

剛直ポリイミド前駆体フィルムの延伸誘起逐次相転移

(東工大・物質理工) ○石毛亮平, 原 昇平・武藤 江一朗・安藤 慎治

【緒言】 全芳香族ポリイミド (PI) は優れた耐熱性, 耐薬品性, 絶縁性, 高い機械強度を具備し, 電子回路の絶縁層や次世代のフレキシブル表示素子の基板等に欠かせない産業上極めて重要な高分子材料であり, 主鎖の剛直性からその物性は分子鎖の配向に強く依存する. PI は不溶・不融であるが可溶性の前駆体ポリアミド酸 (PAA) を延伸しつつ加熱イミド化することで分子配向が誘起される[1]. 本研究は, 定荷重下の加熱により進行するイミド化過程で誘起される秩序化の機構を延伸同時・その場広角 X 線回折 (WAXD) / 小角 X 線散乱 (SAXS) 測定に基づき解明することを目的とした.

【実験】 Fig. 1 内に構造式を示した PI (PMDA-TFDB) の前駆体ポリアミド酸 (PAA) 膜 (厚み 0.4 mm, 幅 8 mm, 70°C にてキャスト法により製膜) に 1.5 MPa の定荷を印可しつつ室温から 350°C まで連続昇温する過程における試料長と WAXD, SAXS 像を各々同時に取得した. 本測定は放射光実験施設フォトンファクトリーの BL-6A にて実施した (波長: 1.50 Å, カメラ長: 298 mm または 2520 mm, 検出器: PILATUS3 1M, 課題番号 2017G693).

【結果と考察】 Fig. 1 に定荷重下における延伸歪みと試料重量の温度発展を示す. 試料重量は PAA 重量で規格化した相対重量であり, 350°C における試料重量を PMDA-TFDB の乾燥重量と定義すると, 初期の PAA 膜は全重量に対して 30wt% 程度の溶媒を含む. この相対重量変化の傾きを基準として, I-IV の領域に分類した. 著者らによる温度可変赤外 pMAIRS 測定に基づく検討から, 薄膜 (< 500nm, 昇温速度 < 10°C min⁻¹) においては, イミド化反応は 170°C 付近から開始し, イミド化率 χ は 200, 220, 240, 260, 350°C においてそれぞれ 0.1, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0 であった[2]. 一方, 厚膜の延伸過程ではイミド化開始前である領域 I の終端 130°C において WAXD 領域ではネマチック液晶 (N) 相が, SAXS 領域には長周期構造が観測された (各散乱像は Fig. 2 を参照. 延伸方向は垂直とした). すなわち, PAA 鎖の延伸により誘起された N 相が等方相との積層長周期を形成したことを示す. その後この N 相は 150°C でスメクチック (Sm) 相, イミド化開始温度に対応する領域 II の終端である 170–180°C で結晶相へと逐次相転移する様子が WAXD 像で捉えられた. SAXS 領域では Sm 相温度域で長周期散乱強度が最大となり, 結晶化とともに長周期は消失してストリーク状散乱が延伸軸に現れており, これは延伸軸に沿って棒状散乱体が生成したことに対応する. これらの結果は昇温とともに液晶ドメインが拡大し, 結晶化開始点では系全体を覆って均一となることで長周期が消失し, 高配向の PAA マトリクス中に配向結晶の柱状ドメインが生成したことを示唆する. さらにイミド化と結晶化が進行する 260°C では再び SAXS 像の延伸方向に長周期構造が出現し, 歪みの増加とともに 4 点スポットへと変化した. 一方 WAXD 像においては [00 $\bar{l}$] 回折の横方向への広がり (回折スポットの半値幅) が増大している. この結果より生成した PI の結晶はラメラを形成し, ラメラは歪みの増大とともに延伸軸に沿って断裂し, ジグザグラメラ構造へ変化することで横方向の寸法が減少したと考えられ, 以上の検討より, PAA 鎖が延伸により液晶化し系全体を占める過程が PI 鎖の配向処理に重要であることを明らかにした

【参考文献】 [1] Ando et al. *Electron. Lett.* **1993**, 29, 2143. [2] Ishige et al. *Macromol. Chem. Phys.* **2017**, 1700370.

Successive Phase Transition Induced by Thermally Stretching of Precursor film for Rigid Polyimide
Ryohei ISHIGE, Shohei HARA, Koichiro MUTO, and Shinji ANDO, Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, E4-5, 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku Tokyo 152-8552 Japan. Tel: +81-3-5734-2889, E-mail: ishige.r.aa@m.titech.ac.jp

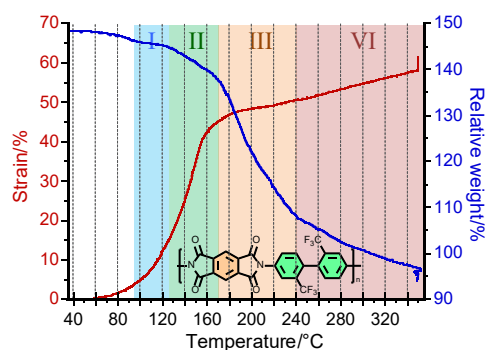


Fig. 1 Temperature evolution of strain and relative weight of PAA film during heating from 30 to 350°C

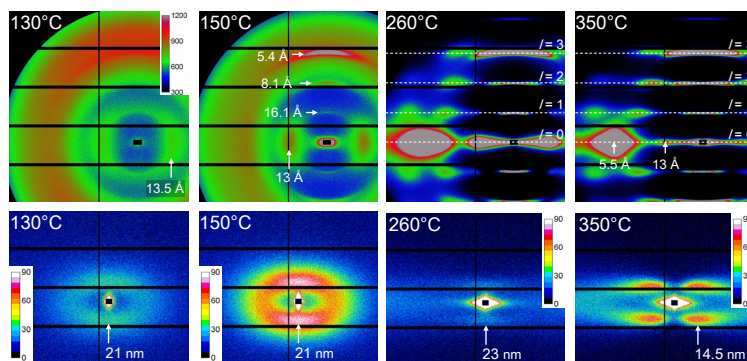


Fig. 1 WAXD (upper) and SAXS (lower) patterns of the PAA film during thermal stretching. Stretching axis is vertical