

主鎖へのナフタレン構造や重原子導入がポリイミドの体積熱膨張挙動に及ぼす効果

東工大院理工 ○岡田 朋大・安藤 慎治

[緒言] ポリイミド樹脂 (PI) は 400 °C 以上の耐熱性, 優れた機械特性, 耐薬品性を有することから代表的なスーパー・エンブラとして知られ, 電気電子材料や気体分離膜など様々な用途で利用されている. PI を含め高分子材料は体積熱膨張係数(CVE)が大きく, 金属・無機材料との複合材として利用する場合, 膨張率差により界面や内部に応力が生じることが指摘されている. そのため, 高分子の特性を保持しながら金属・無機材料に近い低熱膨張係数を示す新たな材料が求められている. 高分子の体積熱膨張挙動には, ガラス転移 (α 緩和) のほか主鎖・側鎖の局所的な分子運動 (β, γ 緩和) が密接に関係しており[1], 我々はこれまで剛直で置換基を持たない PI, *s*BPDA/PPD (Fig. 1c) が小さな CVE を示すこと[2], 主鎖に *m*-フェニレン結合を有する *s*BPDA/MPD (Fig. 1d) が *p*-フェニレン結合を有する *s*BPDA/PPD に比べ小さな CVE を示すことを報告した[3]. 本研究では, 主鎖の運動性を抑制した PI の新たな設計指針として, 構成元素の原子量に着目した. 占有体積が同一で重さが異なる二種の粒子に等しいエネルギーを与えた場合, 重い粒子の運動性(波数)が低いと考えられるため, PI 主鎖に重原子や嵩高い置換基を導入することで, 高分子鎖の運動性が抑制され CVE が低減する可能性がある. そこで本研究では, 主鎖へのナフタレン構造や重原子の導入が PI の熱膨張挙動へ及ぼす影響を評価した.

[実験] Fig. 1 に構造式を示した PI について, 前駆体であるポリアミド酸溶液をスピコートで Si 基板上に塗布・乾燥後, N₂ 気流下にて 350 °C で 1.5 h の熱イミド化を行い, 基板から剥離後, 残留応力除去のため 350 °C で再加熱処理し, 薄膜を調製した. 全ての PI 薄膜の膜厚は 10 ± 2 μm とした. 日本分光(株) FT/IR-4200 に温度可変ステージ(Linkam 19333)を組み込み, 6500~4500 cm⁻¹ の近赤外透過光を用いて温度可変条件下で膜厚を評価し, 薄膜の面外方向への熱膨張係数(CTE_⊥)を算出した[2,4]. また, 面内熱膨張係数(CTE_∥)は熱機械分析(Shimadzu TMA-60), 振動周波数 10 Hz における損失弾性率(*G''*)の温度依存性は動的熱機械分析(Hitachi High-Tech DMA-7100)により, 屈折率はプリズムカップラー(Metricon PC-2000)を用いて各々測定した. また繰り返し単位当たりの分極率は密度汎関数法(DFT)を用いて計算した.

[結果・考察] 80~280 °C で測定した PI 薄膜の CVE を Table 1 に示す. P2FDA/MPD 膜が最も小さな CVE を示し, 次いで *s*BPDA/NDA 膜が小さな CVE を示した. これらの *s*BPDA/MPD, PMDA/MPD との

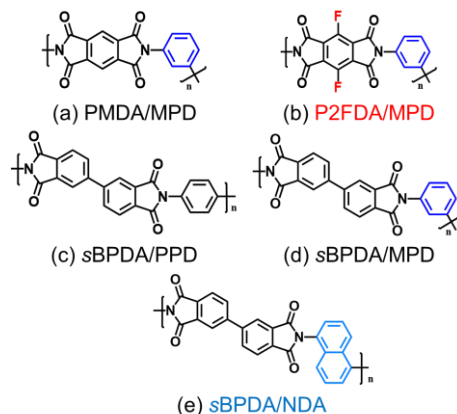


Fig. 1 Structures of PI films.

The influences of Naphthalene Structure and Heavy Atoms in the Main Chain on the Volumetric Thermal Expansion Behaviors of Polyimide Films

Tomohiro OKADA 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 : tokada@polymer.titech.ac.jp

Key Words: Polyimide / Volumetric thermal expansion / Local motion of main chain / Heavy atom effect / Density functional theory (DFT)

Abstract: In-plane and out-of-plane thermal expansion behaviors of polyimide films (PIs) were investigated by thermal mechanical analysis and optical interferometry. The coefficients of volumetric thermal expansion (CVE) were evaluated for PIs containing 1,5-naphthalene and difluoropyromelliticdiimide (P2FDA) structure. Dynamic mechanical analysis (DMA) and density functional theory (DFT) calculations were performed to investigate the effects of local motion of the main chains on their thermal expansion behaviors. The PIs containing 1,5-naphthalene and P2FDA structures exhibited slightly smaller coefficients of thermal expansion (CVEs) than PMDA/MPD having a simple structure. Because suppression of local motion of polymer chains reduce CVE of polymers, 1,5-naphthalene and fluorine atoms effectively reduce the CVE of PIs.

CVE 差は 5 ppm/K 以下と小さい。sBPDA/NDA は sBPDA/MPD 膜に比べ膜厚方向の複屈折(Δn)が大きく、分子鎖または芳香環の面内配向を示している。これは屈曲した *m*-フェニレン構造に比べ、1,5-ナフタレン構造の平面性が高いことに起因すると考えられる。また、P2FDA/MPD は PMDA/MPD に比べてわずかに Δn が大きく、面内配向の増加が示唆される。

PI 薄膜の屈折率から凝集状態の粗密の指標であるパッキング係数(K_p)を算出[5]した結果、sBPDA/MPD と sBPDA/NDA は同じ値を示した。一方、P2FDA/MPD は PMDA/MPD に比べて大きな K_p を示し、凝集状態の緻密化と CVE 減少の相関を示唆している。さらに P2FDA を酸二無水物に用いた PI 薄膜は赤色を呈することから、酸二無水物間で凝集体を形成すると考えられている[6]。以上を踏まえると、P2FDA/MPD は PMDA/MPD に比べ分子間相互作用が増大し、その結果として CVE が小さくなった可能性がある。

sBPDA-PI 薄膜 3 種の $-130\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ における損失弾性率曲線を Fig. 2 に示す。sBPDA/PPD, sBPDA/MPD 膜では $340\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ にガラス転移に由来する α 緩和が観測されるのに対し、sBPDA/NDA 膜では観測されない。DFT 計算では、*m*-フェニレン結合 (Fig. 3, MPD/PhI) および *p*-フェニレン結合 (Fig. 3, PPD/PhI) のイミド-フェニル間の回転のエネルギー障壁が約 $20\sim 15\text{ kJ/mol}$ であるのに対し、イミド-ナフタレン間 (Fig. 3, NDA/PhI) は約 120 kJ/mol であった。PI のジアミン構造がベンゼン環からナフタレン環に代わることで、ジアミン部の回転に由来する緩和運動が抑制される可能性がある。また Fig. 2 において、全ての試料でビフェニル部分の回転運動[7]あるいはイミド環-フェニル環間の回転運動に伴う主鎖の β 緩和に帰属される緩和が $150\sim 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ に観測された。その緩和強度の大きさは sBPDA/MPD > sBPDA/PPD > sBPDA/NDA の順に小さくなった。Fig. 3 に示すように、sBPDA/PPD, sBPDA/MPD のイミド-フェニル間の回転のエネルギー障壁が 10 kJ/mol 以下となるコンホメーションの分布幅は $\omega = 20\sim 60^{\circ}$ 、イミド-ナフタレン間は $\omega = 50\sim 90^{\circ}$ とどちらも変化幅が 40° であった。したがって β 緩和過程における sBPDA/MPD と sBPDA/NDA のイミド環-ジアミン環間の回転運動は自由回転ではなく、 ω が数十度の flip 運動と考えられる。一方、PMDA/MPD と P2FDA/MPD 膜の $-130\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ における損失弾性率曲線での損失ピーク温度に明確な差異は観測されず、またイミド-フェニル間の回転障壁は約 15 kJ/mol と同程度であることから、前述の P2FDA に由来する凝集体が P2FDA/MPD 膜の CVE 低減に寄与していると考えられる。結果として、1,5-ナフタレン構造および重原子を導入した酸二無水物から合成される PI は、sBPDA/MPD, PMDA/MPD 膜に比べてわずかに小さな CVE を示すことが明らかとなった。

Table 1. Birefringence Δn , packing coefficients K_p , and coefficients of volumetric thermal expansion CVE (ppm/K) of the PI films.

	Δn	K_p	CVE
PMDA/MPD	0.03	0.62	117
P2FDA/MPD	0.04	0.64	112
sBPDA/PPD	0.19	0.65	130
sBPDA/MPD	0.02	0.60	118
sBPDA/NDA	0.06	0.60	115

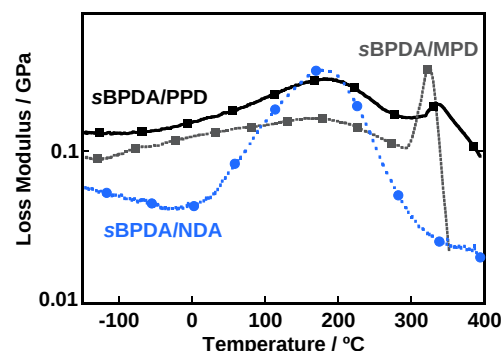


Fig. 2 Loss elastic moduli of sBPDA-PI films operated at 10Hz.

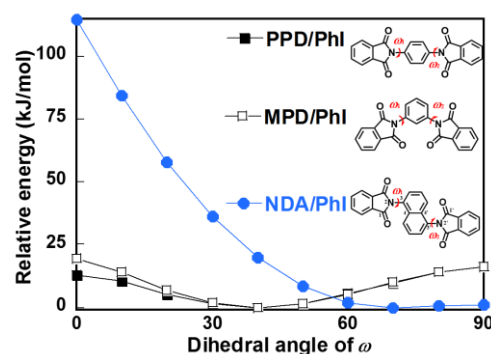


Fig. 3 Calculated rotational energies of model compounds using DFT.

- [1] Heydemann, P.; Guicking, H. D. *Kolloid Z. Z. Polymere*, **193**, 16, (1963). [2] 関口, 安藤, 高分子学会予稿集, **60(1)**, 665 (2011). [3] 岡田, 安藤, *ポリイミド最新の進歩* 2014, 21, 92 (2014). [4] Zhang Z. M. et al., *Int. J. Thermophys.*, **19**, 905 (1998). [5] Terui Y., Ando S., *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **42**, 2354 (2004). [6] 脇田潤史 博士論文, 東京工業大学 (2010). [7] Kochi M., et al., *High Perform. Polym.*, **17**, 335 (2005).