

N-1

ジシロキサン変性熱可塑性ポリイミドの特性及び接着性

Characteristic and Adherence Property of Thermoplastic Polyimide with Disiloxane Segment

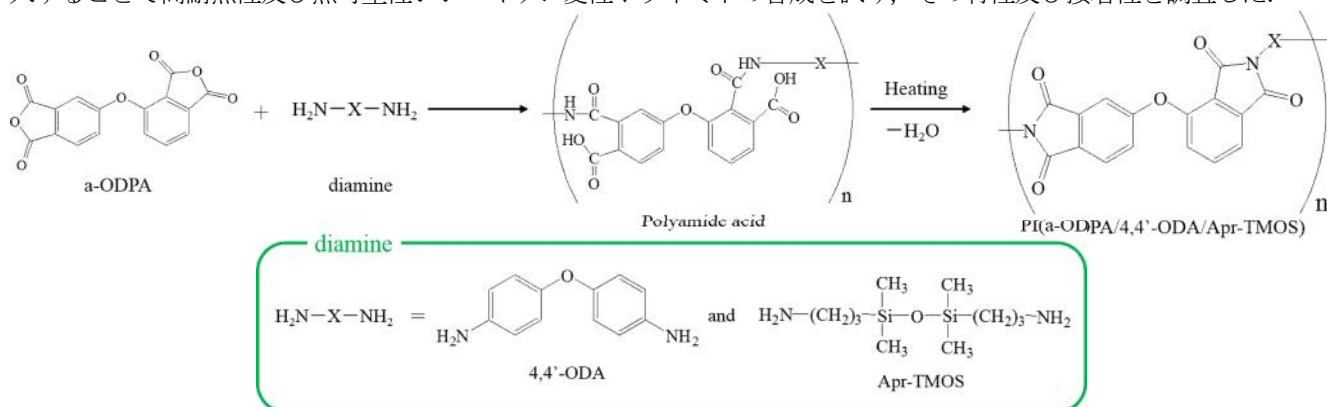
○古宮有紗¹・石井勇介²・佐々木大輔³・星徹⁴・萩原俊紀⁴・澤口孝志⁴・横田力男⁵*Arisa Komiya¹, Yusuke Ishii², Daisuke Sasaki³,Toru Hoshi⁴, Toshiki Hagiwara⁴, Takashi Sawaguchi⁴, Rikio Yokota⁵

Abstract: Polyimide has been widely applied for special field such as aerospace and electronic materials. Feature of insoluble and non-thermoplasticity on polyimide has limited application field. In this study, thermoplastic polyimide was prepared by sequential polymerization of siloxane diamine and tetracarboxylic dianhydride, and the characteristic and adherence properties of resulting polyimide was examined.

1. 緒言

ポリイミド(PI)は耐熱性、耐薬品性及び機械的性質に優れた樹脂であることから、耐熱フィルムとして宇宙航空分野の特殊膜材及びスーパーエンジニアリングプラスチックなど幅広い分野で利用されている。現在、ポリイミドの特徴である高融点を維持したまま溶媒可溶性な溶融成形できるポリイミドの開発や新たな機能及び物性の発現を目指した研究が盛んに行われている。その一つにポリイミド主鎖にジシロキサン含有ジアミンを導入することによってジシロキサンセグメントとシリコンウェハーなどのケイ素含有無機材料との親和性が向上したとの報告がある^[1]。

本研究では、高耐熱性かつ有機溶媒に可溶性な熱可塑性ポリイミド PI(a-ODPA/4,4'-ODA) (ISAS-TPI)にジシロキサンセグメント含有ジアミンである 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)をコモノマーとして導入することで高耐熱性及び熱可塑性ジシロキサン変性ポリイミドの合成を試み、その特性及び接着性を調査した。



2. 実験

ランダム共重合体ポリイミドフィルムの作製

各モノマーの配合条件等は Table 1 に示す。Table 1 の条件で酸二無水物である a-オキシジフタル酸二無水物(a-ODPA)をジメチルアセトアミド(DMAc)に溶解させ、ジアミンである 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(4,4'-ODA)及び Apr-TMOS をそれぞれ加え逐次重合し 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 UPILEX フィルム上に製膜し、エアオープンを用いて 60°C 2 時間、150°C、200°C 及び 250°C でそれぞれ 30 分間段階的に加熱し熱イミド化させ PI(a-ODPA/4,4'-ODA/Apr-TMOS)フィルムを得た。¹H-NMR 及び IR によって各フィルムのイミド化の進行を確認し、GPC より高分子量化の確認を行った。さらに、TGA 及び DSC によってフィルムの物性、水接触角によってフィルムの表面特性を評価した。

交互共重合体ポリイミドフィルムの作製

各モノマーの配合条件等はランダム共重合体同様の組成を示す。a-ODPA を DMAc に溶解させ、その 1/2 倍モルの 4,4'-ODA を加え両末端酸二無水物のポリアミド酸 PAA(a-ODPA/4,4'-ODA)オリゴマーを得た。得られたオリゴマーにジシロキサンセグメント含有ジアミンの Apr-TMOS を加え逐次重合し、a-ODPA 及び 4,4'-ODA のユニット(ISAS-TPI ユニット)と Apr-TMOS が交互に存在するドープを得た。得られたドープをランダム共重合体ポリイミドフィルムと同様の方法で製膜後、段階的に熱イミド化させ交互共重合体ポリイミドフィルムを得た。得られたフィルムはランダム共重合体ポリイミドフィルムと同様の方法で物性を評価した。

1 : 日大理工・院(前)・応化, Graduate School of Science and Technology, Nihon Univ. 2 : 日大理工・学部・応化, College of Science and Technology, Nihon Univ. 3 : 日大理工・客員研究員・応化, College of Science and Technology, Nihon Univ. 4 : 日大理工・教員・応化, College of Science and Technology, Nihon Univ. 5 : 宇宙機構宇宙研 Institute of Space and Astronautical Science, JAXA

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

Run No.	a-ODPA (mmol/g)	4,4'-ODA (mmol/g)	Apr-TMOS (mmol/ml)	Random copolymer			Alternating copolymer		
				$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	M_w/M_n	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	M_w/M_n
1	10/3.10	9/1.80	1/0.28	2.3	5.3	2.3	2.1	4.7	2.2
2	10/3.10	8/1.60	2/0.55	2.8	6.1	2.2	1.8	3.9	2.1
3	10/3.10	7/1.40	3/0.83	3.4	8.1	2.3	2.2	5.4	2.5
4	10/3.10	6/1.20	4/1.10	3.2	7.2	2.2	2.2	4.9	2.2
5	10/3.10	5/1.00	5/1.38	2.4	7.1	2.9	2.8	7.5	2.7

3. 結果及び考察

ランダム共重合体及び交互共重合体 PI フィルムの合成確認

各フィルムは $^1\text{H-NMR}$ 及び IR(ATR)にて測定を行い合成確認を行った。Table 1 にランダム共重合体及び交互共重合体の分子量を示す。DMF-GPC より高分子量化を確認した。

ランダム共重合体及び交互共重合体 PI フィルムの物性評価

ランダム共重合体及び交互共重合体の DSC 曲線どちらの曲線においても Apr-TMOS 組成が増加するとともにガラス転移温度(T_g)は 240°C 付近から 140°C 付近へ徐々に低下した。これ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。また、ランダム共重合体と交互共重合体を比較すると T_g に差異は見られなかった。

ランダム共重合体及び交互共重合体 PI フィルムの表面特性

ランダム共重合体の水接触角結果を Table 2 及び交互共重合体の結果を Table 3 に示す。Apr-TMOS の増加に伴って接触角は増加した。これはジシロキサン結合が水との親和性が乏しいために濡れ性が悪くなったためと考えられる。また、フィルムの表と裏(表は製膜時の空気界面, 裏は製膜時の UPILEX フィルム界面)では表の方が接触角が大きい。このことから、ジシロキサン結合は表(空気界面), PI は裏(UPILEX 界面)に偏っていくことが考えられる。

水接触角の結果を Figure 1 に示す。ランダム共重合体より交互共重合体の方が表裏のジシロキサン結合の偏りが顕著に現れている。このことから、ある程度規則性を持たせて合成することが可能であることがわかった。

4. 結言

- ・ランダム及び交互共重合体の合成及び高分子量化が確認された。
- ・ランダム及び交互共重合体の T_g は変化しなかった。
- ・水接触角からランダムより交互共重合体の方が表裏のジシロキサン結合の偏りが顕著に現れた。

5. 参考文献

- [1]古川信之, 山田保治, 「ケイ素含有化合物の芳香族ポリイミドへの導入効果」日本接着学会誌, **131**(10), 438-444 (1995).
 [2]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)

Table 2 Water contact angle of random copolymer PI (a-ODPA/4,4'-ODA/Apr-TMOS).

Run No.	4,4'-ODA:Apr-TMOS	接触角[°]	
		表側	裏側
1	9:1	78	73
2	8:2	80	80
3	7:3	87	79
4	6:4	87	86
5	5:5	93	91

Table 3 Water contact angle of alternating copolymer PI (a-ODPA/4,4'-ODA/Apr-TMOS).

Run No.	4,4'-ODA:Apr-TMOS	接触角[°]	
		表側	裏側
1	9:1	82	67
2	8:2	81	69
3	7:3	84	68
4	6:4	84	71
5	5:5	91	72

---■--- Random copolymer (表)
 ---●--- Random copolymer (裏)
 ---■--- Alternating copolymer (表)
 ---●--- Alternating copolymer (裏)

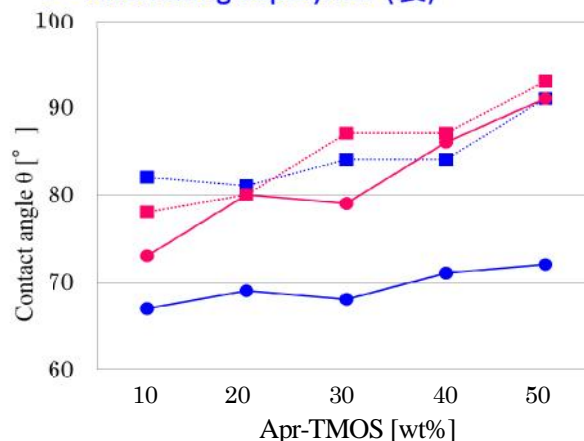


Figure 1 Plot of Apr-TMOS content vs. contact angle.