

熱イミド化反応によって誘発されるポリイミド鎖の面内配向

(東邦大理) 俣野 孝文・長谷川 匡俊・進藤 洋一

1. 緒言

芳香族ポリイミド(PI)は、低熱膨張率、耐熱性などの特性からさまざまな分野への応用が進んでいる。本研究では、主にBPDA/PDA系について、ペリレンジイミド (PEDI: N,N'-bis(2-methylcyclo-hexyl)-3,4,9,10-perylene-tetracarboxydiimide) (Fig.1)の可視吸収二色性測定によってPAA及びPI鎖の面内配向度を定量的に測定し、化学構造依存性、キャスト溶媒依存性、stepイミド化に伴う配向変化について議論した。

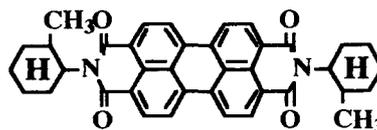


Fig.1 PEDI構造式

2. 実験

10wt% PAA溶液へ、同一の溶媒でPEDIを溶解したものを加え、混合した後、ガラス又はシリコン基板上にキャストし60℃、2時間の温風乾燥によって、PEDIが均一に分散したPAAフィルムを得た。これを200℃、1時間、250℃、1時間、昇温速度7.0℃/minで熱イミド化した。step熱イミド化は、窒素気流中、各温度10minの熱処理によって行った。

面内配向度測定： PEDIが均一に分散したPAA及びPIフィルムについて、屈折角 $\alpha=28^\circ$ で一定となるように入射角 θ でP偏光、S偏光を基板状のフィルムに入射し(Fig.2)、フィルム中のPEDIの535nmでのP偏光に対する吸光度 A_p と、S偏光に対する吸光度 A_s の二色比 $D=A_p/A_s$ を測定し、面内配向パラメーター f を以下のように定義した。

$$f=(1-D)/(1-D_0)$$

ここで D_0 は完全に面内配向したときの屈折角 α における二色比で、 f は完全に面内配向したときに1、3次元ランダム分布のときに0をとる。

その他の測定： PAAフィルム中の残存溶媒量は、各溶媒の ϵ (Table1)を用いてIR測定によって求めた。段階的に熱処理された試料について、吸収モーメントが既知であるイミド基のIR特性バンドに着目し、イミド環分子平面のフィルム面に対する配向の程度を、偏光IR吸収から見積もった。各段階で入射角 60° によって、PEDIを用いた面内配向度測定と同様の配置で、P偏光とS偏光に対する吸光度を測定し、二色比 $D=A_p/A_s$ を求めた。また、垂直入射でIRスペクトルを測定し、各段階でのイミド化率を求めた。密度は四塩化炭素/キシレン系密度勾配管を用いて測定した。

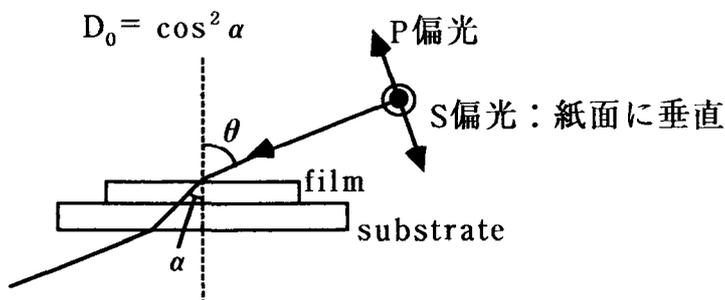


Fig.2 面内配向度の測定方法

Table 1 各溶媒のピーク波数と吸光係数

Solvent	ピーク波数/cm ¹	ϵ / M ¹ cm ¹
DMAc	1018	81.8
NMP	987	34.0
DMF	1105	155
DMSO	950	35.8

3. 結果

化学構造依存性： 酸二無水物としてBPDAを用いたPI系について、化学構造の違いによる面内配向度への影響を調べた(Fig.3)。半剛直性のPI(BPDA/PDA)と屈曲性PI(BPDA/ODA)を比較すると、前駆体の時にはほぼ等しい面内配向度の値を示しているが、その後、熱イミド化することで面内配向の誘発に顕著な差が見られた。半剛直性のPI(BPDA/PDA)では熱イミド化による自発的な面内配向の誘発が著しいのに対し、屈曲性のPI(BPDA/ODA)では前駆体の時と同等の面内配向度(むしろ緩和しているようにも見える)であった。PI(BPDA/PDA)の比較的直線的な構造は、ポリマーセグメントが並びやすく自発的な面内配向の誘発をうながし、エーテル結合が分子鎖中にあるPI(BPDA/ODA)の屈曲した構造は面内配向の誘発の妨げとなると思われる。

次に、PI(BPDA/PDA)と、それと同様に半剛直性ではあるが、側鎖を持つPI(BPDA/OTD)を比較すると、後者の面内配向度のほうが、特に厚膜フィルムで、低いことがわかった。さらにPI(BPDA/DMPDA)を加えて比較すると、ユニットに対して側鎖の占める割合が大きいほど面内配向度が低く、バルキーな側鎖によって面内配向の誘発が阻害される傾向があることがわかった。側鎖の導入はPIの密度を低下させることから (Table 2)、PI鎖の接近を妨げ、結果としてポリマー鎖間相互作用の低下を招くことが予想される。

Table 2 各PIの密度
(ステップイミド化, 250°C)

polymer	Density/g cm ³
PI(BPDA/PDA)	1.4260
PI(BPDA/OTD)	1.3364
PI(BPDA/DMPDA)	1.3097
PI(BPDA/t-CHDA)	1.3538

ここまでは全芳香族PI系について比較したが、全芳香族PIはCT性をもち、分子間CT相互作用が面内配向の誘発に関与しているのではないかと考え、ジアミン成分にt-CHDAを用いたCT性のないPI(BPDA/t-CHDA) (しかしながら、PI(BPDA/PDA)と同等の直線的である) の面内配向度を測定した。膜厚の厚いフィルムで比較すると、全芳香族で半剛直性のPI(BPDA/PDA)より幾分弱いですが、薄いフィルムでは面内配向の誘発が見られた。したがって、面内配向の誘発に最も強く影響を及ぼすのは主鎖の直線性であり、分子間CT相互作用が面内配向誘発の主要なDriving Forceではないことがわかった。しかし、CT相互作用及びポリマー鎖間のパッキング (分子間相互作用) が、面内配向の誘発に少なからず影響を及ぼしている。

キャスト溶媒依存性: キャスト溶媒の違いによる面内配向度への影響を調べた (Fig.4)。ここではFig.1に示したものと類似した構造のPEDI色素をPAA主鎖中に少量共有結合させたPAA(BPDA/PDA)を4種類の溶媒で重合したものをを用いた。PAA時の面内配向度は四種類とも膜厚10~50 μmの範囲では0.2~0.5の間にあり、顕著な差はみられなかった。次にイミド

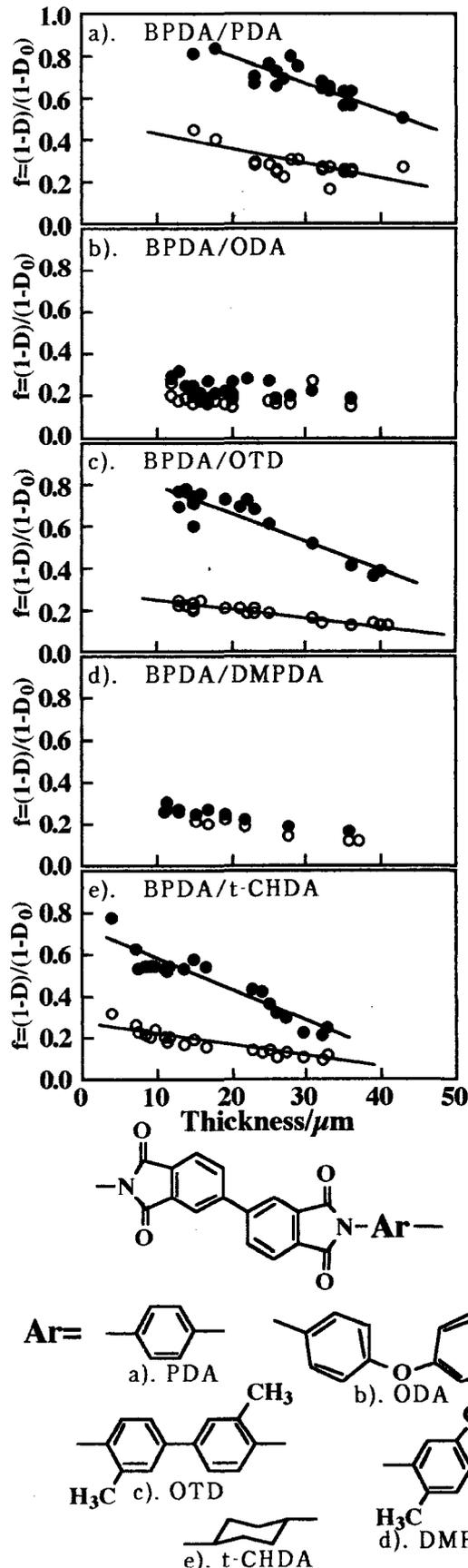


Fig.3 面内配向度の化学構造依存性

で比較すると、DMAc、及びDMF溶媒系では、面内配向度の膜厚依存性が比較的小さいのに対し、NMP系では膜厚の増加に対する面内配向度の減少が顕著であった。Fig.5に各溶媒系の膜厚に伴う残存溶媒量を示した。これを見ると、NMP溶媒ではDMAc及びDMF溶媒系にくらべて膜厚依存性が大きい。これは、NMP溶媒系のPIの面内配向度の膜厚依存性が大きいこととよく対応している。この現象は可塑剤として働きうるNMPの残存量の差によって分子運動性の差が生じたためと解釈できる。DMSO溶媒系の残存溶媒量は他の三者と異なった値を示した。他の溶媒系が残存溶媒濃度 2mol/dm^3 前後であるのに対し、より高沸点のDMSO溶媒系では $4\sim 7\text{mol/dm}^3$ の範囲で残存溶媒量が変化している。DMAc、NMP、DMFはアミド溶媒であるのに対し、DMSOはアミド溶媒ではない。NMPがPAAユニットと錯体形成することが知られているが[2,3]、DMSOはNMPとは異なった相互作用でポリマーフィルム中に残存している可能性があり、溶媒の違いによる分子運動性の違いから単純に比較して論ずる事は、今のところ難しい。

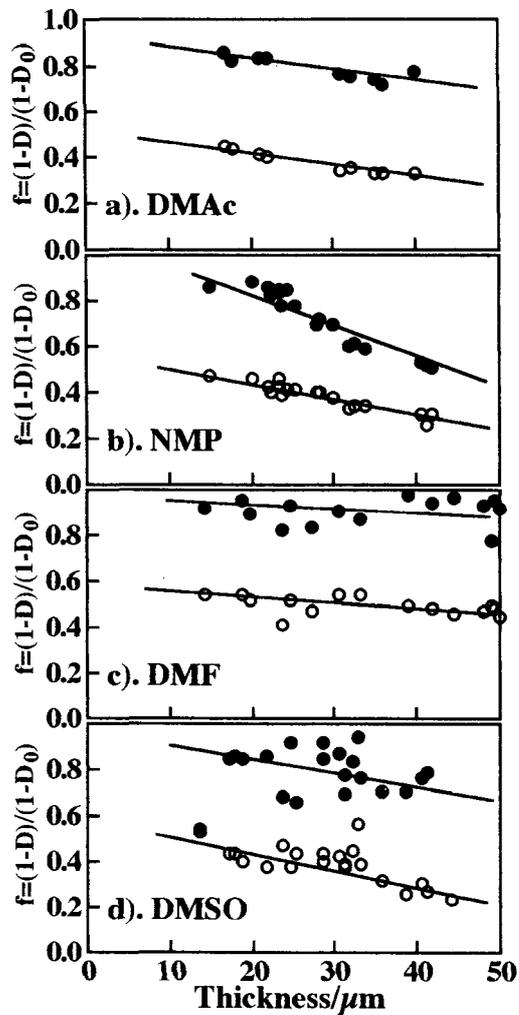


Fig.4 面内配向度の
キャスト溶媒依存性

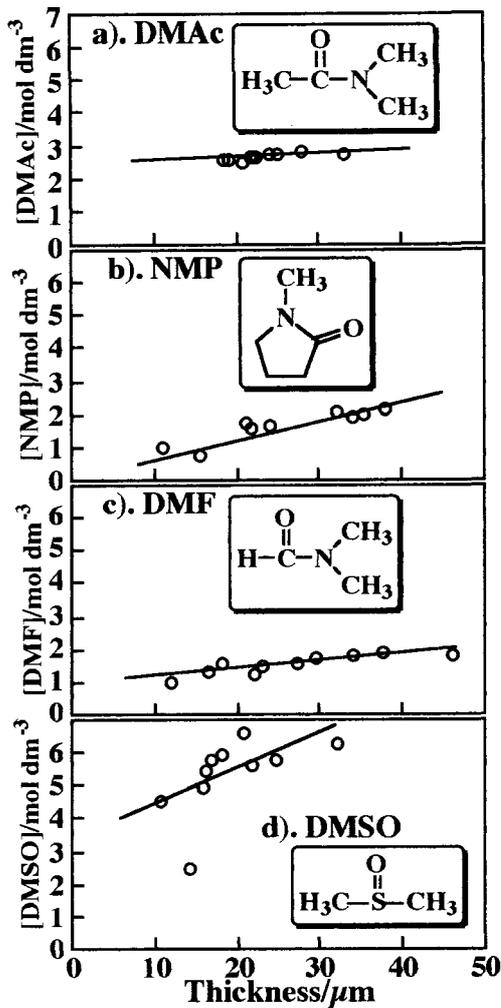


Fig.5 PAAフィルム中の
残存溶媒量

stepイミド化に伴う構造及び配向変化の追跡： 各熱処理段階でのイミド化率、面内配向度、イミド環分子平面配向、密度をFig.6に示した。(a)において 250°C 以上で見られるイミド化率の見かけ上の低下は、単に酸無水物生成の補正を行っていないためである。まず、イミド化率(a)と面内配向度(b)を比較すると、熱イミド化反応の進行にほぼ対応して面内配向度が増加していることがわかる。100%イミド化が完結したフィルム中において、剛直なPI(BPDA/PDA)の系中では、面内配向がさらに進むほどの十分な分子運動が得られず、面内配向の誘発はイミド化反応の進行の間におこることがわかった。

イミド化完結後のステップ熱処理に伴うイミド環分子平面配向を調べるために、(c)に

1774 cm^{-1} , 738 cm^{-1} の各バンドの二色比Dを示した。PI(BPDA/PDA)の1774 cm^{-1} , 738 cm^{-1} のバンドはPEDIの可視吸収バンドと同様に、それぞれ吸収モーメントの方向がすでに知られている。1774 cm^{-1} バンド（イミド環カルボニル対称伸縮）の遷移モーメントはポリマー鎖に平行で、PEDIと同じくポリマーセグメントの面内配向を評価できるバンドであり、その二色比Dが1より小さいことから、ポリマーセグメントがフィルム面に対して平行に配向しているPEDIの結果と一致している。738 cm^{-1} バンド（イミド環面外変角）はイミド環分子平面に対して垂直な遷移モーメントを有しており、その二色比Dが1より大きいことから、イミド環分子平面はフィルム面に対していくぶん平行に配向している事がわかった。

イミド化反応完結後の密度(d)は、熱処理温度の増加と共に増加しており、面内配向度の結果とあわせて考察すると、高温アニーリングによるPIの熱膨張係数の低下は、フリーボリュームの減少（密度の増加）によるもので、面内配向の促進によって起こるものではないことを示している[4]。

さらにfree-cure、及び粋イミド化 (bifix) によるイミド化の密度変化を(d)に示した(Δ 及び \blacksquare)。体積収縮を妨げた粋イミド化及びガラス板上でのイミド化はほとんど密度の差はなかった。250 $^{\circ}\text{C}$ の時点で、free-curePIフィルムは他の二者に比べて低い密度の値を示したが、熱処理温度を高くするにつれて、徐々にその差は小さくなり360 $^{\circ}\text{C}$ 付近からは三者ともほぼ等しい値を示した。先にアニーリングによるPIの熱膨張係数の低下は密度増加によることを示したが、この結果から、高温アニーリングによってある程度の低熱膨張化は可能であるが、キュア方法によって生じた面内配向度の大きな差は、熱処理では解消されないといえる。したがってPIの低熱膨張係数化を大きく支配しているのは面内配向であるといえる。実際にTECとfの強い相関がえられた。

4. 結論

面内配向の誘発はPI鎖の化学構造、即ち直線性や側鎖の存在に強く依存することがわかった。面内配向はキャスト溶媒の種類と量によって幾分影響を受ける事がわかった。面内配向の誘発はイミド化と共に進行し、イミド化反応完結後の高温熱処理では、面内配向度は変化しないことがわかった。本研究の、より詳細な結果は他の論文に投稿中である[5]。

[参考文献]

- 1). M.Hasegawa, H.Arai, I.Mita and R.Yokota, *Polym.J.*, 22, 875(1990).
- 2). M.-J.Brekner and C.Feger, *J.Polym.Sci., Polym.Chem.*, 25, 2005(1987)
- 3). M.-J. Brekner and C.Feger, *J.Polym.Sci., Polym.Chem.*, 25, 2479(1987)
- 4). M.A.Perez, Y.Ren, R.J.Farris and S.L.Hsu, *Macromolecule*, 27, 6740(1994)
- 5). M. Hasegawa, T. Matano, Y. Shindo, T. Sugimura, submitted to *Macromolecules*

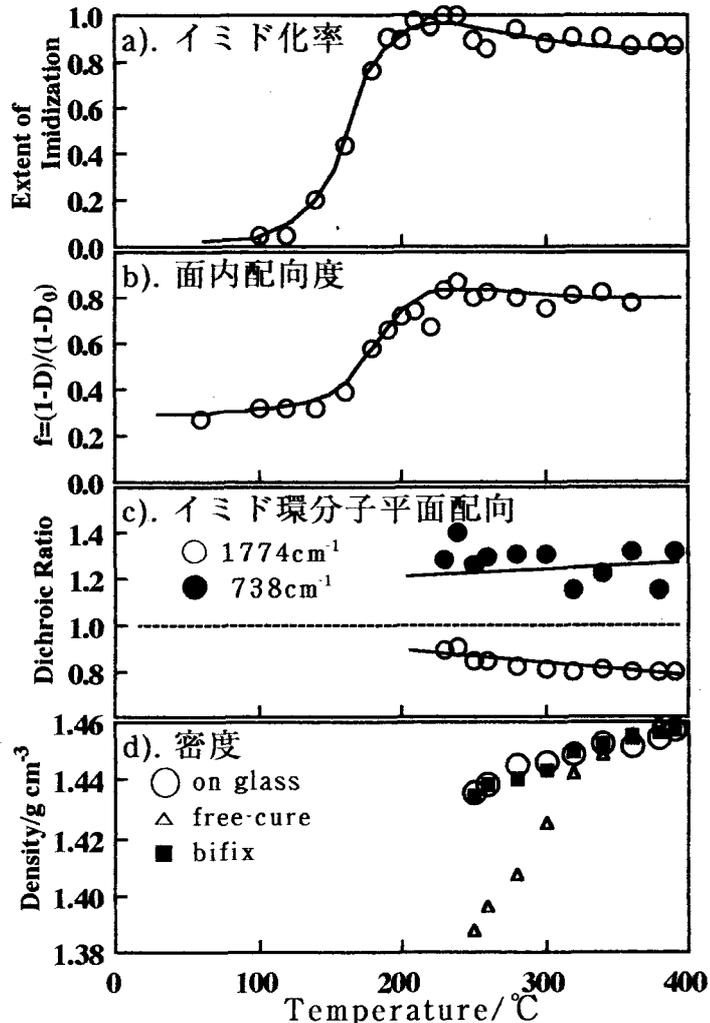


Fig.6 stepイミド化に伴う構造変化