

全芳香族ポリイミドの化学構造と体積熱膨張率の 相関～酸二無水物の化学構造およびジアミン部 位置異性の影響～

○原田 真梨・岡田 朋大・石毛 亮平・安藤 慎治(東工大・物質理工)

フタルイミドが異なる結合で結ばれた酸二無水物(Fig.1(a)-(e))とフェニレンジアミンの置換位置異性体(Fig.1(f),(g))から合成される全芳香族ポリイミド(PI)薄膜の面内及び膜厚方向の熱膨張係数(CTE)を、熱機械分析と赤外光干渉法[1]により測定した。熱膨張の大小とその異方性について、ポリイミド鎖の凝集状態、主鎖の面内/面外配向度及び分子の局所運動性の観点から主鎖の化学構造に基づいて議論した。

PI 薄膜の面内及び膜厚方向の CTE の異方性は分子鎖の配向度に強く依存し、分子鎖が剛直で面内配向性の強い PI 薄膜では、面内方向の CTE の減少とともに面外方向の CTE が増大する一方、体積熱膨張係数(CVE)は配向度に依存しないことが明らかとなった。また、同じ酸二無水物から合成される PI の比較では、常にパラ体のジアミン(PPD)を有する PI が、メタ体のジアミン(MPD)を有する PI に比べて大きな CVE を示した。動的粘弾性測定から全ての試料で主鎖の局所運動に由来する β 緩和が観測され、その緩和強度の大きさは MPD-PIs < PPD-PIs であったことから、MPD-PIs は PPD-PIs に比べてフェニレン部の回転自由度が制限されるために[2]小さな CVE を示したと考えられる。

酸二無水物部の構造を比較すると、エーテル結合および $-C(CF_3)_2-$ 結合を導入した PI が大きな CVE を示した。 β 緩和のピーク温度より、低温から主鎖の局所運動が活発化する PI で CVE が低下する傾向を見出した。 $-C(CF_3)_2-$ 基を導入した PI では凝集が疎となり、主鎖の運動性が増加したためと推測される。

結果として、PI 薄膜の CVE は主鎖の化学構造に大きく依存し、分子鎖凝集の稠密化と局所運動の抑制が CVE の低減に重要であることを明らかにした。

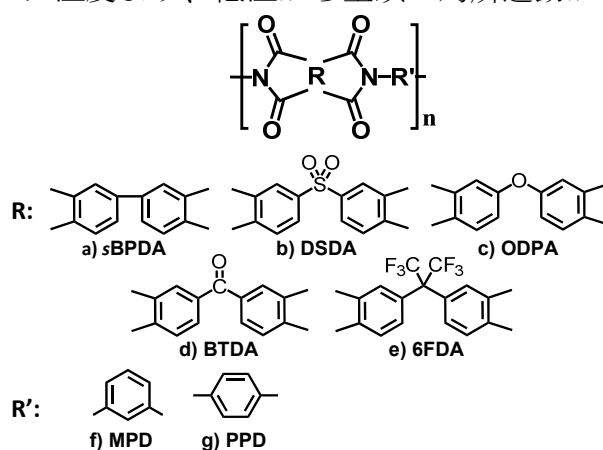


Fig.1 PI の化学構造.

- 1) Z.M. Zhang, G. Lefever-Button, F.R. Powell, *Int. J. Thermophys.* **19** (1998) 905–916.
- 2) T. Okada, S. Ando, *Proc. Polycondens.* **1** (2014) P22.