

分子間水素結合による芳香族ポリイミドの体積熱膨張抑制効果

東工大院理工 ○小崎 友紀子・谷本 瑞香・安藤 慎治

【要旨】

ポリイミド (PI) における化学構造の剛直性や分子間水素結合の形成能が、その熱膨張特性に与える効果を評価し、低熱膨張材料の設計指針を構築することを目的として、温度可変広角 X 線回折 (VT-WAXD) を用い、全芳香族 PI の高結晶性粉末の線熱膨張率 (CTE) および体積熱膨張率 (CVE) の解析を行った。主鎖のアミド結合により分子間水素結合を形成する PMDA/DABA は、類似の構造を持ちながら水素結合を形成しない PMDA/APAB に比べ a, b 軸方向に顕著に小さな CTE を示し、両者の CVE にも大きな差が観測された。PMDA/DABA の CVE はパラ系アラミドと同等であることから、アミド基の分子間水素結合形成による熱膨張の抑制効果が全芳香族 PI においても確認された。しかし一方で、この PI はより剛直な構造を持つ PMDA/PPD, sBPDA/PPD に比べ大きな CVE を示した。これはアミド基の導入により分子の剛直性が相対的に低下したためと考えられる。以上の結果から、熱膨張特性への化学構造の寄与は、一次構造の剛直性・直線性が最も優位であり、次いで分子間水素結合の形成効果が大きいことが示された。

【緒言】

近年、電子機器の発熱密度増大に伴い、絶縁部材である樹脂層の耐熱性と熱膨張率の不整合が生じ、剥離やひび割れ等を引き起こす可能性が指摘されている。低熱膨張性の耐熱性絶縁材料として小さな面内 CTE をもつ高分子材料が開発されているが、それらは大きな面外 CTE をもつため[1]、層間方向には比較的大きな熱応力が生じると考えられる。従って、将来的にはより小さな CVE をもつ耐熱性高分子材料の開発が望まれる。

高分子材料の CVE を評価する手段として VT-WAXD があるが、WAXD による構造分析には一般に高結晶性試料が必要とされるため、非晶性あるいは低結晶性である PI 薄膜に使用された例は極めて少ない。しかし近年、Wakabayashi ら[2,3]や Nagata ら[4]の方法により PI の高結晶性粉末の調製が可能となった。そこで我々は、剛直性と屈曲性の異なる 3 種の全芳香族 PI 結晶粉末の VT-WAXD 測定を行った結果、PI 本来の CVE は剛直な構造により 100 ppm/K 程度に抑えられるが、無機・金属材料と同様の CTE には到達しえないことを報告した[5]。また、剛直な構造を有し分子間水素結合を形成するパラ系アラミド繊維 Poly(*p*-phenylene terephthalamide) (PPTA) において、ポリエチレンに比べ顕著な分子間水素結合の熱膨張抑制効果が b 軸方向に見られることが Li らにより報告されている[6]。

本研究は、一次構造の剛直性に加えて分子間水素結合の形成能に着目し、剛直性・直線性と分子間相互作用の異なる各種 PI の結晶粉末を合成して VT-WAXD による熱膨張特性解析を行った。熱膨張特性への化学構造の寄与を評価し、低熱膨張材料の設計指針の構築を行うことを目的とした。

【実験】

Fig. 1b~1d に示す sBPDA/PPD, PMDA/DABA, PMDA/APAB の高結晶性粉末を調製し、VT-WAXD で分析を行った。また、白田ら[4]のVT-WAXD測定データを用いてPMDA/PPDの再分析を行った(Fig. 1a)。

PIの高結晶性粉末の調製には熱イミド化法[4]を用いた。まず、前駆体であるポリアミド酸(PAA)の5 wt% 溶液を N_2 雰囲気下で合成した。溶媒には高沸点 (bp:200°C) の*N*-methyl-2-pyrrolidinone (NMP)を用いた。このPAA溶液を1~2日攪拌し、重合が十分に進んだと考えられる状態で、 N_2 雰囲気下200~210°Cで還流を行った。粉末が析出してから2~4 h 還流を続け、熱時ろ過によりPI粉末を回収した。PI粉末はNMPおよび蒸留水で交互に数回洗浄を行い、その後、真空乾燥(100°C, 1h) および窒素雰囲気下での加熱 (200°C, 400°C, 各1 h) を行った。

VT-WAXDは、放射光施設 JASRI/SPRING-8のビームラインBL40B2を用い、 N_2 気流下、50°Cから350°Cまで20°C毎に測定した。光源波長： $\lambda=0.8 \text{ \AA}$ 、検出器：Rigaku R-Axisイメージングプレート(IP)、温度制御：Mettler サーモシステム (FP90+FP82HT ホットステージ) を用いた。粉末はThermo Scientific社製 Qwik Handi Pressを用いてペレット状に押し固め、ホットステージに固定した。昇温時は設定温度に到達後 3 min 保持し、1 min の露光を行った。

IP に露光された WAXD 回折像を円積分した後、露光強度で規格化することで、回折パターンを得た。この測定データを q 値に対する強度変化として表し、各ピークに指数付けを行った。各ピークの q 値の温度係数を求め、主要なピークについてミラー指数と温度係数の大きさが矛盾せず、かつ d 値より求めた格子定数が合致するようにミラー指数を決定した。この指数付けの後、最小二乗法を用いて各温度における最も適切な格子定数を算出し、格子定数の温度係数から a , b , c 軸方向のCTE (α_a , α_b , α_c) を求め、3 軸のCTEの和としてCVE (β) を算出した。

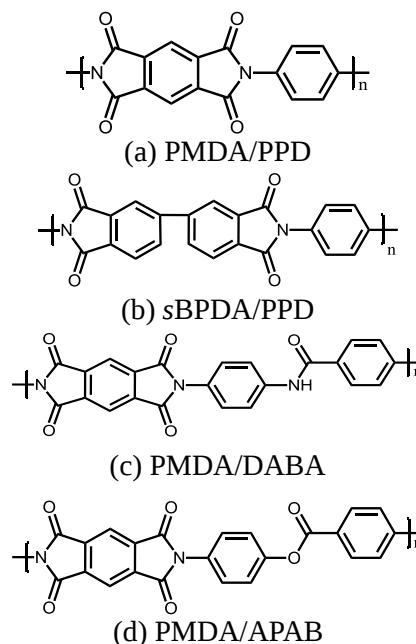
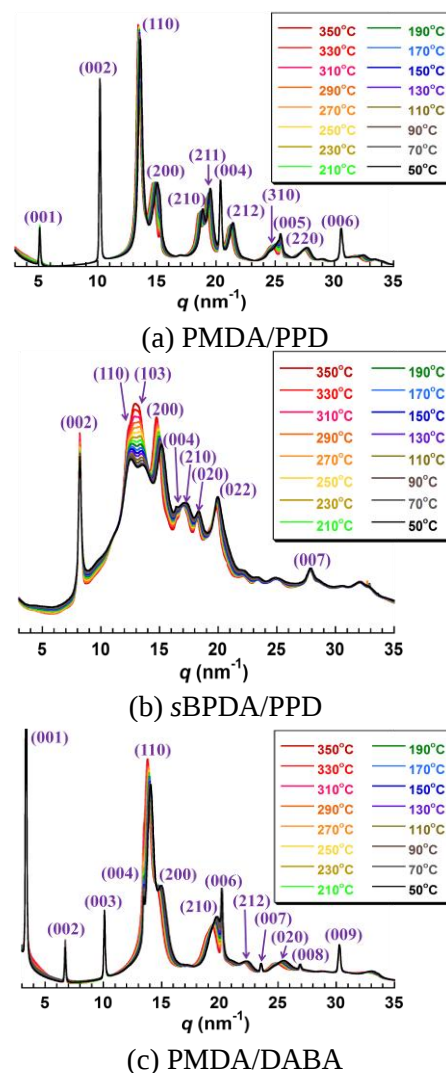


Fig. 1 Molecular structures of PIs



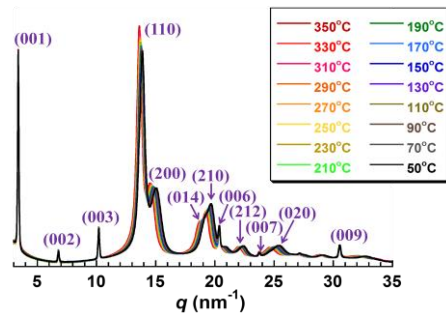
【結果と考察】

CTE・CVE の算出

各試料の WAXD パターンおよびピークの指数付けの結果を Fig. 2 に示す。分子鎖方向である c 軸の回折ピークは鋭く、かつ温度係数が非常に小さいため帰属が容易である。格子定数 c は繰り返し単位長さの整数倍となるように、また格子定数 a, b は $a > b$ となるように統一してミラー指数を定めた。格子定数を各温度で算出し、110℃を基準として単位格子の長さおよび体積の温度変化を示した(Fig. 3)。Fig. 3 中の直線の傾きが各軸方向の CTE および CVE となる (Fig. 4)。なお、CTE・CVE の測定精度が低下する 100℃以下および 300℃以上の測定値は除外して CTE・CVE の比較を行った。100℃以下では吸着した水分の脱離により測定値にずれが生じ、また 300℃以上の高温領域では均一な温度制御が困難であったと考えられる。

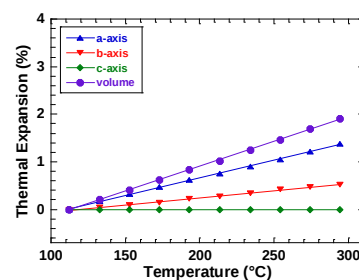
アミド基の分子間水素結合形成による熱膨張抑制効果

アミド基により分子間水素結合を形成する PMDA/DABA と、エステル基のため水素結合を形成しない PMDA/APAB の熱膨張挙動の比較を行った。両 PI の WAXD パターンはピーク位置が類似していたため、相互に対応させて指数付けを行った(Fig. 2c, d)。この指数付けと Fig. 4 から両 PI は相同性の高い単位格子構造を有しているが、PMDA/DABA の α_a, α_b は PMDA/APAB に比べ 26~29%小さく、その結果、 β も 28%低下している。これは PPTA における分子間水素結合の熱膨張抑制効果(Fig. 5)[6]と同様、PMDA/DABA の分子間水素結合が α_a, α_b をともに抑制した結果である。また、 a, b 軸の両方向とも CTE が低下しているのは、PMDA/DABA の水素結合ネットワークが PPTA と異なる形態をとっているためと考えられる。PMDA/DABA の β (121 ppm/K) は PPTA の β (127 ppm/K) と同等であることから、全芳香族 PI においてもアミド基の分子間水素結合形成による熱膨張の抑制効果が確認されたと考えられる。

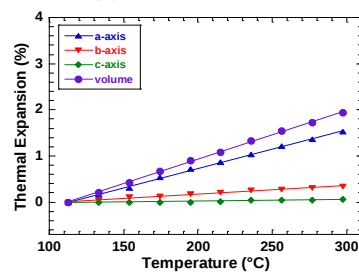


(d) PMDA/APAB

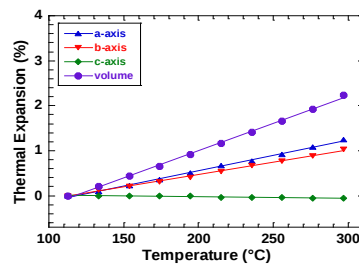
Fig. 2 VT-WAXD pattern



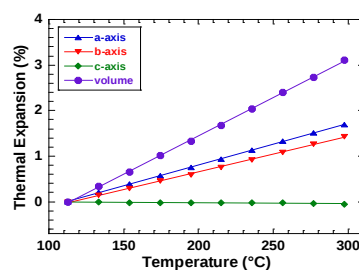
(a) PMDA/PPD



(b) sBPDA/PPD



(c) PMDA/DABA



(d) PMDA/APAB

Fig. 3 Thermal expansion of the lattice constants

一次構造の剛直性・直線性と分子間水素結合による熱膨張抑制効果の比較

次に、PMDA/DABA, PMDA/APAB に加え、化学構造の剛直性・直線性が高い PMDA/PPD, sBPDA/PPD との熱膨張挙動の比較を行った。PMDA/DABA の α_b は PMDA/PPD, sBPDA/PPD に比べて大きく、 β も同様に増加している。これはアミド結合がジアミン部に導入されたことで PMDA/DABA の剛直性が相対的に低下したためと考えられる。以上の結果から、熱膨張特性への化学構造の寄与は、一次構造の剛直性・直線性が最も優位であり、次いで分子間水素結合の形成効果が大きいことが示された。

【まとめ】

VT-WAXD を用いた高結晶性 PI 粉末の結晶構造解析とそれに基づく CTE・CVE の算出により、PI 結晶の熱膨張特性に対する一次構造の剛直性・直線性と分子間水素結合の寄与を評価した。アミド結合をジアミン部に有する PMDA/DABA とエステル結合を有する PMDA/APAB との比較を行い、パラ系アラミドで報告された分子間水素結合の熱膨張抑制効果が PMDA/DABA においても観測された。しかし、PMDA/DABA と PMDA/PPD, sBPDA/PPD との比較から、PMDA/DABA はアミド基の導入により一次構造の剛直性・直線性が相対的に低下し、極めて剛直な構造を持つ PMDA/PPD, sBPDA/PPD と比較して大きな CVE を示すことが明らかとなった。これらの知見の集積は、低熱膨張材料の設計指針構築のためにきわめて有用である。

【参考文献】

- [1] 関口健治, 安藤慎治, *高分子学会予稿集*, **60**(1), 665 (2011).
- [2] K.Wakabayashi, S.Kohama, S.Yamazaki, and K.Kimura, *Polymer*, **48** (2007).
- [3] K.Wakabayashi, T.Uchida, S.Yamazaki and K.Kimura, *Polymer*, **52** (2011).
- [4] 永田康久, 大西祐輝, 梶山千里, *高分子論文集*, **53**(1), 63–69 (1996).
- [5] 白田圭, 安藤慎治, 木村邦生, *高分子学会予稿集*, **61**(1), 832 (2012).
- [6] T. Ii, K. Tashiro, M. Kobayashi, H. Tadokoro, *Macromolecules*, **19**, 1772–1775 (1986).

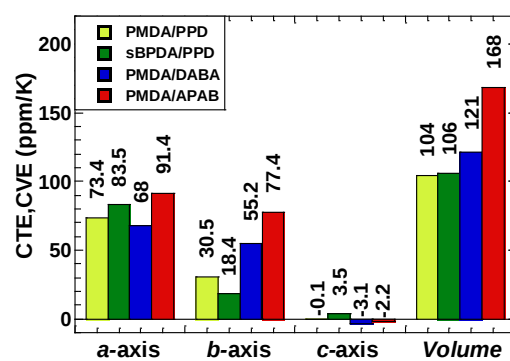


Fig. 4 Comparison of CTE & CVE.

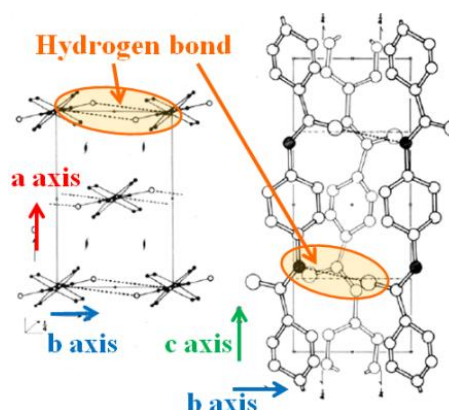


Fig. 5 Crystal structure of PPTA