粉砕ガラス-ポリアミドイミド複合体に対する シリコーン鎖の耐熱性カップリング剤としての応用

正員 飯田 和生 学生員 中岡 卓郎 (三重大学)
非会員 橋本 典嗣 非会員 庄山 昌志 (三重県工業技術総合研究所産業センター)
正員 澤 五郎 (愛知工業大学)

Application of Linear Silicone Chains to a Heat Resistive Coupling Agent for Crashed Glass-Polyamideimide Composite

Kazuo Iida, Member, Takurou Nakaoko, Student Member (Mie University)
Noritsugu Hashimoto, Non-Member, Masashi Shoyama, Non-Member
(Ceramics Laboratory of Mie Prefectural Industrial Research Institute)
Goro Sawa, Member (Aichi Institute of Technology)

Linear silicone chains synthesized from dimethyldiethoxysilane are applied to a heat resistive coupling agent in polyamideimide (PAI) composite containing crashed glass. The silicone chains have an effect on improving glass-PAI adhesion. It is concluded that silicone chains serve as a heat resistive coupling agent.

キーワード：カップリング剤，耐熱性，シリコーン鎖，ゾルーゲル法，複合体

高分子は絶縁材料として用いられるとき，しばしば，無機充填剤と共に用いられる。多くの場合，高分子と充填剤の界面の接着性を改良するためにシランカップリング剤 (SCA) が用いられている。しかし，SCAの耐熱性は高くなく，耐熱性の高いカップリング剤の開発が望まれる。これに対して我々はゾルーゲル法によってガラス充填剤表面に結合したシリコーン鎖が耐熱性の高いカップリング剤として機能することをゾルーゲル法によるガラス粒子を充填したガラス-ポリアミドイミド (PAI) 複合体において確認した⁽¹⁾。

本報告では，ゾルーゲル法によるガラスよりも充填剤として用いられることの多い粉砕ガラス充填剤を用いたガラス-PAI複合体において，ゾルーゲル法によるシリコーン鎖カップリング剤を適応した結果を報告する。

ガラス充填剤としてはEガラスを粉砕した市販のガラス充填剤50部用いた。市販のエナメルワニス用のPAIを30wt%含むジメチルホルムアミド (DMF) 溶液をDMFで希釈したものに2官能のジメチルジエトキシシラン (DMDEOS) を加え，室温で飽和蒸気圧の環境下で攪拌しながら，24時間シリコーン鎖の生成を行った。ガラス充填剤表面に結合したシリコーン鎖カップリング剤として用いる場合の比較のために，アルキルシラン系カップリング剤 [東レ・ダウコーニング・シリコーン (株) 製 SH6040] を用いた。充填剤/樹脂界面の接着性が良好でない場合に複合体を破断すると充填剤がその断面に直接現れ，良好である場合には充填剤が樹脂で覆われて直接破断面には現れないことを利用して⁽²⁾，SEMによる破断面の観察によって，充填剤/樹脂界面の接着性の良

否について定性的に評価した。

図1はカップリング剤を用いていない粉砕ガラスとPAIの複合体及びSCAをカップリング剤とした複合体の破断面を示す。カップリング剤を用いていない図1(a)では，破断に伴って生じたと見られるガラス/PAI界面に間隙が多数見られ，ガラス粒子そのものやガラス粒子がぬけた窪みも多数見られる。また，ガラス粒子の表面もなめらかで，PAIが付着している様子も見られない。これらのことからガラス-PAI界面の接着性は良くないことがわかる。これに対してSCAを用いた図1(b)では，ガラス粒子はPAIに埋められるような状態でガラス/PAI界面に間隙はほとんど見られず，図1(a)の様なガラスとPAIの界面に間隙も生じていない。

図2はDMDEOSを用いて粉砕ガラス表面にシリコーン鎖を結合させた複合体の破断面を示す。断面に見られる粉砕ガラスの一部は樹脂で覆われているが，ガラスの表面がそのまま出ていると見られる粉砕ガラスやガラスが抜けた穴が多く見られ，ガラス/PAI界面にも間隙が多く見られる。粉砕ガラス/PAI界面の接着性はSCAを用いた場合に比べ良好でない。図2に示した破断面の樹脂部分には1 μ m程度の小さな丸い泡粒のような穴がいくつか見られる。これはDMDEOSの添加量を増やすと増える傾向にあり，ガラス表面と関係のないPAI中でDMDEOSから成長したシリコーン鎖が凝集したものの痕跡であると考えられる⁽³⁾。

前報のゾルーゲルガラスを充填剤としたときには，SCAとシリコーン鎖でガラス/PAI界面の接着性に差が認められなかったのに対し⁽¹⁾，粉砕ガラスを充填剤とした場合には

(a) カップリング剤なし
(a) without silane coupling agent.

(b) シランカップリング剤使用
(b) with silane coupling agent.

図1 粉碎ガラスガラス-PAI複合体の破断面

Fig.1 Fracture surface of the glass-PAI composite with and without silane coupling agent.

SCAを用いる方がガラス/PAI界面の接着性が優れる。ゾルーゲルガラスではテトラエトキシシランの加水分解、縮合を経てガラスが成長するので、表面にはOH基が多数存在するものと考えられるのに対して、粉碎ガラス表面のOH基はそれよりも少ないと考えられる。シリコン鎖はガラス表面のOH基と反応して結合するため、基点となるOH基の密度の差がシリコン鎖の数の差になり、界面の接着性の差につながったものと考えられる。しかし、SCAを用いた場合には粉碎ガラスを用いてもガラス/PAI界面の接着強度を大きく上げられることから、シリコン鎖を用いる場合もガラス表面に結合したシリコン鎖の密度を上げられれば、ガラス/PAI界面の接着性の改善が期待できる。

ゾルーゲル反応に必要な水は大気中からDMF溶液中に溶け込むなどしたもので、ガラス表面だけでなく溶液中でもシリコン鎖は成長しているものと考えられる⁽³⁾。そこで、DMDEOSの加水分解が粉碎ガラス粒子表面でより多く起きるようにガラス充填剤を飽和水蒸気圧にある室温の環境下で24時間置くことによって表面に水分を吸着させて用いた。図3は水分を吸着させた粉碎ガラスを用いたガラス-PAI複合体の破断面を示す。破断面にあるガラスの表面の多くは樹脂に覆われ、ガラス/PAI界面にも間隙も見られず、ガラス表面での水分吸着によってシリコン鎖がガラス表面と

結合しやすくなり、ガラス/PAI界面の接着強度を上げられたものと考えられる。

以上のように、ガラス充填剤表面に結合したゾルーゲル法によるシリコン鎖をカップリング剤として応用する際には、粉碎ガラスを充填剤とする複合体ではゾルーゲルガラスを充填剤とする場合に比べガラス/PAI界面の接着性の改善には注意が必要となるが、耐熱性の高いカップリング剤として機能させることができると考えられる。最後に、本研究の一部は財団法人三重県工業振興機構の援助により行われたことを付記し、謝意を表します。

(平成12年6月21日受付、平成12年10月12日再受付)

文 献

- (1) 飯田和生・中村修平・澤五郎：「線形シリコン鎖の耐熱性カップリング剤としての応用」，電気学会論文誌，119-A，1005～1010(1999)
- (2) 宝蔵寺裕之・堀江修・尾形正次・沼田俊一・金城徳幸：「球形充填剤のカップリング剤による複合材料の機械強度の改良」，高分子論文集，47，483～490(1990)
- (3) 伊与久義武・柿本雅明：「ゾルーゲル法によるポリイミド-シリコン複合体の作製」，化学工業，659～664(1994)

図2 シリコン鎖をカップリング剤とした
粉碎ガラス-PAI 複合体の破断面

Fig.2 Fracture surface of the glass-PAI composite with coupling agent of silicone chain.

図3 表面に水分を吸着させた
粉碎ガラス-PAI 複合体の破断面

Fig.3 Fracture surface of the glass-PAI composite. The glass was moisturized in advance.