ポリイミド樹脂の硬化条件と 力学的性質との関係

中 沢 士 郎*・功 力 利 夫*・鈴 木 章 泰*

The Relation between the Curing Conditions and Mechanical Properties of Polyimide Resin

Shiro NAKAZAWA*, Toshio KUNUGI*, Akihiro SUZUKI*

Polyaminobismaleimide oligomer was cured at various curing temperatures from 210 to 290°C. The relation between the curing temperature and structural characteristics of the resulting polymers has been investigated by means of IR, DTA, TG, TMA, tensile properties and dynamic viscoelasticity measurements.

The IR absorption peaks centered at 690 and 820 cm^{-1} decreased in intensity with increasing curing temperature. Because the bands are assigned to the double bond of the maleimide ring, the curing extent may be estimated from the band intensities. As the curing extent increased, the thermal expansion decreased regularly. The temperature dependence of the dynamic viscoelasticity in the temperature range of 200–300°C varied with the curing temperature as well. The E' value decreased considerably from 200°C and recovered up to 300°C. This variation in E' decreased gradually at higher curing temperatures and disappeared at curing temperatures above 270°C. The α relaxation peak of slightly cured polymer seen in E'' - and $\tan \delta$ -temperature curves decreased in height and shifted to higher temperatures with increasing curing temperatures. It was found that the initial increase in the strength and elongation at break was followed by a decrease at curing temperatures higher than 280°C.

Key Words : Polyimide resin/Curing temperature/Polyaminobismaleimide/Dynamic viscoelasticity/Thermal expansion/Strength at break

1. 緒 言

ポリイミド樹脂 (PI) は、耐熱特性が極めて優れていることから、耐熱性を要求される用途に多く用いられている。PI の中で、ポリアミノビスマレイミド樹

脂は、特に耐熱性が高いほうではないが、成形性に優れており、この樹脂を用いた複合材は、高温における優れた機械特性、耐熱劣化性、寸法安定性、耐薬品性、低摩擦係数、耐摩耗性などの特徴があり、摩擦、摺動材料の分野などを含め広く用いられるようになってきている^{1,2)}。しかし、PI 単独での力学的性質についての知見は非常に少ない。

そこで、本研究では、これらについて明らかにしたいと考え、種々の処理条件で得られたフィルムの力学的性質について検討したので報告する。

* 山梨大学 工学部 化学生物工学科
甲府市武田 4-3-11 (〒400)
Department of Applied Chemistry and Biotechnology,
Faculty of Engineering, Yamanashi University
4-3-11 Takeda, Kofu, Yamanashi 400 Japan
1993. 11. 5 受理

Fig. 1 Chemical structure of polyimide resin used

2. 実験

2.1 試料

用いた試料は、Rhone Poulenc 社 (仏) の PI (ケルイミド) である。この PI は、マイケル型重付加反応ポリマーのポリアミノビスマレイミド (PABM) であり、その分子の基本構造は Fig.1 に示すようである⁹⁾。

2.2 試料作製

試料の作製は、ホットプレスにより行った。上下金型の間に、表面粗さ 1S の鋼板を 2 枚挟み、相対する面を厚さ 15 μm のアルミニウム箔でカバーした。プレス成形を行う前に、原料の PI を約 3g アルミニウム箔の上に乗せ、150°C に 10 分間予備加熱して樹脂の熔融および脱泡を行った。その後、3 分間かけて徐々に加圧し、圧力を 60 kPa に保持した。フィルムの厚さは、スペーサーによって調整した。加圧から 10 分後、温度を 7°C/min の速度で昇温させ、目的の温度に 15 分間保持して加熱硬化した。昇温曲線を Fig.2 に示す。

試料フィルムは、処理温度を 210°C から 290°C まで変えて作製した。なお、処理温度が 200°C 以下では、樹脂の硬化反応の速度が非常に遅く、15 分間の処理時間では力学的測定に耐える強度のフィルムは得られず、また、処理温度が 300°C では、アルミニウム箔と硬化物の間に気泡が発生したため、上記処理条件に限定した。なお、処理温度 290°C の試料にも一部気泡が発生しているのが観察された。

加熱硬化した試料は、アルミ箔のまま、カミソリ刃を用い、幅約 4 mm または 2 mm に切断し、その後

アルミ箔を取り除いた。試料のおよその寸法は 40 mm $\times$ 4 mm (または 2 mm) $\times$ 60 μm であった。

2.3 赤外吸収スペクトルの測定

IR スペクトルの測定には、日本分光工業製 IR-810 型赤外分光光度計を使用し、KRS-5 プリズムを用いて全反射吸収スペクトルを測定した。測定は、波数走査範囲が 2000~400 cm^{-1} 、走査速度 2 分 27 秒で、2 回積算を行った。

2.4 密度の測定

密度の測定は、トルエン-四塩化炭素系混合溶媒を用いて、23°C で浮沈法により行った。

2.5 熱重量-示差熱分析の測定

熱重量-示差熱分析 (TG-DTA) の測定には、リガク製サーモフлекс TG 8110 を使用した。処理フィルム 12~14 g を小さく切断して試料とし、窒素気流中、室温から 500°C 付近まで昇温速度 4°C/min で

Fig. 2 Schematic diagram of curing conditions for the preparation of polyimide films

測定した。

2.6 動的粘弾性の測定

動的粘弾性の測定はオリエンテック製 VIBRON, DDV-II 型を使用し、駆動周波数 110 Hz、昇温速度 4°C/min で室温から 470°C 付近まで窒素気流中を行った。なお試料の初長は 15 mm、幅は約 4 mm である。

2.7 熱機械分析の測定

熱機械分析 (TMA) の測定には、リガク製熱応力ひずみ測定装置 TAS-200 型 TMA 8140 C を使用した。初長 15 mm、幅約 4 mm の試料を用い、空气中、昇温速度 5°C/min で、室温から 350°C 付近まで測定した。

2.8 引張特性の測定

引張特性の測定は、オリエンテック製の万能引張試験機 TENSILON UTM-II-20 を用いて行い、応力-ひずみ曲線から、Young 率、引張破壊強さおよび破壊伸びを求めた。初長 30 mm、幅 2 mm の試料を使用し、引張速度 10 mm/min、温度 23°C で測定した。

2.9 290°C での引張破壊強さの測定

高温での引張破壊強さの測定は、加熱による樹脂の

硬化反応の影響を少なくするため、ゾーン延伸・熱処理法に用いる装置を応用して行った。この装置は、オリエンテック製の万能引張試験機 TENSILON STM-101 型に、縦幅 2 mm、内径 4 mm のコの字型の移動可能な加熱炉を取り付け、試料に定荷重をかけながら炉を移動させるものである⁴⁾。ここでは、炉の移動速度を 4.4 mm/min、ヒーター温度を 290°C とし、2 mm 幅の試料を用いた。

3. 結果および考察

3.1 赤外吸収スペクトル

ポリアミノビスマレイミドのオリゴマーはさらに、Fig. 3 に示すような 2通りの反応が考えられている^{1),5)}。1つは、マレイミドの二重結合同士が反応する (b) であり、もう1つは、-NH-にマレイミドの二重結合が反応する (a) である。また、用いた試料には、オリゴマー (PABM) に加えてフリーのジアミノジフェニルメタン (MDA) が 6.9% 含まれており、この-NH₂ もマレイミドの二重結合と反応する。いずれにしてもマレイミドの二重結合が減少するはずである。そこで、全反射吸収スペクトルにより、マレイミドの二重結合の減少を 690 cm⁻¹^{6),7)} および 820

Fig. 3 Curing reaction

Fig. 4 Changes in absorbance ratios (D/D_{1510}) with the curing temperature

cm^{-1} ^{8),9)}の吸収で確認した。また、スクシンイミドの増加を 1170 cm^{-1} ^{7),8)}のC-N-C-の吸収で確認した。吸収スペクトルを基準化するために、使用した処理温度範囲では安定しているベンゼン環の特性吸収 1510 cm^{-1} の吸光度を基準にとり¹⁰⁾、これに対する吸光度比 (D/D_{1510})を用いて表した。

各種温度で処理したフィルムの、処理温度と吸光度比の関係を Fig. 4 に示す。処理温度の上昇と共に、 690 cm^{-1} および 820 cm^{-1} の吸光度が大きく減少し、 1170 cm^{-1} 吸光度は 230°C までは急激に、その後は穏やかに増大する。 690 cm^{-1} の特性吸収の変化は、 820 cm^{-1} の変化よりも大きく、この波数の吸光度は、硬化反応の程度を判断するよい目安となると考えられる。なお、 690 cm^{-1} が環構造の二重結合に帰属することは、無水マレイン酸、無水シトラコン酸のように5員環に二重結合をもつものが 690 cm^{-1} に鋭いピークをもつのに対し、水添した形の無水コハク酸、無水メチルコハク酸などにはピークがないことによっても確認されている。 1380 cm^{-1} の吸収はイミド結合 ($\nu_{\text{C-N}}$)に帰属し^{9),10)}、PIの確認によく用いられるが、本実験では処理温度に対して変化は見られなかった。これは、使用した原料がすでにイミド化された状態であるためである。なお、 150°C で溶融しただけで作製した試料の赤外吸収スペクトルは、PABM オリゴマー原料粉末の赤外吸収スペクトルとほとんど同じであり、 250°C で5分間キュアーした試料の赤外吸収スペクトルは、Crivelloの硬化物の実験結果¹¹⁾とほぼ一致した。

3.2 密度

Fig. 5 に、処理温度と密度との関係を示す。 210°C

Fig. 5 Change in density with the curing temperature

から 290°C の範囲において、処理温度の違いによる密度の変化は、 290°C のフィルムのわずかな低下を除けばほとんど観測されず、 1.295 g/cm^3 であった。

3.3 動的粘弾性

Figs. 6~8 に各処理温度で得られたフィルムの損失正接 ($\tan\delta$)、貯蔵弾性率 (E')、損失弾性率 (E'')の温度依存性を示す。

Fig. 6 に示されるように、 $\tan\delta$ には $250\sim 280^\circ\text{C}$ 付近と 390°C 付近に2つのピークが存在する。第1のピークは処理温度の上昇と共に強度が減少し、高温側にシフトする。また、処理温度が 270°C を越えると消失する。このピークは、IRの測定結果と考え合わせると、硬化反応が不十分なプレポリマーの主分散によるものと考えることができる。いっぽう、 390°C 付近の第2のピークは、処理温度によらずほぼ一定の値を示している。このことは、約 320°C 以上の温度領域では動的粘弾性測定中に反応が進行し、硬化物(ポリマー)として同一構造に到達したためと考えられる。

Fig. 7 に示されるように、 E' には $250\sim 280^\circ\text{C}$ 付近と 390°C 付近に2つの谷が存在する。第1の谷は、処理温度の上昇と共に深さが減少し、かつ高温側に移行する。また、処理温度が 270°C を越えると消失する。この第1の谷は、先に述べた $\tan\delta$ と同様、プレポリマーの主分散と関係するものであると考えることができる。すなわち、処理温度が 260°C 以下に見られるこの谷の減少部分は、硬化反応が充分進行していない試料の主分散に基づく減少であり、 $250\sim 280^\circ\text{C}$ 付近からの増加は、測定における温度上昇での硬化反応に基づく増加であると考えられる。第2の谷の E' の急激な減少と再増加は、後述するTG-DTAの結果と考え合わせると、それぞれ、硬化が完了した物質の熱分解直前のガラス転移と、熱分解後にできた別の構造をもつ物質の E' を示すものと考えられる。

いっぽう、Fig. 8 に示されるように、 E'' には3つ

Fig. 6 Temperature dependence of loss tangent ($\tan \delta$) of polyimide films cured at various temperatures (Frequency : 110 Hz)

Fig. 7 Temperature dependence of dynamic storage modulus (E') of polyimide films cured at various temperatures

Fig. 8 Temperature dependence of loss modulus (E'') of polyimide films cured at various temperatures

Fig. 9 Temperature dependence of TG, DTA and loss modulus E'' of polyimide film cured at 290°C

のピークが存在する。プレポリマーの主分散に起因する 250~280°C 付近のピークと、360°C 付近および 415°C 付近のピークである。高温側の 2つのピークについて検討するため、 E'' と TG-DTA を比較したものを Fig. 9 に示す。図に示されるように、360°C 付近の第 2 のピークでは、TG での重量減少はほとんど認められず、このピーク付近から始まり、DTA でも同様に吸熱側に変化している。このことから、このピークは、逆マイケル反応¹¹⁾による分解の直前の硬化物の主分散によるものと考えられる。415°C 付近の第 3 のピークは、TG の急激な重量減少と一致しており、さらに DTA の吸熱ピークとも一致している。このことから、このピークは樹脂の熱分解に起因するものであると考えることができる。

3.4 TAM

Fig. 10 に、処理温度を変えて作製したフィルムの

熱膨張率の温度依存性を示す。処理温度が低く硬化が不十分な試料では、動的粘弾性測定においてプレポリマーの主分散が観察される 200°C 付近から、熱膨張率は急激に増加する。この増加は処理温度の上昇と共に減少し、最終的にはなくなって、ほぼ直線状となる。また、動的粘弾性の E'' の第 2 のピークの変化し始める温度 320°C 付近から、収縮する方向に変化する。TMA の結果は、動的粘弾性、TG-DTA の測定結果と整合している。

3.5 引張特性

Fig. 11 に、各処理温度で得られたフィルムの Young 率と処理温度の関係を示す。Young 率は、230°C 付近より低温側、および 270°C 付近より高温側で、わずかに増加する傾向が見られるが、210°C から 290°C の処理温度範囲では大きな差異はなく、ほとんど一定である。

Fig. 10 Thermal expansion of polyimide films cured at various temperatures

Fig. 12 Change in tensile strength with the curing temperature

Fig. 12 に、引張破壊強さと処理温度の関係を示す。引張破壊強さは、230～280°C の処理温度範囲では、わずかに 240°C 付近にピークを示す傾向はあるが、ほぼ一定の約 80 MPa という値を示す。230°C 付近より低い処理温度では硬化反応が不充分のため、また 280°C 付近より高い処理温度ではフィルム作製時の熱分解のため強度が低くなったと考えられる。

Fig. 13 に、破壊伸びと処理温度の関係を示す。破壊伸びは、引張破壊強さとほぼ同様な傾向を示す。伸びは、230～280°C の処理温度範囲で約 3% である。

3.6 高温での引張破壊強さ

前述の引張特性は 23°C での値であり、最高強度値を示した 240°C の処理フィルムは IR、動的粘弾性の測定結果などから硬化反応が不充分であることがわかっていて、もし、引張破壊強さを高温で測定したとすると、この試料の強度はかなり低いことが考えられる。しかし、高温での測定では、温度の影響を受け、昇温中ならびに測定中に硬化反応が進行する恐れがある。ここでは反応の影響を少なくするため、ヒーター通過直前まで熱の影響が避けられ、しかも加熱時間の少ないゾーン延伸・熱処理法を応用してみた。この測定方

Fig. 11 Change in Young's modulus with the curing temperature

Fig. 13 Change in elongation at break with the curing temperature

法で得られた数値については、理論的な意味付けが充分検討されていないが、比較的短時間に高温で引張応力がかかるような用途においては、このようなデータが室温での引張特性より参考になる。ゾーンヒーターの温度として、樹脂の熱分解およびガラス転移直前の温度である 290°C を選んだ。

測定結果を Fig. 14 に示す。23°C での引張破壊強さが、230～280°C の処理温度範囲ではほぼ一定であったのに対し、290°C での引張破壊強さは、処理温度の上昇と共に急激に増大し、270～280°C 付近で最大となり、再び減少した。これは、硬化反応が充分進行し、かつ、熱分解の生じていない 270～280°C 付近に強度のピークが存在するものと考えられることができる。この測定方法での 270°C 処理フィルムの 290°C における引張破壊強さは 20 MPa で、常温における引張破壊強さの約 1/4 であった。

また、23°C での破壊伸びが、230～280°C の処理温度範囲ではほぼ一定で約 3% であったのに対し、290°C のような高温での破壊伸びは、230°C 付近をピークに処理温度の上昇と共に急激に減少した。この測定方法での 230°C 処理フィルムの 290°C における伸びは 11.1% で、23°C における破壊伸び 3.1% の約 3.6

Fig. 14 Changes in strength and in elongation at 290°C with the curing temperature

倍であるのに対し、280°C 処理フィルム の伸びは 4.9% に当たり、23°C での値の 1.7 倍程度である。伸びを大幅に少なくするには 290°C で 15 分間の処理が必要であることを示す。

耐熱性を要求される材料にとっては、高温における強度が高く、伸びの少ない 280~290°C 付近の処理フィルムが望ましいといえる。

4. 結 論

処理温度を変えることによって樹脂の硬化状態を変え、赤外吸収スペクトル、動的粘弾性、熱機械分析、引張特性などの測定を行った結果、以下のことがわかった。

- ① IR 測定において、硬化反応が進行するにつれて、マレイミドの二重結合の特性吸収である 690 cm^{-1} と 820 cm^{-1} の吸光度が減少し、スクシンイミドの 1170 cm^{-1} の吸光度が増加する。690 cm^{-1} の吸光度は、変化が大きく、硬化反応の程度を判断する良い目安と考えられる。
- ② 動的粘弾性測定において、処理温度が低く、硬化反応が不十分の場合には、 $\tan\delta$ 、 E' 、 E'' とも 250°C 付近にプレポリマーの主分散に起因するピークが現れ、このピークは硬化反応の進行と共に減少し、15 分の処理時間では 270°C 以上の処理温度で消失する。
- ③ 動的粘弾性測定において、320°C 以上の温度では、動的粘弾性測定中に反応が進行し、硬化物として同一構造に到達したため、いずれのフィルムもほぼ同一の値を示し、 E' は 320°C から硬化物

のガラス転移に基づく急激な減少と、390°C からは熱分解後にできた別の構造をもつ物質による増加を示し、 E'' は 360°C と 420°C に、それぞれ硬化物のガラス転移と熱分解による 2 つのピークを示す。

- ④ TMA 測定において処理温度が低く、硬化反応が充分進行していない試料では、200°C 付近から急激な伸長が観察され、その傾向は、処理温度の上昇と共に減少し最終的にはほぼ直線状となる。また、320°C 付近から収縮する方向に変化する。この変化は、それぞれ、プレポリマーの主分散、硬化物の主分散の変化が起きはじめる温度に対応している。
- ⑤ 23°C での引張特性測定においては、230~280°C で 15 分間処理したフィルムの引張破壊強さがほぼ同一の値を示したが、290°C での引張破壊強さは大きく変わり、硬化反応が充分進行し、かつ熱分解の生じていない 280°C で 15 分間処理したフィルムの引張破壊強さが最大となった。

本研究にあたり、多大のご援助を賜りました東芝タンガロイに感謝致します。

(1993 年 6 月、プラスチック成形加工学会第 5 回年次大会講演)

参 考 文 献

- 1) 青木秀哉, 高橋隆雄, 藤沢松生: 工業材料, **33** (1), 103 (1985)
- 2) Lautent, S., 滝沢卓郎: プラスチックス, **40** (7), 45 (1989)
- 3) 今井淑夫: 有機合成化学協会誌, **42** (11), 1061 (1984)
- 4) Kunugi, T., Suzuki, A. and Hashimoto, M.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**(1), 213 (1981)
- 5) 蓮見 茂, 片岡俊郎: 高分子論文集, **41** (10), 629 (1984)
- 6) Nagai, A., Takahashi, A., Wajima, M. and Tsukanishi, K.: *Polym. J.*, **20**(2), 125 (1988)
- 7) DiGiulio, C., Gautier, M. and Jasse, B.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 1771 (1984)
- 8) 高橋昭雄, 小野正博, 和嶋元世, 門野晋一: 高分子論文集, **43**(12), 847 (1986)
- 9) 近藤 仁, 佐藤守之, 横山正明: 高分子論文集, **36**(12), 803 (1979)
- 10) 坪川紀夫, 山本 勇, 曾根康夫: 高分子論文集, **44** (11), 831 (1987)
- 11) Crivello, J.: *J. Polym. Sci.*, **11**, 1185 (1973)