

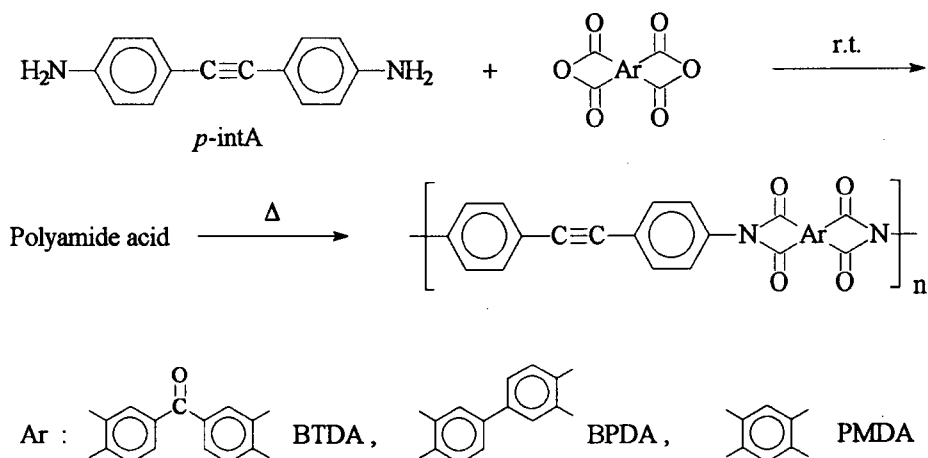
高弾性率ポリイミドにおけるアセチレンの架橋の影響

豊橋技科大・工 竹市 力・谷川 雅明

[緒言]

これまで当研究室では、主鎖中にメタ結合のアセチレン基 (*m-intA*) を導入した芳香族ポリイミドを合成し、アセチレン基の架橋反応性、架橋ポリイミドの熱的および力学的特性について検討を行なってきた。また、その架橋反応性ポリイミドを一成分とするポリイミド/ポリイミド系分子複合材料などに応用してきた。*m-intA* を含むポリイミドに対し、パラ結合のアセチレン基 (*p-intA*) を適当な酸無水物と組み合わせることにより得られるポリイミドは、高弾性率を有することが期待できる。

本研究では、*p-intA* を有するポリイミドを *m-intA* および *p*-フェニレンジアミン(PDA)を有するポリイミドと比較し、架橋が力学的特性に及ぼす影響を検討した。



[実験]

1. 架橋ポリイミドフィルムの作成

p-intA と等モル量の酸無水物 (BTDA, BPDA, PMDA) を N-メチル-2-ピロリドン中で反応させ、ポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸溶液から得られたキャストフィルムをイミド化 (100°C/1h, 200°C/1h, 250°C/1h) し、ポリイミドフィルムを得た。さらに 400°Cまでの段階的な熱処理 (300°C/1h, 350°C/1h, 400°C/30min) を行ない、架橋ポリイミドフィルムを得た。また、PDA を含むポリイミドも同様な手順で合成し、ポリイミドフィルムを得た。

2. 延伸ポリイミドフィルムの作成

ポリアミド酸キャストフィルムを各延伸率まで一軸延伸した後、緊張状態でイミド化し、さらに 400°Cまでの段階的な熱処理を行ない、延伸ポリイミドフィルムを得た。

[結果・考察]

1. *p-intA* を有するポリイミドの合成

p-intA と酸無水物からパラ結合のアセチレン基を含むポリイミドの前駆体であるポリアミド酸を合成した。還元粘度は 0.6~1.3dl/g であり、高分子量のポリアミド酸が得られた。これらのポリアミド酸をイミド化し、400°Cまでの段階的な熱処理を行ない、架橋ポリイミドフィルムを得た。PDA からのポリイミドフィルムも同様に合成した。還元粘度は 0.7~0.9dl/g であった。

2. *p-intA* の架橋反応性

架橋反応の進行を調べるために DSC 測定を行なった (表-1, 図-1)。BPDA/*p-intA* の場合、アセチレン基の架橋による発熱開始温度は約 380°Cから始まり、発熱量は約 12cal/g であった。発熱量は 250、300、350°Cと処理温度の上昇に伴い減少し、400°C処理後においては発熱ピークは確認されなくなった。酸無水物として BTDA, PMDA を用いたときも同様な挙動を示した。*p-intA* を含むポリイミドは、*m-intA* を含むポリイミドよりも発熱開始温度は 10~50°C高く、発熱量は半分もしくは 1/3 程度であったが、400°C処理を行なったポリイミドフィルムは、架橋反応が十分に進行したと考えられる。

Table 1. DSC of polyimides containing *p-intA*.

Sample	Temp. °C	Exo. (°C)		
		onset	max	cal/g
BTDA/ <i>p-intA</i>	250	363-515	445	14.2
	300	360-512	448	13.3
	350	370-500	450	4.8
	400	—	—	—
BPDA/ <i>p-intA</i>	250	379-535	462	11.7
	300	395-530	452	9.6
	350	385-531	445	3.1
	400	—	—	—
PMDA/ <i>p-intA</i>	250	387-510	467	8.9
	300	395-497	461	2.7
	350	—	—	—
	400	—	—	—

3. *p-intA* を有するポリイミドフィルムの力学的特性

BPDA/*p-intA* 系ポリイミドの粘弾性測定の結果を図-2に示す。250°C処理フィルムでは、ガラス転移温度 (T_g) が約 300°Cに見られ、400°C処理後には T_g

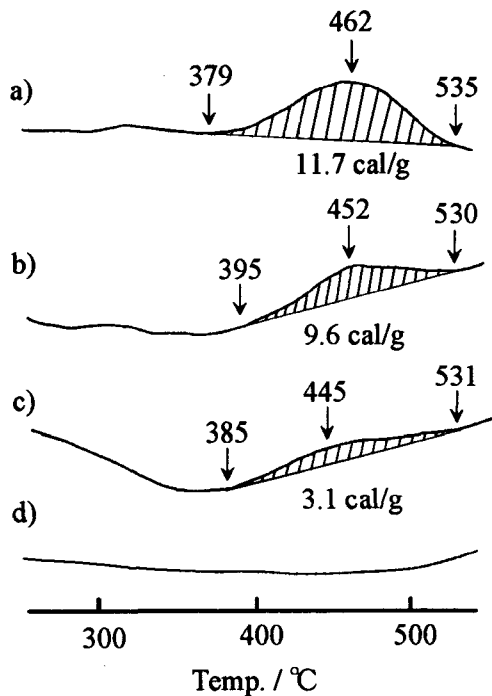


Fig. 1. DSC of BPDA/p-intA. a) Thermally treated at 250°C, b) thermally treated at 300°C, c) thermally treated at 350°C, d) thermally treated at 400°C.

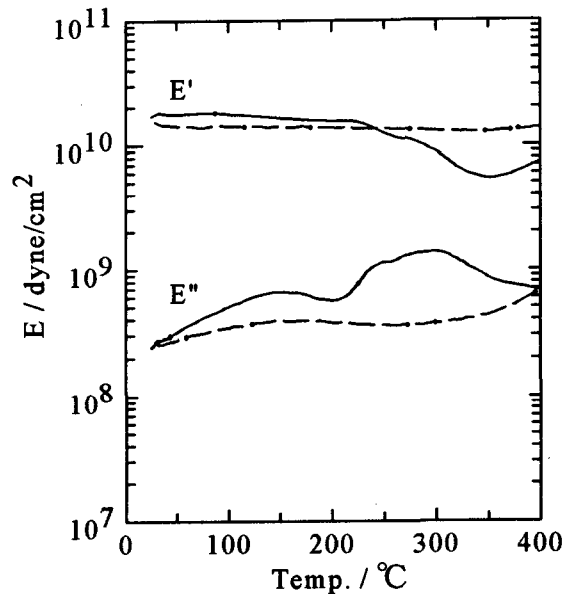


Fig. 2. Viscoelastic analyses of BPDA/p-intA. Thermally treated at 250°C(—), thermally treated at 400°C(---).

が 400°C以上となり、T_g 付近での弾性率の低下はほとんど見られなかった。他の酸無水物を用いたときも、同様に 400°C処理後 T_g が高温側にシフトし、T_g 付近の弾性率の低下はほとんど見られなかった。一方、アセチレン基を持たない BPDA/PDA 系ポリイミドフィルムでは、250°C処理フィルムの T_g は約 300°Cであるが、400°C処理をしても T_g は約 320°Cであり、T_g 付近での弾性率はかなり大きく低下することが確認された。以上よりアセチレン基が架橋し、高温での力学的特性に優れたフィルムが得られることがわかった。

引張試験から求めた引張弾性率を表-2に示す。予期どおり *p*-intA を一成分とするポリイミドの弾性率は *m*-intA を一成分とするポリイミドの弾性率より高くなった。しかし PDA を一成分とするポリイミドの弾性率よりも低い値であった。*p*-intA を含むポリイミドフィルムの伸びは *m*-intA を含むポリイミドフィルムの伸びより少し大きく、架橋密度が低いことを示唆する。

Table 2. Tensile modulus of polyimide films.

Treatment °C	BPDA/ <i>m</i> -intA	BPDA/ <i>p</i> -intA	BPDA/PDA
	E (GPa)		
250	2.6~2.7	4.8~5.4	6.7~7.1
400	3.1~3.2	5.8~6.1	8.2~8.8

4. *p-intA* を有する延伸ポリイミドフィルムの力学的特性

BPDA/PDA および BPDA/*p-intA* から得られた延伸ポリイミドフィルムの延伸率と弾性率の関係を図-3と4に示す。BPDA/PDA の延伸ポリイミドフィルムは、延伸率に応じて高弾性率化した。400°Cで処理したフィルムのほうが250°Cで処理したものよりも弾性率は高くなる傾向があった。これは密度の増加や、延伸によって分子鎖が伸びるためにイミド化がより完全に起こったためであると考えられる。BPDA/*p-intA* の延伸ポリイミドフィルムも延伸することにより高弾性率化することがわかった。ただ、400°Cで処理した架橋ポリイミドフィルムのほうが未架橋ポリイミドフィルムよりも弾性率が低くなる傾向が見られた。これはアセチレン基が架橋反応することによって、直線的な主鎖構造が損なわれたためであると考えられる。BTDA系ポリイミドも延伸により同様に弾性率が高くなったが、より剛直な主鎖を持つBPDA系ポリイミドのほうが延伸による効果が大きかった。

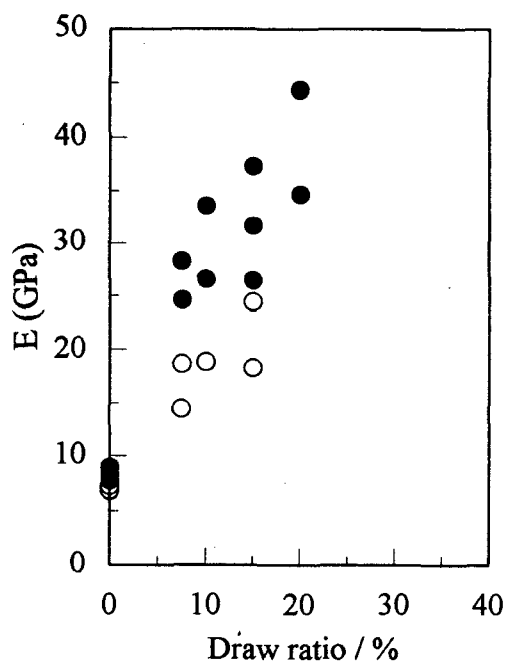


Fig. 3. Tensile modulus of BPDA/PDA films. (○) thermally treated at 250°C, (●) thermally treated at 400°C.

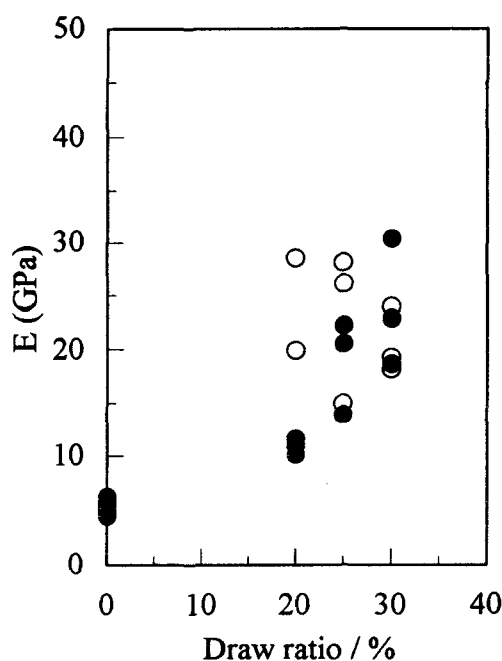


Fig. 4. Tensile modulus of BPDA/*p-intA* films. (○) thermally treated at 250°C, (●) thermally treated at 400°C.

[結論]

- 1) ポリイミド主鎖中の *p-intA* は、*m-intA* よりも架橋反応が高温で起こる。
- 2) *p-intA* の架橋反応により、ポリイミドの T_g は *m-intA* のものよりも高くなる。
- 3) *p-intA* を適当な酸無水物と組み合わせて得られるポリイミドは高弾性率を有し、延伸により更に高弾性率化する。