耐熱性高分子材料の加熱による 気体放出特性と構造変化*

中山 喜明**・福田 伸**・山科 俊郎**

(受付1989年11月30日, 掲載決定1990年1月6日)

Outgassing and Structural Change of Heat-Resistant Polymer Materials during and after Heat Treatment*

Yoshiaki NAKAYAMA**, Shin FUKUDA** and Toshiro YAMASHINA**

(Department of Nuclear Engineering, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo)

(Received November 30, 1989, Accepted January 6, 1990)

1. はじめに

ポリイミド樹脂は現在数多くある高分子材料の中で最も耐熱性に優れ, また高弾性, 電気絶縁性等の特性や軽量で加工性の良いことなどから, 各種工業材料を始め, 近年ではガスケットや絶縁シール等の真空材料^{1,2)}や, 人工衛星の構造材³⁾への適用が進められている。しかし, 一般的に有機材料は金属材料に比べ熱に対し不安定で, 真空中での気体放出量が多く, また熱分解などの不可逆的な反応の進行により各種特性が劣化しやすいため⁴⁾, 超高真空を得るための高温ベーキングや宇宙空間での太陽による熱輻射などの高温熱環境下での使用可能範囲を明確にする必要がある。そこで本研究では, 3種類のポリイミド樹脂を真空中で加熱し, その時の気体放出特性を調べ, また劣化の原因である熱分解による重量変化や構造変化について調べたので報告する。

2. 実 験

Fig. 1 に本実験で使用した3種類のポリイミド樹脂, Kapton (東レ, Du Pont), Upilex S, Upilex R (宇部興産) の化学構造式とガラス転移温度 (T_g)⁵⁾を示す。ここで, ガラス転移温度は, 融点と同様に分子間力が大きくなる程, また結合が剛直なもの程高くなる傾向があり, 今回の実験では耐熱性の指標となると考えられる。また, 加

Fig. 1 Structural Formula and Glass Transition Temperatures of Polyimides.

熱による気体放出特性の測定では, これらの試料を12 mm 四方の大きさに切り出し, エタノールで30分間の超音波洗浄を行った後, 昇温脱離分析装置⁶⁾にセットし, 170°C , 20時間の装置予備加熱の後試料を加熱し, その時の放出気体をQMSにより測定した。そして, 得られた質量スペクトルの $m/e=2\sim 46$ のピークについて気体の定量分析⁷⁾を行った。また, 加熱後の試料の重量変化と結合状態の変化は, マイクロ天秤及びFT-IRにより測定した。

3. 結 果

3.1 気体放出特性

Fig. 2 に Kapton を 530°C で加熱したときの質量スベ

* 平成元年10月26日第30回真空に関する連合講演会で発表 (20Bp-7)

** 北海道大学工学部原子工学科 (札幌市北区北13西8)

Fig. 2 Mass Spectrum of Gases Desorbed Thermally from Kapton at 530°C.

Fig. 3 Thermal Desorption Spectra of (a) H_2 , (b) H_2O , (c) CO and (d) CO_2 from Kapton, Upilex S and Upilex R.

クトルを示す。主なピークは $m/e=18, 28, 44$ で、またかなりの炭化水素、もしくは有機化合物のフラグメントに相当するピークが質量数100付近まで比較的大きな信号強度で現れている。その中で質量数78のピークはベンゼンに相当すると考えられ、 $m/e=50, 51, 52, 77$ のフラグメントピークは、ベンゼンのパターン係数⁸⁾とよく一致している。このことから、熱分解により CO, CO_2 等の低分子量の気体だけでなく、モノマーやベンゼンの様な高分子量の気体も同時に脱離していることが考えられる。

次に、各試料を室温から700°C付近まで、10°C/minで加熱した時の放出気体の脱離スペクトルを Fig. 3 に示す。主な気体は、どの試料でも水素、一酸化炭素、二酸化炭素、水で、その中でも一酸化炭素、二酸化炭素の放出速度は温度の上昇と共に顕著に増加している。また、

Fig. 4 Amount of Gases Desorbed Thermally during Isothermal Heating for 5 hr.

Fig. 5 Amount of Gases Desorbed Thermally during Isothermal Heating for 5 hr.

各々の試料の気体放出は、Kapton では300°Cから増加し、500°C付近で一旦緩やかになった後、600°Cから再び増加している。また、Upilex R では450°Cから急激に放出速度が増加し、570°CでKapton の放出速度を上回っている。一方、Upilex S は他の2つに比べ熱的に最も安定で、700°C以上でも増加の傾向は比較的緩やかであることが分かる。

次に、各試料を室温から各設定温度まで10°C/minで昇温し、その温度で5時間の加熱を行った時の気体放出量を Fig. 4 に示す。全気体放出量はKapton の場合450°Cから700°Cの加熱で $5 \times 10^{-2} \sim 6 \times 10^{-1} (Pa \cdot m^3/g)$ まで増加し、またUpilex R では450°Cで $1.3 \times 10^{-1} (Pa \cdot m^3/g)$ とKapton の約2倍となっており、逆にUpilex S は500°Cから700°Cで $1.6 \times 10^{-2} \sim 1.8 \times 10^{-1} (Pa \cdot m^3/g)$ とKapton の1/3から1/4となっている。このことから、気体放出量からみた各試料の加熱に対する安定性は、Upilex S, Kapton, Upilex R, という順番になり、ガラス転移温度から予想される結果と一致している。

また、Kapton について、個々の気体の放出量を Fig.

Fig. 6 Weight Change of Kapton after Isothermal Heating for 5 hr.

5に示す。主な放出気体である水素、一酸化炭素、二酸化炭素の脱離量は450°Cから700°Cの加熱温度で、 $10^{18} \sim 10^{19}$ (分子/g) まではほぼ同様に増加しており、炭化水素系のアセチレンやプロピレンはそれより約1桁は多少なくなっている。この中で、水の脱離量は加熱温度の上昇に対し余り変化しておらず主に吸着していた水の脱離によるものではないかと考えられる⁹⁾。

3.2 加熱による重量変化

Fig. 6に先の実験条件で加熱した際のKaptonの重量変化を示す。実験値は、試料加熱時の重量減少をマイクロ天秤により測定した値で、また計算値はFig. 5に示した各々の放出気体量を重量に換算し積算した値である。重量減少は450°Cから600°Cで約10 μg(全試料重量の0.1%)で、600°C以上では急激に減少し700°Cで40 μgが減少していることがわかった。また、計算値との比較では全体的に実測値の方が約2から3倍大きくなっており、これはFig. 2で示した高分子量の気体の脱離が起こっているためだと考えられる。そこで、実測値と計算値との差分をベンゼンとみなし、その脱離量を計算すると、700°C、5時間の加熱で1g当り約 5×10^{19} (分子/g)が放出されたことになり、これはその時最も気体放出量の多かった二酸化炭素の放出量の約2倍に相当するものであった。

3.3 加熱による構造変化

Fig. 7にKaptonの加熱による構造変化をFT-IRで測定した結果を示す。試料は700°C、5時間の加熱によってもはっきりとした差は認められなかったため、800°C、4時間の加熱で188 μg(全試料重量の約2%)の減少を示したものをを用いた。また、試料の赤外スペクトルは透過法を用いて測定した。

Kaptonの赤外吸収スペクトルでは、1720と1780 cm^{-1} の複素5員環に結合しているカルボニル基の対称、非対称伸縮、1500と1600 cm^{-1} のベンゼン環のブリージング、1380 cm^{-1} のC-N伸縮、1100~1300 cm^{-1} のC-O結合に属する吸収帯、880と830 cm^{-1} のC-H伸縮等の

Fig. 7 Infrared Adsorption Spectra of Kapton. (a) Transmission Spectra and (b) Differential Spectrum before and after Heat Treatment at 800°C for 4 hr.

強い吸収ピークが観測された¹⁰⁾。試料の加熱による変化は、差スペクトルより1700から1800 cm^{-1} にかけてのカルボニル基の吸収帯と1100から1300 cm^{-1} にあるエーテル基の吸収帯、または830 cm^{-1} のC-H結合の吸収ピークが減少していることがわかった。この減少は、加熱中にCOやCO₂等の気体が多く脱離するという結果と一致している。

また、逆に1480や1350 cm^{-1} 近傍に吸収の増大しているピークもあり、これについてははっきりとした帰属は分かっていない。しかし、Kaptonは真空中で600°Cから800°Cの温度で加熱することにより炭素化の進行することが知られており、縮合環の形成によって生じたピークではないかと考えられる¹¹⁾。

4. ま と め

3種類のポリイミド樹脂について真空中での加熱を行い、気体放出、重量変化、構造変化について調べた。

1) 主な放出気体成分は、H₂, H₂O, CO, CO₂で、 $m/e=50$ から100までの比較的高分子量の気体の放出もかなりあることが重量減少の結果からわかった。

2) 気体放出量は450~700°C、5時間の加熱で、Upilex S < Kapton < Upilex Rの順となりガラス転移温度から予想される結果と一致した。

3) 加熱によるKaptonの構造変化はC=O (1720~17810 cm^{-1})、=C-O, C-O (1100~1200 cm^{-1})、C-H

(830 cm^{-1}) の吸収ピーク強度が減少しており, 気体放出で CO , CO_2 等の酸素原子を含む気体が多く脱離する結果と一致している.

謝辞

この研究に当たり, 試料を御提供して頂きました三菱電機の園田克己氏に感謝いたします.

〔文 献〕

- 1) P. W. Hait; *Vacuum* **17** (1967) 547
- 2) 横倉賢治, 花沢 稔; *真空*, **24** (1981) 399
- 3) 内田盛也; 「先端複合材料」工業調査会 (1986)
- 4) 宇部興産「ユービレックス」技術資料
- 5) ポリマーダイジェスト, **11** (1985) 3
- 6) K. NAKAYAMA et al; *J. Nucl. Mater.*, **145** (1987) 301
- 7) 中山喜明, 福田 伸, 山科俊郎; *真空*, **32** (1989) 415
- 8) E. Stenhagen et al; *Atlas of Mass Spectral Data* (John Wiley and Sons, 1969)
- 9) 真空材料における放出量の試験評価法に関する調査研究報告書 (1987) 20日本真空協会
- 10) C. A. PRYDE; *J. Poly. Sci. A, Poly. Chem*; **27** (1989) 711
- 11) 神戸博太郎; 「高分子の耐熱性」培風館 (1975)