

## 2.2 ポリアミド酸ゲルを前駆体とした芳香族ポリイミドフィルムの性質

東邦レーヨン (株) 研究所  
永田康久

### 2.2.1 はじめに

芳香族ポリイミドは、1960年代米国デュボン社の開発により上市されて以来、耐熱性ポリマーの代表とされてきた高性能のポリマー群である。特に近年の高分子科学、周辺技術の進歩に助長され、これらの耐熱性ポリマーは、その卓越した耐熱性、機械的性質、耐薬品性、電気絶縁性を生かし、電子・電気分野、航空宇宙分野、一般産業分野に広く使われるようになってきた。

一般にポリイミドは、テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンの反応によるポリアミド酸を経由してフィルム等の成形体とした後、主に加熱による脱水閉環反応によりポリイミド成形体とする方法が取られ、最近でも活発に研究が行われている<sup>1) 2) 3)</sup>。このようなタイプの縮合型ポリイミドは熱的に安定な化学構造により、300℃以上の短期耐熱性を示すものが多く、更に共重合化、ポリマーブレンドなどの手法により高性能化の研究が進められてきた<sup>4) 5)</sup>。

本研究では、縮合型ポリイミドの高性能化を検討する中で、テトラカルボン酸二無水物、芳香族ジアミン及び多価アミンをアミド系溶媒中で重付加反応させて得られたポリアミド酸が、10~20倍の体積膨潤度を示す高分子ゲルを形成し、このポリアミド酸の高分子ゲルを経由してポリイミドフィルムを作製することが可能であることを見出し、検討を進めてきた。特にポリイミドのモノマー成分として、ピロメリット酸二無水物 (PMDA), p-フェニレンジアミン (PPD) 及び多価アミンとして 3, 3', 4, 4'-テトラアミノビフェニル (TAB) を用いてポリアミド酸の高分子ゲルを経由して得られたポリイミドフィルムは高い耐熱性と機械的性質に優れることが明らかとなった。

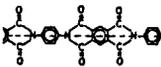
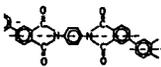
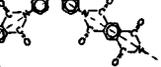
### 2.2.2 前駆体ゲルを経由したポリイミドフィルム

#### a) ポリイミドの化学構造と性質

現在、東レ・デュボン社の「カプトン」に代表されるように、縮合型のポリイミドは熱的に安定な化学構造のため、有機ポリマー系では最高位にランクされる耐熱性ポリマーであり、主にフィルム素材として各社より上市されている。

ポリイミドは、使用するモノマーの種類が多く、これらを組合せて種々のポリマーを作製することが可能であるため、化学構造の異なる多くのポリイミドが開発されてきた<sup>6) 7)</sup>。これらの性質は、ポリマーを構成する基本的な化学構造によって殆ど支配されている。表1に代表的なポリイミドの化学構造と結晶弾性率及びポリマーのコンフォメーションから計算によって求められた $T_g$ を示した。

表1 各種ポリイミドの化学構造と性質

Polymer	PMDA/PPD	BPDA/PPD	PMDA/4,4'-DPE
Chemical structure			
Crystal Modulus (GPa)	505	~180	18
Calc. $T_g$ (°C)	702	477	417

ポリイミドの中でも、PMDAとPPDの組み合わせから合成されたポリ（p-フェニレンピロメリットイミド）は、結晶弾性率 $E=505\text{ GPa}^8)$ 、計算上の $T_g=702^\circ\text{C}^9)$ であり、その分子構造から有機ポリマー系では最高レベルの耐熱性と理論弾性率を示すことが知られている。

しかしながら、このポリマーは高結晶性ゆえに脆性的であるため、フィルムなどの成形体を加工することが殆ど困難であった。成形性を改善するため、共重合化等の手法でポリマー鎖中に柔軟鎖を導入させた試みも報告されており<sup>10) 11)</sup>、耐熱レベルは低下するが、このポリマー系で繊維、フィルムなどの成形体が実際に作製されている。

## b) ポリアミド酸の高分子ゲル

一般にポリイミドは、ポリアミド酸を前駆体として、このポリマー溶液よりフィルム等の成形加工を行った後、主に加熱による脱水・閉環反応によりイミド環を形成させ作製される。

ポリイミドの前駆体となるポリアミド酸は、アミド系溶媒中でテトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンをモノマーとして重付加反応により調製される。我々は、ポリアミド酸の三次元ネットワーク化を試み、モノマー成分に芳香族テトラカルボン酸二無水物、芳香族ジアミンおよび芳香族多価アミンを使用し、前駆体であるポリアミド酸の高分子ゲルを経由してポリイミドフィルムを形成させることを基本とした、特徴ある製造法を提案してきた<sup>12) 13)</sup>。特に、ポリ（p-フェニレンピロメリットイミド）を主構造としたポリイミド系の調製を目的として、PMDA、PPD及び多価アミンとしてTABをモノマーに用いた系でポリアミド酸の調製を行った（図1）。

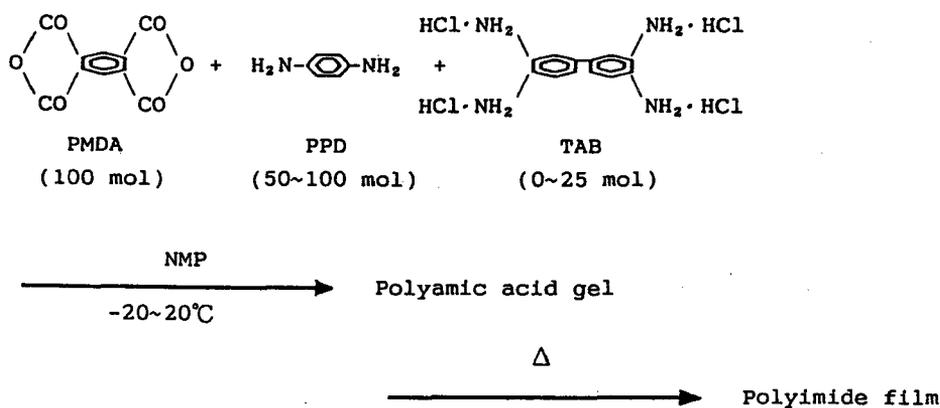


図1 PMDA/PPD/TAB系の重合反応スキーム

表2 PMDA/PPD/TAB系ポリイミド酸の溶媒中の体積膨潤度

solvents	swelling ratio <sup>b)</sup>
N,N-dimethylacetamide	15.9
N,N-dimethylformamide	10.4
N-methyl-2-pyrrolidone	11.5
benzene	1.0
ethanol	1.1
1,2-dichloroethane	1.0

a) PMDA/PPD/TAB=100/84/8 mol

b) measured at 23 °C

ポリアミド酸の重付加反応は、主にN-メチル-2-ピロリドン（NMP）を溶媒として、PMDA/PPD/TABの反応モル比を100/50~100/0~25の範囲で反応基の当量比（酸価/アミン価の比）が1に近くなるようにモノマーを仕込み、-20~20℃の温度で反応させて行わせた。得られたポリアミド酸溶液をガラス板などの基板上に流延し、ゲル化を完了させた後、脱溶媒によりポリアミド酸フィルムを作製した。得られたポリアミド酸フィルムは、表面異状の少ないマクロ的に均一なフィルムであった。PMDA/PPD/TABの重付加反応より得られたポリアミド酸は、NMPやDMAc等のアミド系溶媒中で10~20倍の体積膨潤度を示し、塩素系溶媒、アルコール等には膨潤しなかった（表2）。

図2に示すように、PMDA/PPD/TABの組成比が異なるポリアミド酸フィルムをDMAcに室温で浸漬すると、フィルムの体積膨潤度はTAB配合量の増加に伴い減少する傾向が認められた。このことはTABの配合と共に架橋点が増加していることを示唆しており、TABが架橋点となりポリマー鎖の三次元網目構造形成させていることが推測される。

ポリアミド酸フィルムのFT-IRの測定より  $3470\text{ cm}^{-1}$  にフリーのアミン基による吸収と  $2600\text{ cm}^{-1}$  付近にアミンとカルボン酸のイオン性の塩形成によるものと思われるブロードな吸収が認められた。不完全ではあるがゲルの熱可逆性なども考慮に入ると、ポリアミド酸の三次元網目構造（ゲル）はTABが架橋点となり、共有結合及びイオン性の塩形成により三次元化したものと考えられる。

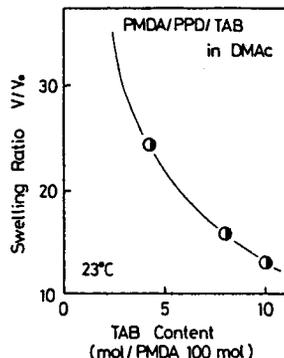


図2 PMDA/PPD/TAB系ポリアミド酸フィルムのTAB含有量と体積膨潤度の関係

### c) ゲルを経由したポリアミドフィルムの性質

ゲルを経由したポリアミド酸フィルムは、 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ までの段階的な加熱処理により既存のポリアミド系と同様に、均一なポリアミドフィルムに転化した。フィルムのイミド化は、主に $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ で1時間、 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ で1時間、更に $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ で1時間の条件で、固定端での加熱処理にて行った。

図3に、PMDA/PPD/TAB系におけるTABの配合量とポリアミドフィルムの引張り強さ及び引張り弾性率の関係を示す。PMDA/PPD=100/100（モル比）は、高結晶性で脆性的なため、フィルムの作製が難しく、物性を評価できなかった。しかしながら、PMDA/PPD/TABの反応系で高分子ゲルを経由して作製されたポリアミドは、TABの配合量と共にフィルム伸度が向上し、比較的強度の高いフィルムを与えた。

PMDA/PPD/TAB系において、TABの配合量を変えて作製したポリアミドフィルムの広角X線回折写真を示す（図4）。

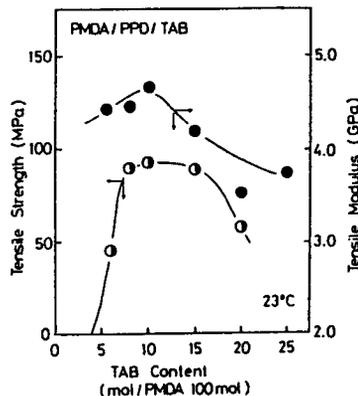


図3 PMDA/PPD/TAB系ポリアミドフィルムにおけるTAB含有量と引張り特性の関係

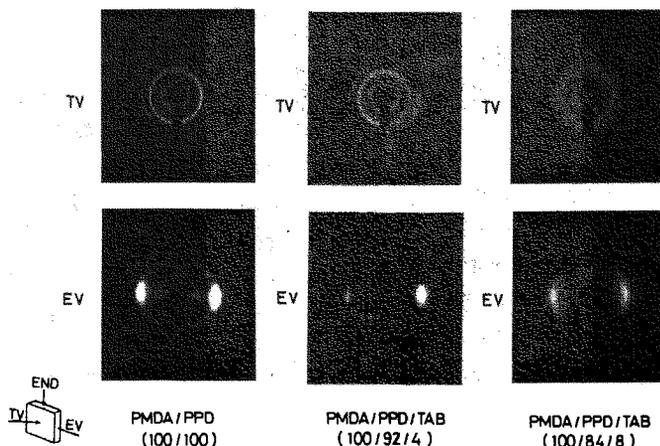


図4 PMDA/PPD/TAB系ポリアミドフィルムの広角X線回折写真(TABの影響)

この系では、TABの配合量と共にポリイミドの結晶性及びフィルム面内の配向性が低下する傾向が認められた。PMDA/PPD/TAB=100/84/8（モル比）のポリイミドフィルムでは、各結晶面からの回折がPMDA/PPD=100/100のものに比べてブロードになっている。また膜面に対し平行方向[E<sub>V</sub>方向]からX線を入射した場合の(110)面反射は、分子鎖の面内配向性のため赤道方向へ配向して回折されるが、TABの含有量と共に配向性が低下する傾向を示した。

このようにPMDA/PPDポリイミド系にTABを導入することにより、ポリイミドの結晶性、面内配向性を乱すが、逆にこのような秩序性の乱れがフィルム伸度を向上させたものと推察される。

図5は、TAB配合量の異なるPMDA/PPD/TAB系ポリイミドフィルムに関して、熱機械分析装置(TMA)を用いてフィルムの熱膨張挙動を評価した結果である。雰囲気は空气中、10℃/分の昇温速度で測定を行なった。熱膨張曲線の変曲点より、ポリマーのガラス転移温度( $T_g$ )が評価できる。

PMDA/PPD/TAB系ポリイミドではTABの配合量と共に $T_g$ が低温側へシフトし、線膨張係数も大きくなる傾向が認められた。FT-IR測定結果よりTABの配合量に伴いアミド結合の吸収が増加する結果も得られており、TAB配合による架橋点(アミド結合)の増加に伴い、秩序構造の乱れから耐熱性が低下する反面、フィルムの機械的強度を発現させたものと考えられる。

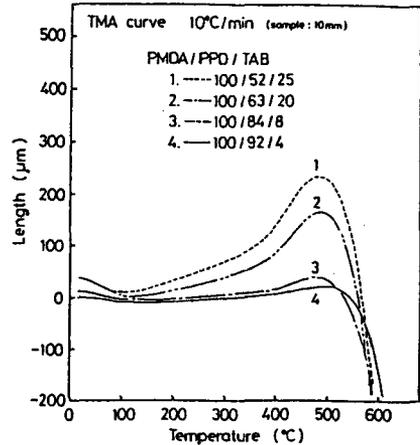


図5 PMDA/PPD/TAB系ポリイミドフィルムの熱膨張挙動

#### d) 延伸ポリイミドフィルムの性質

PMDA/PPD/TABの組み合わせからなるポリイミドは、剛直分子鎖を主成分とするため、フィルムの一軸延伸により高強度・高弾性率化することが期待される。ポリアミド酸フィルム状態で一軸に延伸後、熱的にイミド化し高強度・高弾性率ポリイミドフィルムを得る研究は、横田ら<sup>14)</sup>によってビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)とPPDの組み合わせ系で精力的に研究が行なわれ、100GPaに近い弾性率の延伸フィルムが報告されている。

本研究でも横田らの方法と同様に、PMDA/PPD/TABよりなるポリアミド酸の延伸フィルムを作製した。特にN-メチル-2-ピロリドンのようなアミド系溶媒をフィルム中に10~20%含ませ膨潤させた後、一軸に延伸することで容易に延伸率200%に達する延伸ポリアミド酸フィルムを調製することができた。この一軸延伸フィルムを、更に200℃、300℃、400℃の各温度で1時間づつ段階的に加熱処理してイミド化を完結させ延伸ポリイミドフィルムを作製した。図6には、このような方法で調製した延伸ポリイミドフィルムの延伸率と引張り弾性率の関係を示した。PMDA/PPD/TABポリイミドフィルムの引張り弾性率は、一軸に延伸したフィルムの延伸率と共に上昇し、延伸率100%以上の高延伸率の領域では100GPaを越える高弾性率のポリイミドフィルムも得られた。

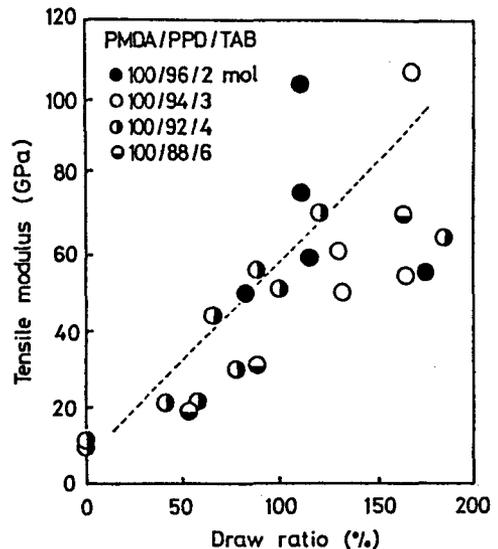


図6 PMDA/PPD/TAB系ポリイミドフィルムの一軸延伸率に伴う引張り弾性率の変化

PMDA/PPD/TAB (100/92/4) の延伸率150%のポリイミドフィルムにおいて、膜面に垂直方向からX線を入射し撮影した(TV) 広角X線回折写真では(002)面、(004)面からの回折が子午線方向に現われ、一軸延伸による分子鎖の高い配向性が確認された(図7)。この回折より繊維周期を計算すると、12.5であり、ポリ(p-フェニレンピロメリットイミド)の理論的な繰返し単位長さとはほぼ一致した。この剛直分子鎖の延伸による一軸配向が、フィルムの高い弾性率の発現につながっている。

延伸ポリイミドフィルムにおいても、その機械的性質は架橋点として存在するTABの含有量に影響されることが予測される。図8は、一軸延伸率150%のポリイミドフィルムにおいて、TAB含有量と引張り強さ及び弾性率の関係を示したものである。

延伸ポリイミドフィルムの引張り強さは、TABの存在により向上し、TAB配合量が4モル付近で極大を示す傾向が認められたが、延伸による著しい強度レベルの向上にまでは至らなかった。また、引張り弾性率はTABの含有量と共に低下した。これは、TAB配合による架橋点の増加で分子鎖の配向性を乱し、弾性率を低下させたものと推察される。

前述のようにポリイミドフィルムの性質は、その化学構造によって殆ど支配されており、延伸によるフィルムの高強度・高弾性率化も、構成するポリマーの構造に大きく影響されるものと推定される。図9には、構造の異なる三種類の延伸配向ポリイミドフィルムについて、フィルムの延伸率と引張り弾性率の関係を示した。(ポリマーの構造は表1参照)。

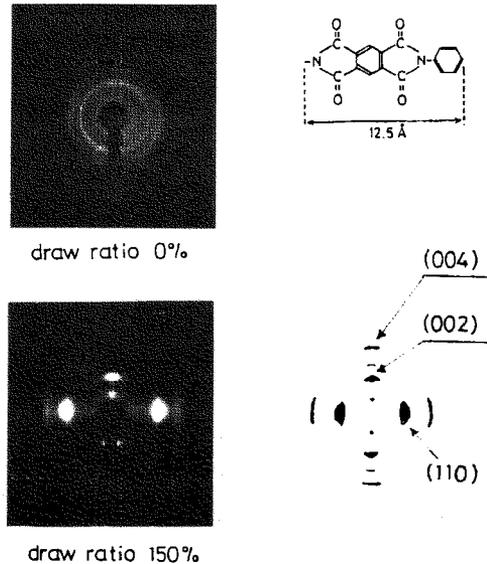


図7 PMDA/PPD/TAB(100/92/4)延伸ポリイミドフィルムの広角X線回折写真 [TV]

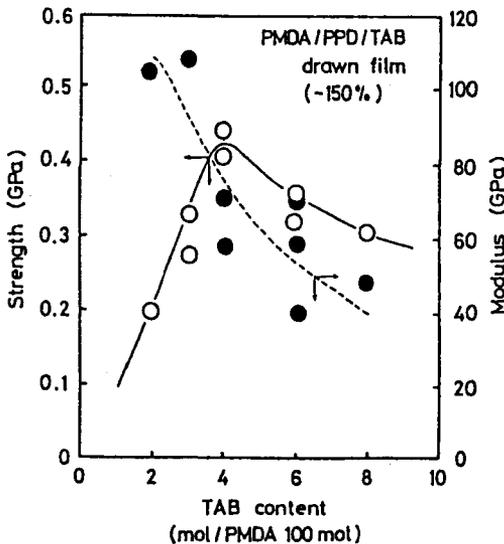


図8 PMDA/PPD/TAB系延伸ポリイミドフィルムの引張り特性に及ぼすTAB含有量の影響

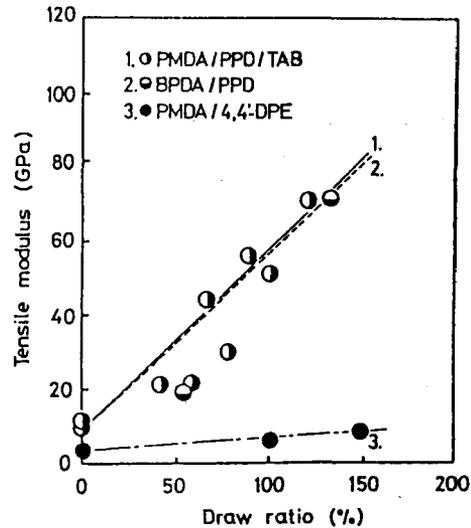


図9 三種類の試作ポリイミドフィルムにおけるフィルム延伸率と引張り弾性率の関係

試料は、通常の方法で実験室的にポリアミド酸を重合し、三種類のポリアミド酸フィルムを試作した。前述と同様にポリアミド酸フィルム状態で一軸延伸したフィルムを、更に高温で加熱処理してイ

ミド化を完結させ、延伸ポリイミドフィルムを作製した。

PMDA/PPD/TAB及びBPDA/PPDの組合せで調製された延伸ポリイミドフィルムは、延伸率と共に引張り弾性率が上昇した。しかしながら、PMDA/4,4'-DPEの延伸フィルムは延伸を高めても弾性率が上昇せず、高弾性率化しなかった。

延伸ポリイミドフィルムの広角X線回折写真(TV)を図10に示す。各結晶面からの反射は、三種類共に赤道及び子午線方向に配向して現われ、延伸方向への分子鎖の配向を示すものであった。PMDA/4,4'-DPEは、分子鎖中のエーテル結合部で屈曲していることが知られており<sup>15)</sup>、延伸によりフィルムが高弾性率化しなかった原因は、分子鎖が直線状でなく配向度も低かったことに起因するものと考えられる。

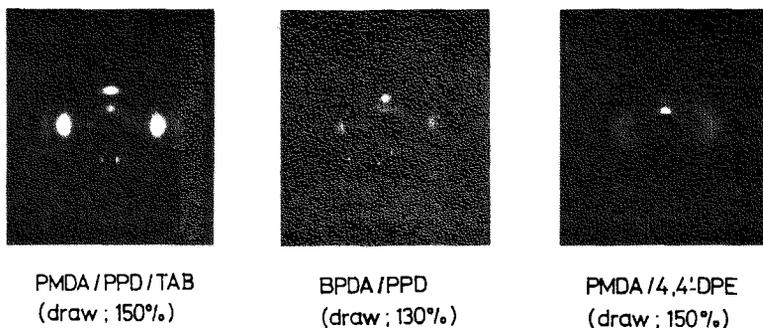


図10 三種類の試作ポリイミドフィルム(延伸物)の広角X線回折写真[TV]

### 2.2.3 まとめ

テトラカルボン酸二無水物、芳香族ジアミン及び多価アミンを主成分として重付加反応により得られたポリアミド酸は高分子ゲルを形成し、ゲルを経由する調製法でポリイミドフィルムを作製することができた。特に、PMDA/PPD/TABをモノマーとして高分子ゲルを経由して調製された芳香族ポリイミドフィルムは機械的性質及び耐熱性に優れたものであった。この系は、剛直鎖であるポリ(p-フェニレンピロメリットイミド)を主構造とするものであるが、TAB(架橋点)の存在により主構造であるPMDA/PPDポリイミドの秩序構造を適度に乱し、比較的伸度の高いフィルムを与えたものと考えている。

また、PMDA/PPD/TAB系では、一軸延伸により分子鎖が高度に配向し、高弾性率フィルムを作製することができた。ポリイミドフィルムの性質は、その化学構造に殆ど支配されるが、この系の高弾性率化は剛直分子鎖の一軸延伸配向によるものである。ポリマーの原料として多官能性モノマーを使用することによりゲル化を起こすことは、ある意味で当然と言えるが、この手法により強度・弾性率の高いフィルムが得られる他、派生技術としてIPN的な複合フィルムや黒鉛化度の高い炭素フィルムも作製されている<sup>16)</sup>。これらの技術は、新しい機能素材の創出につながるものと期待している。

### 参考文献

- 1) M.Kochi, T.Uruji, T.Iizuka, R.Yokota and I.Mita, J. Polymer Sci., Part C, Polym. Lett., 25, 441 (1987)
- 2) T.Tayama, M.Kimura, S.Mukai and S.Nozaawa, Polymer Prepr. Japan, 39, 2484 (1990)
- 3) G.M.Bower and L.Frost, J. Polymer Sci., A1, 3135 (1963)
- 4) Y.Ohishi, K.Itoya, M.Kakimoto and Y.Imai, Polymer J., 21(10), 771 (1989)
- 5) H.Hayashi and Y.Imai, Polymer Prepr. Japan, 40, 2851 (1991)
- 6) S.Numata, S.Oohara, K.Fujisaka, J.Imaizumi and N.Kinjo, J. Appl. Polym. Sci., 31, 101 (1986)

- 7) W.T.Whang and S.C.Wu, J. Polymer Sci., Part A, Polym. Chem., 26,2749(1988)
- 8) K.Tashiro and M.Kobayashi, Sen-i Gakkaishi,43,78(1987)
- 9) 三田 達, "最新耐熱性高分子", P113,総合技術センター(1987)
- 10) Y.Yamamoto, K.Kitahashi, S.Etoh and A Fukami, Polymer Prepr.Japan,36,2534(1987)
- 11) R.Yokota, R.Horiuchi, M.Kochi, M.Hasegawa and I.Mita, Polymer Prepr.Japan,38,4119 (1989)
- 12) Y.Nagata, K.Nakama and K.Saito, Polymer Prepr.Japan,39,2406(1990)
- 13) Y.Nagata, K.Nakama and K.Saito, Polymer Prepr.Japan,40,834(1991)
- 14) R.Yokota, R.Horiuchi, M.Kochi, H.Soma and I.Mita, J. Polym. Sci., Part C, Polym. Lett.,26,215(1988)
- 15) L.G.Kazaryan et al., Vysokomol. soyed., A14, No.5, 1199(1972)
- 16) Y.Nagata, K.Nakama and K.Saito, Polymer Prepr.Japan,40,4304(1991)