

ジシロキサンセグメント含有熱可塑性ポリイミドの合成と物性

日大院理工¹ 日大理工² 宇宙機構宇宙研³

○高村厚¹・大森隆史²・伊藤信平¹・佐々木大輔²・星徹²・萩原俊紀²

澤口孝志²・横田力男³

〈要旨〉

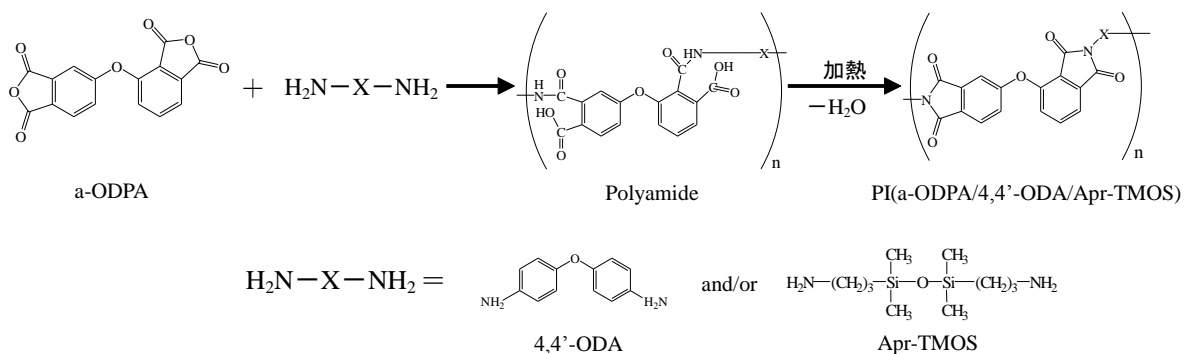
本研究では、高耐熱性かつ一部の有機溶媒に可溶性熱可塑性ポリイミド PI(a-ODPA/4,4'-ODA)(ISAS-TPI)¹⁾ 合成系にジシロキサンセグメント含有ジアミン1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン(Apr-TMOS)をモノマーとして加え、高耐熱性・熱可塑性ジシロキサンセグメント含有ポリイミドの合成を試み物性を調査した。

〈緒言〉

ポリイミドは芳香族酸二無水物と芳香族ジアミンを重合させポリアミド酸を合成したのち加熱または化学的処理によりポリアミド酸をイミド化させ合成するものであり、反応系中に様々な有機化合物を導入することにより様々な機能が付与できることが報告されている。機能化ポリイミドの一つとして、ポリイミド重合系中にジシロキサン含有ジアミンを共存させて得られたジシロキサン結合を持つポリイミドは、ジシロキサン結合とシリコンウェハーなどのケイ素含有無機材料との密着性が向上することが古川らによって報告されている²⁾。

本研究では、高耐熱性かつ一部の有機溶媒に可溶性熱可塑性ポリイミド(ISAS-TPI)の合成系にジシロキサンセグメント含有ジアミンとして Apr-TMOS をモノマーとして加え、高耐熱性・熱可塑性ジシロキサンセグメント含有ポリイミドの合成を試み Apr-TMOS 含有量による物性の変化を調査した。

また、得られたジシロキサンセグメント含有ポリイミド及び ISAS-TPI のポリマーブレンドを試み同様に物性を評価した。



〈実験〉

1. ポリイミドフィルムの作製・評価方法

Table 1 の条件でジアミン:4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(4,4'-ODA)及び Apr-TMOS に溶媒 N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)を加え溶解させ、更に芳香族酸二無水物:a-オキシジフタル酸二無水物(a-

Table 1 Preparation condition of PI(a-ODPA/4,4'-ODA/Apr-TMOS).

Run No.	a-ODPA [mmol]	a-ODPA [g]	4,4'-ODA [mmol]	4,4'-ODA [g]	Apr-TMOS [mmol]	Apr-TMOS [ml]	Concentration [wt%]
1	10	4.7	9	2.7	1	0.4	25
2	10	4.7	8	2.4	2	0.8	25
3	10	4.7	7	2.1	3	1.2	25
4	10	4.7	6	1.8	4	1.7	25
5	10	4.7	5	1.5	5	2.0	25

ODPA)を等モルになるよう加えた後、逐次重合し 5 種類のポリアミド酸溶液(ドープ)を得た。その後、各ドープを製膜用コーターを用い UPILEX®-S フィルム上に製膜し、エアオーブンをを用いて 60℃、150℃、200℃及び 250℃で段階的に加熱しイミド化させた。得られた各フィルムは赤外線吸収スペクトル(IR)によりイミド化の進行を確認した。また、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)、動的粘弾性測定(DVA)、示差走査熱量計(DSC)などのデータからフィルムの物性を評価した。

2. ブレンドポリマーの調製・評価方法

ISAS-TPI 粉末($M_n=1.7 \times 10^4$, $M_w=1.7 \times 10^4$, $M_w/M_n=1.5$)及び作製したフィルム(Run No.5)を N-メチル-2-ピロリドン(NMP)溶媒に Table 2 の条件で溶解させブレンドポリマー溶液を調製した。ポリアミド溶液をアセトンに滴下し再沈殿物を得、乾燥後ブレンドポリマー粉末とした。得られたブレンドポリマー粉末の物性は DSC 測定を行い評価した。

Table 2 Blend condition of blend polymer.

Sample	Copolymer [wt%]	ISAS-TPI [wt%]	Apr-TMOS/TOTAL [wt%]
①	10	90	2.31
②	20	80	4.62
③	30	70	6.93
④	40	60	9.24
⑤	50	50	11.55
⑥	60	40	13.86
⑦	70	30	16.17
⑧	80	20	18.48
⑨	90	10	20.10

〈結果・考察〉

1. ポリイミドフィルムの自己支持性

Figure 1 に作製したポリイミドフィルムの写真を示す。全ての条件においてフィルムは自己支持性に乏しく、強靱なフィルムを得ることができなかった。原因として、ポリアミド酸合成系においてカルボン酸及びアンモニウムイオンが安定な塩を生成することにより反応が阻害されていること、用いた 2 種類のジアミンの酸二無水物に対する反応性が違うため逐次重合系での等モル性が損なわれたことなどが考えられる。



Figure 1 PI(a-ODPA/4,4'-ODA/Apr-TMOS).

対策として、ジアミン溶液中に酸二無水物を加える従来のポリアミド酸合成方法ではなく、酸二無水物溶液中にジアミンを加えポリアミド酸を合成し、製膜後熱イミド化を行った。Figure 2 にこの方法で作製したポリイミドフィルムの写真を示す。配合手順を変えることにより強靱なフィルムを得た。



Figure 2 PI(a-ODPA/4,4'-ODA/Apr-TMOS) film.

2. ポリイミドフィルムの物性評価

Table 3 に各ポリイミドフィルムの DMF-GPC 測定結果及び目視による溶解性試験の結果を示す。フィルムの数平均分子量(M_n)はどの条件においても 3.4×10^4 から 2.3×10^4 となり高分子量化を確認した。また、各フィルムは DMAc 及び DMF 共に溶解することを確認した。

Figure 3 に Kapton®, ISAS-TPI 及び Run No.2~No.5 フィルムの DVA 曲線を示す。Run No.2~No.5 フィルムにおいてガラス転移温度(T_g)に対応した温度で貯蔵弾性率(E')は大幅に減少した。 T_g は Apr-TMOS 組成が増加すると共に徐々に低くなり、50mol% の場合 156°C となった。Figure 4 に各フィルムの DSC 曲線を示す。DVA 測定結果と同様に Apr-TMOS 組成が増加すると共に T_g は徐々に低くなり、50mol% の場合 143°C となった。これらは導入したジシロキサン結合の分子運動の自由度が大きいことによると考えられる。

3. ブレンドポリマーの物性評価

Figure 5 に各ブレンドポリマー粉末の DSC 曲線、Table 4 に T_g 及び ΔT_g を示す。ジシロキサンセグメント含有ポリイミドである Run No.5 フィルムの含有量の少ない①~⑤のブレンドポリマーでは単一のベースラ

Table 3 Molecular weight characteristics and solubility of PI(a-ODPA/4,4'-ODA/Apr-TMOS).

Run No.	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	M_w/M_n	Solubility [※]
1	2.3	5.3	2.3	+
2	2.8	6.1	2.2	+
3	3.4	8.1	2.3	+
4	3.2	7.2	2.2	+
5	2.4	7.1	2.9	+

※+:Resolution of DMF and DMAc. Sample:1mg Time:1day

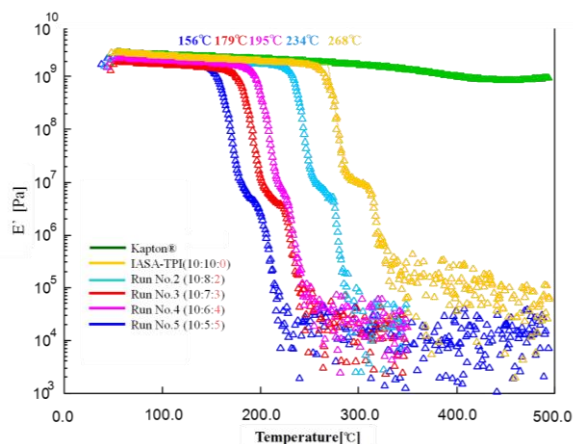


Figure 3 DVA curves of PI(a-ODPA/4,4'-ODA/Apr-TMOS).

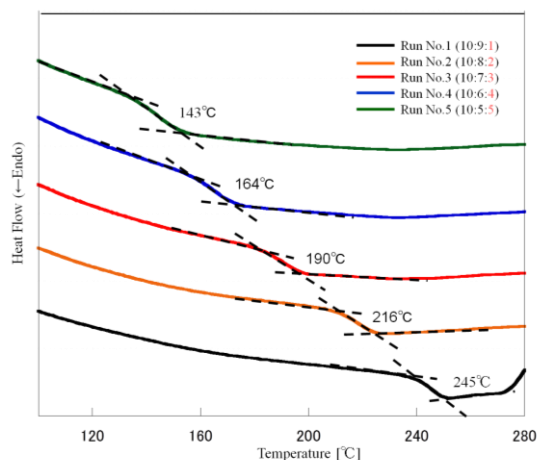


Figure 4 DSC curves of PI(a-ODPA/4,4'-ODA/Apr-TMOS) (2nd heating run).

インシフトが出現した。これは ISAS-TPI と Run No.5 フィルムが相溶していることによると考えられる。

⑧及び⑨のブレンドポリマーでは、転移開始温度と転移終了温度の差を表す ΔT_g の値が大きく、ブロード化が著しいため、ベースラインシフトの確認が困難であるが、⑥～⑨のブレンドポリマーにおいてベースラインシフトが2つ出現した。これは2種のポリイミドが非相溶であるからと考えられる。

相溶していると考えられる①～⑤のブレンドポリマーにおいて、 T_g は273.2°C～240.9°Cと Run No.5 フィルム単体の T_g (143.0°C)に比べ大幅に上昇し、ポリイミドブレンドによる熱物性の向上を確認した。

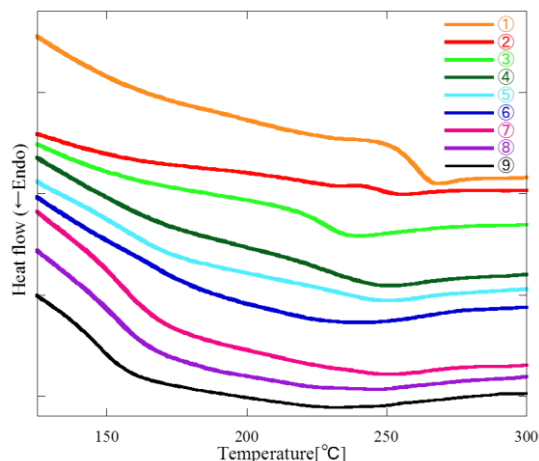


Figure 5 DSC curves of blend polymer film (2nd heating run).

Table 4 T_g and ΔT_g of blend polymer.

Sample	Copolymer [wt%]	ISAS-TPI [wt%]	T_g [°C]	ΔT_g [°C]
①	10	90	273.2	11.9
②	20	80	264.4	11.0
③	30	70	251.5	11.9
④	40	60	240.9	22.4
⑤	50	50	227.2	42.5
⑥	60	40	150.4 263.4	21.3 13.2
⑦	70	30	155.0 265.8	22.3 14.1
⑧	80	20	158.9	27.1
⑨	90	10	153.0	17.3

- 1)横田力男,「ポリイミド新材料と世界初のソーラーセイル” IKAROS” の膜開発」, 高分子学会予稿集, 60(2), 2191(2011); 横田力男, 未来材料, Vol.13, No.2, 63-68(2013)
- 2)古川信之, 山田保治, 日本接着学会誌, 131(10), 438-444(1995).

Physical Properties of Thermoplastic Polyimide with Disiloxane Segment

Atsushi TAKAMURA¹, Takashi OMORI², Shinpei ITO¹, Daisuke SASAKI², Toru HOSHI², Toshiki HAGIWARA², Takashi SAWAGUCHI² and Rikio YOKOTA³ (¹Grad. Sch. of Sci. and Tec., Nihon Univ., ²Col. of Sci. and Tec., Nihon Univ., 1-8-14 Kandasurugadai, Chiyoda-ku Tokyo 101-8308, Japan ³Institute of Space and Astronautical Science, JAXA.)

^{1,2}Tel: +81-3-3259-0819, Fax: +81-3-3293-7572, E-mail: sawaguchi.takashi@nihon-u.ac.jp