

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

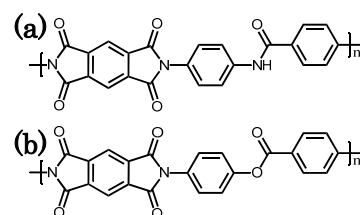
(東工大院理工) ○小崎 友紀子・谷本 瑞香・安藤 慎治

【緒言】近年、性能向上とともに発熱密度が増大している電子機器において低熱膨張性の耐熱性絶縁材料が求められている。われわれはこれまで高結晶性全芳香族ポリイミド(PI)の温度可変広角 X 線回折測定を行い、一次構造の剛直性と屈曲性の違いによる熱膨張特性変化について報告した[1]。一方、アミド基による分子間水素結合を有するパラ系アラミドが水素結合方向に低い熱膨張を示すとの報告がある[2]。本研究では分子間水素結合の有無を変化させた全芳香族ポリイミド(Scheme 1)の温度可変広角 X 線回折測定を行い、熱膨張特性に対する水素結合の寄与について評価を行った。

【実験】熱イミド化反応法[3]により水素結合性の PMDA-DABA および非水素結合性の PMDA-APAB の高結晶性粉末を調製した。広角 X 線回折は放射光施設 SPring-8 のビームライン BL40B2 を用い、50~350℃の昇温過程において 20℃毎に測定した。光源波長は $\lambda=0.8 \text{ \AA}$ 、検出器には Rigaku(株)のイメージングプレート R-Axis を用いた。温度変化に対するピーク位置の変化から a, b, c 軸方向の線熱膨張率(CTE)を求め、3 軸の CTE の和から体積熱膨張率(CVE)を算出した。

【結果と考察】Fig.1 に PMDA-DABA の温度可変回折パターンを示す(50℃での q 値を基準線として示した)。分子鎖軸方向に由来する(00 l)ピークは q 値の温度変化が無視できるほど小さいのに対し、分子鎖間方向に由来する(hkl)ピークの q 値は温度上昇による熱膨張を反映して低角側へと移動した。PMDA-APAB および PMDA-DABA の熱膨張率を Fig.2 に示す。両者の a 軸方向の CTE の差が -8.2 ppm/K であるのに対し、 b 軸方向には -36.2 ppm/K と大きな差が観測された。これは PMDA-DABA において分子鎖間の水素結合が b 軸方向に存在し、水素結合ネットワークの形成が熱膨張を大きく抑制したためと考えられる。両者の CVE にも -46 ppm/K の大きな差が観測され、かつ PMDA-DABA の CVE (130 ppm/K)はパラ系アラミド(127 ppm/K)[2]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、全芳香族ポリイミドにおいても確認された。

[1] 白田圭, 安藤慎治, 木村邦生, 高分子学会予稿集, **61**(1), 832 (2012). [2] T. Ii, K. Tashiro, M. Kobayashi, H. Tadokoro, *Macromolecules*, **19**(6), 1772-1775 (1986). [3] 永田康久, 大西祐輝, 梶山千里, 高分子論文集, **53**(1), 63-69 (1996).



Scheme 1 Molecular structures of (a)PMDA-DABA (b)PMDA-APAB

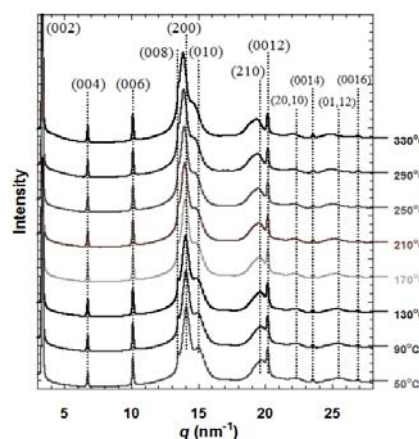


Fig.1 Variable temperature WAXD patterns of PMDA-DABA PI film.

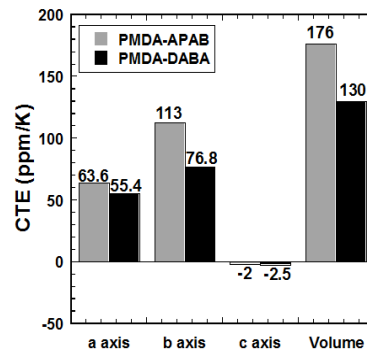


Fig.2 CTE and CVE of PMDA-APAB and PMDA-DABA PIs

Restraint of Thermal Volumetric Expansion of Aromatic Polyimides Induced by Intermolecular Hydrogen Bonding

Yukiko KOZAKI and Shinji ANDO (Dept. Chemistry & Materials Science, Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan)

Tel: +81-3-5734-2137, Fax : +81-3-5734-2889, E-mail : ykozaki@polymer.titech.ac.jp