

芳香族ポリイミド膜におけるポリドメイン構造と熱物性の相関

(東工大・物質理工) 大迫 勇太, 原 昇平, 安藤 慎治, ○石毛 亮平

【緒言】高分子材料における体積熱膨張係数(CVE)や熱伝導率などの熱物性の制御には、秩序構造や架橋[1]の導入が有効とされてきた。高耐熱性を有し熱物性制御が特に重要視されるポリイミド (PI) は、前駆体であるポリアミド酸エステル(PAE)の異性体分率に依存して溶液状態で等方相からリオトロピック・スメクチック(LSm)液晶相を自在に発現し、その構造がイミド化後も維持される[2]。また PAE の主鎖には熱架橋性のジフェニルアセチレン基(DPA)を導入できる。本研究ではこの PAE を基盤材料として、一次構造が同一の非晶または液晶秩序を有する PI 群を比較し、液晶の配向性 (ドメイン構造)や架橋 (共有結合)の導入が熱物性に及ぼす影響を詳しく検討した。

【実験】DPA 基を骨格とするテトラカルボン酸誘導体の位置異性を制御し、直線性の異なる PAE 群 (Linear PAE, Bent PAE) を合成した (Fig. 1)。スピノコート法により Si 基板上に調製したこれら 2 種の PAE 膜を乾燥 N₂ 気流下 270°C で 1.5 h 熱処理し、PI 膜 (LC PI, N-LC PI) を、さらに 400°C で熱処理し、架橋 PI 膜 (LC PI-c, N-LC PI-c) を得た。また、室温で LSm を発現する Linear PAE 溶液 (50wt%) に剪断を印加し、同様に熱処理した剪断配向膜 (S-LC PI) を作製した。

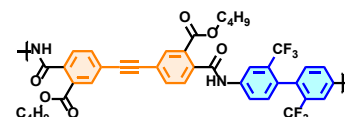


Fig. 1 Chemical structure of PAE.

【結果と考察】X 線散乱法により LC PI には Sm 相に特有の層構造が確認され、偏光顕微鏡観察よりポリドメインであることを確認した。LC PI, N-LC PI, LC PI-c, N-LC PI-c, S-LC PI の $CTE_X(a_X)$, $CTE_{Y,Z}(a_{Y,Z})$, CVE (b), 熱膨張の異方性 (λ), 配向秩序度 (S) を Table. 1 に示す。ここで座標軸は膜の形状に関わらず、その対称軸を X 軸, Z と垂直な軸を Y , Z 軸と定義した。また $\lambda = (a_X - a_{Y,Z})/b$ で定義し, $S = 1, -0.5$ はそれぞれ分子鎖が Z 軸方向, YZ 面内に完全配向した状態に対応する。LC PI および S-LC PI は同じ CVE を示し、ドメイン構造を形成しない N-LC PI と比較して CVE が増大した。後者の PI 群では各分子鎖の配向角は独立ではなく分子間の極性相互作用や絡み合いが熱膨張につながる運動を抑制する一方で、前者では各分子鎖・各ドメインの相互干渉が少なく、ほぼ独立に熱運動するため CVE が増加したと考えられる。また LC PI-c の CVE は架橋反応に伴い増加し、非晶性 PI に関する先行研究とは結果が異なった。また面内配向性が低下し、膜厚方向の分子鎖間距離は増加した。これは、LC PI-c では架橋反応で生じる環構造によって主鎖が屈曲するためと考えられる。一般的に秩序性 PI の CVE は自由体積の圧縮率に比例して増加するため[3]、本系では架橋により増加した自由体積の効果が、共有結合生成の効果を上回り、CVE が増加したと考えられる。さらに N-LC PI では架橋構造と自由体積には異方性がなく三次元網目構造が形成されると考えられ、これにより効果的に CVE が抑制されたと考えられる。次に、LC PI, S-LC PI の各軸方向の熱拡散率 (α) とその総和 (α_{Total}) を Fig. 2 に示す。S-LC PI では配向方向に伸長した繊維状のドメインが観察され、配向方向のみならず α_{Total} も増加した。一方、ポリドメインの LC-PI は N-LC PI と同程度の熱拡散率を示し、秩序化による α_{Total} の顕著な増加は認められなかった。すなわち、S-LC PI では配向処理に伴うドメイン境界の減少により静的フォノン散乱が抑制され、熱拡散率が増加したと考えられる[4]。本研究より、分子鎖が高度に配向した PI では CVE が増加するものの、熱拡散率の本質的な向上が達成されることが明らかになった。

Table. 1 CTEs (α_X and $\alpha_{Y,Z}$), CVE (b), anisotropy in CTE (λ) and S of LC PI, N-LC PI, LC PI-c, N-LC PI-c and S-LC PI.

Sample	α_X ppm/K	$\alpha_{Y,Z}$ ppm/K	b ppm/K	λ	S
LC PI	33	114	180	0.45	-0.39
N-LC PI	27	112	166	0.51	-0.20
LC PI-c	27	160	214	0.62	-0.25
N-LC PI-c	38	51	127	0.10	-0.09
S-LC PI	-16	98	180	-0.63	0.67

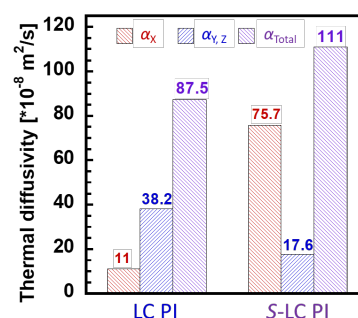


Fig. 2 α_X , $\alpha_{Y,Z}$ and α_{Total} of LC PI and S-LC PI

【参考文献】 [1] Ando, Harada et al, Polymers, 10, 761-774 (2018). [2] Tanaka, Ando, Ishige, Macromolecules, 52, 5054-5066 (2019). [3] Ishige, Ando et al, Macromolecules, 50, 2112-2123 (2017). [4] Harada et al, j Polym Sci B Polym Phys, 14, 1739-1743

Correlation between Ordered Structure and Thermal Properties of Polyimide Films Prepared from Liquid Crystalline Precursors, ¹Yuta OHSAKO, ¹Shohei HARA, ¹Shinji ANDO, ¹Ryohei ISHIGE (¹Dept. Chem. Sci. Eng., Tokyo Institute of Technology, Oookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan)

¹Tel/Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: osako.y.aa@m.titech.ac.jp