

序章

芳香族ポリイミドの化学構造 と高次構造制御

日本ダウ・コーニング 研究センター
三田 達

これまでに多種多様のポリイミドが出現し、その化学構造と耐熱性、溶解性などとの関連が中心に論じられてきた¹⁾。最近では電子材料にとって重要な物性である誘電率とか吸湿性、透明性などと構造との関連に興味が移っている。さらに繰り返し単位の構造はモノマーの構造でほぼ一義的に決まると考えられるものの、反応過程には様々な問題があることが分かってきた。他方、これらの化学構造のみでなく高次構造が多くの現実のポリイミドの固体物性を支配しており、ポリマー鎖の配向など高次構造制御により物性どのように向上するのも大分明らかになってきた。こうした、化学構造や高次構造の制御と物性の関係を少し詳しく論じようというのが本書の主眼である。

この序章はそのごく簡単な概観である。

1. ポリイミド中の各種の構造と物性

ポリイミド中の化学構造としては、基本的にはモノマーで決まる繰り返し単位の構造と、コポリマー中のモノマー組成と分布の他に、イミド化率とか化学イミドの場合に良くみられる部分イソイミド構造などが問題になる。また本書では論じられないが熱硬化型のポリイミドではオリゴマー末端の架橋部分の化学構造、その反応量、架橋密度などが成形性や最終硬化物の物性を大きく支配する²⁾。

一方高次構造としては当然結晶構造と結晶化度があるが、ポリイミドには非結晶のものの方が多。非結晶性ポリマーでも分子鎖の配向のような高次構造は物性に多大の影響を与えるし、部分的に液晶と考えられる構造もある。多成分の場合にはブレンドのモルフォロジーも重要である。

こうした構造がポリイミドの物性にどう影響するかをきちんと論じようとするればそれだけで膨大な論文となる。ごく大まかに分けると、主として繰り返し単位の化学構造に支配されるものと高次構造が大きく関与する物性とがある。

主に化学構造で決まるものとしては熱物性のうちのガラス温度、融点、分解温度など、電気物性では誘電率、光物性では屈折率、吸収、発光、光化学反応性、その他として吸水率や溶解性があげられよう。

高次構造はそれ自体ある程度化学構造に支配される面もあるが、とにかくその高次構造が支配的、もしくはある程度化学構造が絡んでくる諸物性として、熱的には熱膨張係数、多くの力学物性、例えば、

弾性率、強さ、伸びなど、電気物性では耐電圧や、 $\tan \delta$ など、光物性ではポリイミドにかなり特有な電荷移動構造などによる吸収や発光がある。誘電率や屈折率も配向や結晶異方性が強くなると、高次構造にもとづく異方性が現れてくる。以下でこれらの状況をホモポリマー、コポリマー、ブレンド系に付いてそれぞれ簡単に論じてみる。

2. ホモポリマー

ポリアミド酸からポリイミドへの変換は多くの場合フィルムのような固相での加熱脱水反応で行うが、この反応の後期は分子運動に支配される拡散率速反応である^{3), 4)}。イミド化の進行と共に系の T_g が上昇し、反応温度に対応する T_g になると、つまりある反応率になると、反応速度が非常に遅くなる⁵⁾。これに残存溶媒も影響する。例えば多くの場合フィルムの厚いものほどイミド化が早いのは溶媒が飛びにくく分子運動が容易なためである。完全なイミド化のためには最終ポリイミドの T_g 以上でキュアする必要がある。

ポリアミド酸の熱イミド化過程で酸無水物とアミンへの逆反応が僅かに起きる。が最終ポリイミドの分子量ははじめのポリアミド酸の分子量と大差ないことも知られている。ポリアミド酸の酸部分をエステル化したポリアミドエステルではイミド化速度は遅いが³⁾このような逆反応はない。またポリアミドエステルはポリアミド酸より溶解度が高くなるという特徴がある。そのかわりイミド化過程での重量減は大きい。酢酸とピリジンなどを用いる化学イミド化では一部イソイミドが出来る。イソイミドは高温でイミドに異性化するがポリイソイミドはポリイミドより T_g が低く柔軟なのでこの特性を成形などに利用することもできる。しかし最終ポリイミドの力学物性は熱環化で得られるものと必ずしも同じではない⁶⁾。

ポリイミドの物性の多くを支配する高次構造はポリイミドの熱処理や延伸配向のような物理的手段のみでなく、イミド化過程の条件にも大きく影響される。

ビスフェニル四酸無水物とp-フェニレンジアミンからのポリイミドPI(BPDA/PDA)などは、イミド化したままのフィルムに熱処理を行うと結晶化が進み、弾性率やガラス温度がある程度上がり、熱膨張係数が下がる⁷⁾。アミンがもっと柔軟なオキシジアニリンのポリイミドPI(BPDA/ODA)では結晶化が起こらないので変化は僅かである。前者の場合、熱イミド化の温度を変えるとイミド化過程での同じ反応率の点で、また最終ポリイミドでも分子間電荷移動錯体による蛍光の強度が違い凝集構造が同じでないことが分かる⁴⁾。

配向が加わると各種物性値そのものが変わり、またその異方性が現れてくる。単純にフィルムに延伸を加えるのは最も常識的な方法であるが、例えば上記PI(BPDA/PDA)のフィルムでは (i)PIフィルムを高温で延伸 < (ii)ポリアミド酸フィルムを延伸後枠に固定してイミド化 < (iii)ポリアミド酸を溶媒に膨潤した状態でゲル延伸後イミド化、の順にポリイミドの延伸方向の弾性率は向上し⁸⁾ 100GPaを越す。これに対し分子鎖の柔らかいPI(BPDA/ODA)では熱イミド化の間に緩和が起こるため、ポリアミド酸の延伸後のイミド化でも弾性率は単純熱イミド化の場合と大差ない⁹⁾。この配向と緩和の関係は非常に一般的である。そして力学物性のみでなく、蛍光の発光挙動などからも観察される¹⁰⁾。イミド化時に収縮が起こるので、延伸しなくてもフィルムを枠固定でイミド化すると配向が起こる。四角枠を用いると配向は一軸でなく面配向となる。剛直に近い化学構造のものほど強い配向を受け、面内方向の熱膨張係数が等方なものより大きく低下するし弾性率が向上する¹¹⁾。しかし柔軟な化学構造のポリイミドでは緩和のためこうした差は見られない。

ポリアミド酸を基盤上でイミド化するときにも、基盤との接着のため収縮が妨げられるので面内配向が起こり複屈折(多くは $n_{||} > n_{\perp}$)や誘電率の異方性($DK_{||} > DK_{\perp}$)が観察される^{12), 13)}。勿論最終的にイミド化したフィルムと基盤との熱膨張係数にミスマッチがあればイミド化時には応力がなくても室温に戻すと残留応力が発生することになる。

3. コポリマー

コポリマーで化学構造支配の物性の場合、例えばフッ素が入ると誘電率とか吸水率が低下するような場合、その程度はごく大まかには組成で決まり、モノマーの配列分布の影響は小さいとみられる。屈折率なども同様である¹⁴⁾。反応性の異なる酸無水物やジアミンを用いると高反応性のものが先に反応するのでブロック的な配列のポリアミド酸になり易い。その後のイミド化時にどの程度分子間イミド交換でランダム化が進むかが問題で、尚意見が別れている。ホモポリマーで分子量の大きく違う2種のポリアミド酸の分子量分布 M_w/M_n が2に近づくことは知られているが¹⁵⁾、この変化はごく僅か(一分子鎖当たり3~4ヶ)の交換でも達することが分かっており、非常に大きな入れ替えが必要なランダム化とはだいぶ異なる。ポリアミドエステルを用いると¹⁶⁾このようなランダム化は起こらないはずでありきちんとした比較が待たれている。

コポリマーの高次構造についての報告はあまり見られないが剛直なPI(BPDA/PDA)と柔軟なPI(BPDA/ODA)のコポリマーPI(BPDA/(PDA;ODA))では、ポリアミド酸のイミド化時に、はじめにごくわずかに延伸を与えて置くとフィルムが自己配向して伸びるというおもしろい現象が起こり、剛直・柔軟両成分をもつ液晶性ポリマーと似ているものと考えられる¹⁷⁾。

4. ブレンド

ポリアミド同士の混合は非常に難しいがポリアミド酸は溶解性がよい上強い水素結合のため比較的混合し易い。特に酸成分が同じポリアミド酸はまず相溶するようである¹⁸⁾。非相溶のものを高温でブレンドすると各相の粒径が次第に小さくなり、相溶性が向上する¹⁹⁾。ブレンドしたポリアミド酸の加熱でポリアミドブレンドにする際相分離が現れることは比較的少ないようである。この場合にもイミド交換が起こる可能性がある。例えばブレンドの長時間の熱処理で物性が徐々に変化するのを交換反応と結び付ける議論もあるが、ホモポリマーでも同様の物性変化があり、凝集構造の変化との区別をつけるのは難しい。またコポリマーとブレンドの性質はかなり違っており²⁰⁾、交換はあまり多くないと考える方が良いかもしれない。

剛直ポリアミドと柔軟ポリアミドをポリアミド酸の段階でブレンドしてフィルムとし、一軸延伸後枠固定でイミド化すると、剛直成分は配向を維持するが柔軟成分は緩和して、一種の分子複合材料が出来る^{17), 21) - 24)}。剛直成分のみの一軸延伸フィルムは横方向に弱いがこうして作ったPI/PI分子複合材料は横方向に伸びのある強いフィルムとなる。ピロメリット酸無水物とp-フェニレンジアミンからなる完全に直線状のPI(PMDA/PDA)を剛直成分としPI(PMDA/ODA)を柔軟成分とする分子複合材料などでは、延伸方向の熱膨張係数が負になることすらある²³⁾。

以上筆者らの仕事を中心にして芳香族ポリアミドの化学構造と高次構造の制御の問題を概説してきた。これが序章としての役割を果たすことが出来れば幸いである。

文 献

1. 三田 達; “高性能芳香族系高分子材料”, 高分子学会編 (1990), p5
2. 三田 達; “高性能高分子複合材料”, 高分子学会編 (1990), p243
3. I. Mita, M. Akiba, M. Kochi; “Proc. 1st Eur. Tech. Symp. on Polyimides”, Montpellier (1989), A-7
4. M. Hasegawa, H. Arai, I. Mita, R. Yokota; Polymer J. 22, 875 (1990)
5. I. Mita; “Polymers for Microelectronics - Science and Technology”, ed. by Y. Tabata, et al., Kodansha (1990), p19
6. M. Kochi, W. Hasegawa, R. Yokota, I. Mita; Unpublished data
7. M. Kochi, T. Horigome, I. Mita, R. Yokota, “Proc. 2nd Int'l Conf. on Polyimides” (1985), p454

8. M. Kochi, T. Yonezawa, R. Yokota, I. Mita; "Advances in Polyimide Science and Technology", Technomic Pub. Co., (1993), p375
9. M. Kochi, R. Yokota, T. Iizuka, I. Mita ; J. Polym. Sci. B, Polym. Phys. 28, 2463 (1990)
10. M. Hasegawa, M. Kochi, I. Mita, R. Yokota ; Eur. Polym. J. 25, 349 (1989)
11. 金城徳幸；熱硬化性樹脂 8, 208 (1987)
12. D. Bose, S. Herminghaus, D. Y. Yoon, J. D. Swalen, F. Rabolt; "Materials Science of High Temperature Polymers for Microelectronics", ed. by D. T. Grubb, I. Mita, D. Y. Yoon, MRS (1991), p379
13. S. D. Senturia, S. C. Noe, J. F. Pan; idem., p167
14. S. Sasaki, T. Matsumura, S. Nishi, S. Ando, idem., p49
15. J. A. Kreuz, D. Goff; idem., p11
16. W. Volksen, D. Y. Yoon, J. L. Hedrick, D. Holfer; idem., p23
17. 横田力男, 三田 達；“高性能高分子複合材料” 高分子学会編 (1990), p353
18. M. Hasegawa, M. Kochi, R. Yokota, I. Mita; "Polymers for Microelectronics - Science and Technology", ed. by Y. Tabata, et al., Kodansha (1990), p781
19. M. Hasegawa, I. Mita, M. Kochi, R. Yokota; Polymer 32, 3225 (1991)
20. R. Yokota, M. Kochi, K. Okura, I. Mita; "Advances in Polyimide Science and Technology", Technomic Pub. Co., (1993), p453
21. R. Yokota, R. Horiuchi, M. Kochi, H. Soma, I. Mita; J. Polym. Sci., C. Polym. Lett. 26, 216 (1988)
22. 横田力男；機能材料, 8, (10), 22, (1988)
23. 三田 達；ケミカルエンジニアリング, 35 (8), 69, (1990)
24. R. Yokota, R. Horiuchi, K. Kochi, C. Takahashi, H. Soma, I. Mita; "Polyimides; Materials, Chemistry & Characterizations" ed. by C. Feger et al., Elsevier (1989), p13