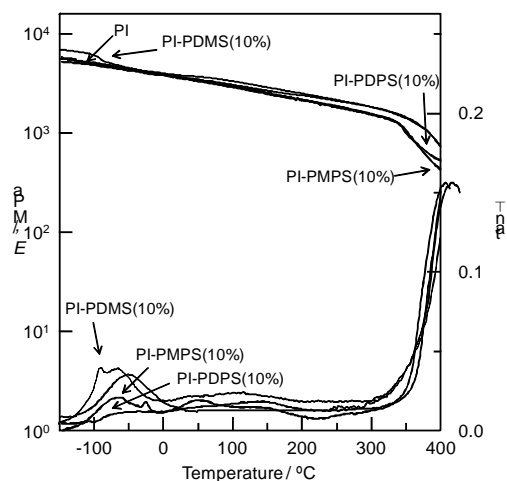
得られたハイブリッドフィルムの力学特性を引張試験により評価した。PI-PDMS ハイブリッドでは、PDMS 含量 3 wt%までは PDMS 含量が増加するに従い、フィルムの弾性率、破断強度、伸びが向上していることが確認できた(**Figure 4A**)。しかし 5 wt%を超えると弾性率、破断強度、伸びのいずれも低下した。一方、透明性の高い PMPS ハイブリッドでは、PMPS 含量 1 wt%では、PI 単独フィルムよりも弾性率、破断強度、伸びが向上したが、PMPS 含量が 3 wt%を超えると低下した(**Figure 4B**)。PDPS ハイブリッドでは、PDMS 含量 1 wt%では、PI 単独フィルムよりも破断強度が向上した(**Figure 4C**)。ポリシロキサンの比較を行ったところ、PDMS 含量 3 wt%のハイブリッドフィルムが最も高い力学特性を示した。



**Figure 4.** (A) Stress-strain curves of pristine PI and PI/PDMS hybrids. (B) Stress-strain curves of pristine PI and PI/PMPS hybrids. (C) Stress-strain curves of pristine PI and PI/PDPS hybrids.

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, Table 1**)。引張試験と同様に、PI-PDMS ハイブリッドでは、PDMS 含量が 3 wt%までは PDMS 含量が増加するに従い、室温の貯蔵弾性率 ( $E'$ ) 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  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  付近に PDMS に由来するガラス転移点 ( $T_g$ ) が確認でき、ハイブリッドフィルムがマイクロ相分離構造を有していることが確認できた。PMPS および PDPS ハイブリッドも、室温の  $E'$  は引張試験と同様の傾向を示した。また、PMPS では約  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  に、PDPS では約  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  にポリシロキサン由来の  $T_g$  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、PI-PDMS ハイブリッドでは、PDMS 含量の増加に伴い、5%および10%重量減少温度が向上し、 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ での残炭率も向上していた。ハイブリッド化により熱安定性も向上していることが確認できた (**Figure 6, Table 1**)。PMPS および PDPS ハイブリッドも PI-PDMS ハイブリッドと同様の傾向を示した。同じ添加量のポリシロキサンでは、フェニル基を有する PDPS



**Figure 5.** DMA results of pristine PI, PI-PDMS(10%), PI-PMPS(10%) and PI-PDPS(10%) hybrids.

**Table 1.** Thermal properties of pristine PI and PI/Polysiloxane hybrids.

Code	DMA			TGA		
	$E'$ at R.T. (GPa)	Lower $T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Higher $T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_5$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{10}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Weight residue at $850^{\circ}\text{C}$ (%)
PI	2.5	-	>400	501	540	52
PI-PDMS (1%)	2.6	-	>400	525	555	53
PI-PDMS (3%)	2.8	-87	>400	528	559	55
PI-PDMS (5%)	2.5	-90	>400	532	559	55
PI-PDMS (10%)	2.0	-104	>400	545	561	58
PI-PMPS (1%)	2.6	-	>400	528	556	54
PI-PMPS (5%)	2.5	-32	>400	530	558	55
PI-PMPS (10%)	1.8	-26	>400	543	560	58
PI-PDPS (1%)	2.5	-	>400	528	559	54
PI-PDPS (5%)	2.3	90	>400	539	558	58
PI-PDPS (10%)	2.1	60	>400	543	566	60

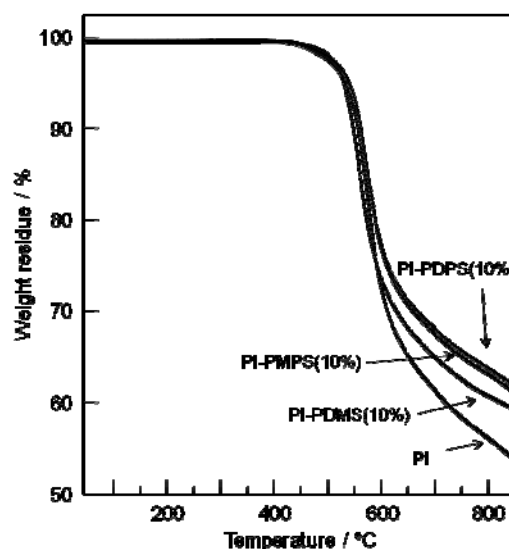
ハイブリッドが最も高い耐熱性を示した。

### 【結論】

PAA のイミド化反応と、ポリシロキサン前駆体のゾル-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ポリシロキサンのフェニル基が多いほど、透明性が高くなった。また、少量のポリシロキサンを導入することで、フィルムの力学特性が向上した。中でも、PDMS 含量 3 wt% 添加系が最も高い力学特性を示した。ハイブリッドの熱安定性はポリシロキサンを添加することで向上した。

### 【参考文献】

- [1] J. E. McGrath, D. L. Dunson, S. J. Mecham, and J. L. Hedrick, *Adv. Polym. Sci.* **140**, 61 (1990).  
 [2] T. Takeichi, Y. Shirai, Z. L. Shen, S. M. M. Alam, and T. Kawauchi, *React. Funct. Polym.* **70**, 755 (2010).



**Figure 6.** TGA curves of pristine PI, PI-PDMS(10%), PI-PMPS(10%) and PI-PDPS(10%) hybrids.