

新規非対称ビフェニル型ポリイミドの構造と物性

東邦大理 泉水伸幸・長谷川匡俊・進藤洋一 宇宙科学研 横田力男

【緒言】

主鎖に芳香環を有する芳香族ポリイミド(PI)は高い耐熱性や低熱膨張性に代表される優れた性質を持っていることで知られている。中でもビフェニル構造を有するPI(s-BPDA/PDA)は特に優れた性質を示すが、その反面PIフィルムの状態からの成型加工が困難である。一般にPIはその前駆体であるポリアミド酸(PAA)時に成型するが脱離成分や残存溶媒の揮発によるボイド発生のため厚膜の作製が出来ない欠点があり、このことから溶媒に可溶性PIや熱可塑性PIも開発されている。そこで本報告では分子鎖の運動性向上を目的として対称ビフェニル型酸無水物s-BPDAの構造異性体である非対称ビフェニル型酸無水物a-BPDAを用いたPI[1]を合成し

構造および物性を調べた。さらに、PI(s-BPDA/PDA)への熱可塑性付与を目的としてa-BPDAポリイミドブレンド系における物性についても調べた。

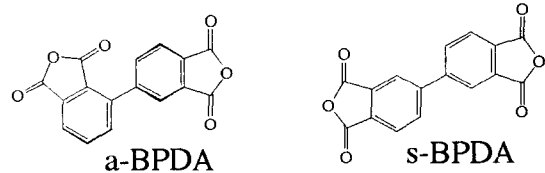


Fig.1 ビフェニル型酸無水物の構造

【実験】

常法によりDMAc中で重合したPAAの溶液を温風乾燥器中60℃で2時間ガラス板上で乾燥させ熱イミド化により膜厚10-20μmのポリイミドフィルムを作製した。a-BPDA/PDAは枠固定や基板上でのキュアではフィルムが破断するためフリーな状態で真空中または窒素雰囲気中200℃(3h)でイミド化後350℃又は400℃で1時間ポストキュアしPIフィルムを得た。また比較用のs-BPDA/PDAも同様の熱処理条件でフィルムを作成した。また、ポリマーブレンドは各々の成分を任意の重量比でとり5分間攪拌を行ないキャストした。

フィルムは動的粘弾性測定、Xylene-CCl₄系密度勾配管による密度測定を行なった。さらにa-BPDA型PIとs-BPDA型PIのブレンド系の面内配向度の測定を行なった[2]。またビフェニル結合のコンホメーションを調べるためモデル化合物を合成しその紫外-可視吸収スペクトルの測定を行なった。

【結果・考察】

§ 1.a-BPDAを有するPIの基礎物性

Fig.1に示した構造からもわかるように、a-BPDA型PIはビフェニルの1-1'結合に隣接する炭素に嵩高いイミド基を有しておりその立体障害によって対称構造を有するs-BPDAに比べてよりねじれた構造をもっていることが予想される。一般にビフェニルの誘導体では2つのベンゼン環がコプラナーに近づくと紫外-可視吸収のピークの強度は増加しその波長はレッドシフトする。逆に2面角が90°に近づき共役が切断されるとピークの強度は減少、波長はブルーシフトし一核体の吸収スペクトルの2倍にはほぼ一致する事が知られている[3]。これに基づいてFig.3に示した3つのモデル化合物のジクロロメタン溶液中の吸収スペクトルを見てみるとモデル化合物M(a-BPDA/CHA)はM(PA/CHA)の2倍とM(s-BPDA/CHA)との吸収スペクトルの間にあることからその2面角はs-BPDAよりもねじれているが90°には満たないことが判った。

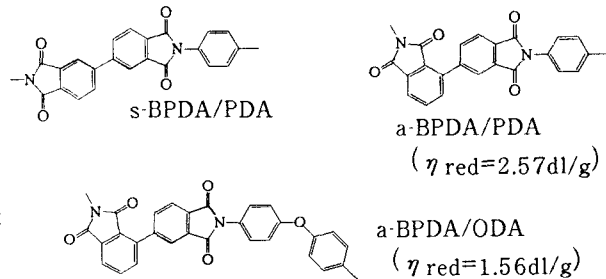


Fig.2 対称/非対称PIの構造

(括弧内はPAA溶液の還元粘度)

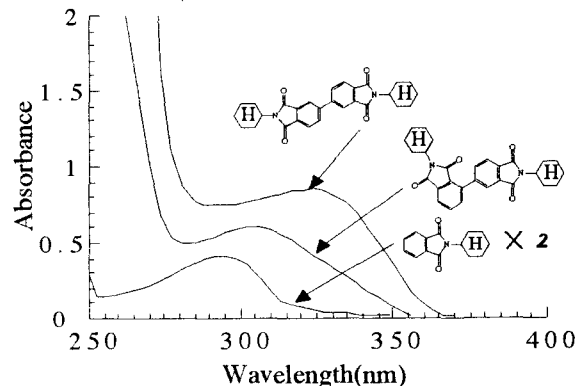


Fig.3 モデル化合物のジクロロメタン中の紫外-可視吸収スペクトル (1×10⁻⁴M)

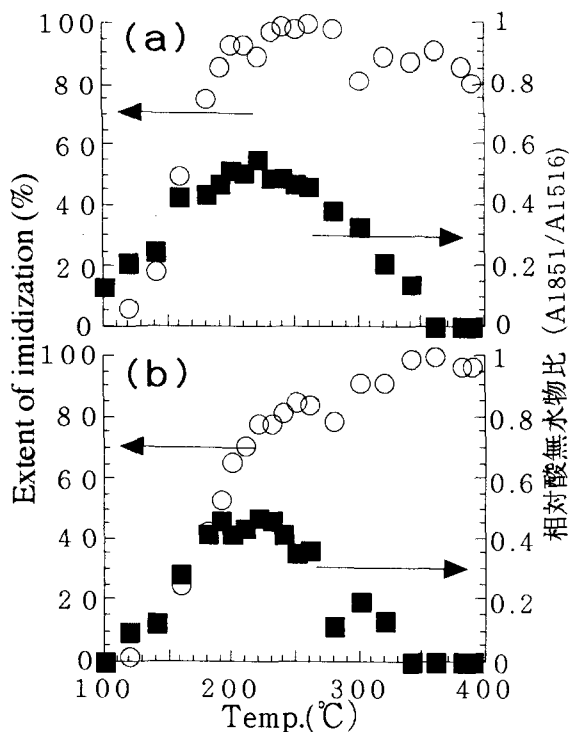


Fig.4 イミド化率と酸無水物量
(a)PI(a-BPDA/PDA) (b)PI(s-BPDA/PDA)

対称型PIのイミド化には300°C以上の熱処理が必要であり、それ以下の処理温度ではフィルムは非常に脆くなることが判った。この原因のひとつとしてイミド化反応に伴う解重合反応による分子量低下が挙げられる。Fig.4に段階的熱処理（シリコンウエハー上で各温度で10分）に伴うイミド化率と相対酸無水物量変化を赤外吸収スペクトルを用いてイミド化率と酸無水物量を求めた。1516 cm^{-1} バンドのPDAベンゼン骨格を内部標準としイミド化率は1774 cm^{-1} バンドの強度比、相対酸無水物量は1851 cm^{-1} バンドの強度比から算出した。この結果対称型PIに比べて非対称型PIのほうが高い温度まで酸無水物が残っており、300°Cの熱処理後も酸無水物が残っていることがわかる。この分子量減少がフィルム中の凝集構造の欠陥をつくるために脆くなると考えられる。この解決法として高い温度でフリーの状態ポストキュアし鎖を再結合させる必要がある。

次にFig.5にジアミン成分をPDAとした非対称型PIと対称型PIの粘弾性カーブを示した。非対称型の T_g は対称型に比べて低いであろうという予想に反して対称型に匹敵するかやや高い T_g を420°C付近に持つことが判った。このことはその鎖は柔軟な構造ではなくその分子内回転は束縛されていることによると考えられる。さらに対称型では

明瞭な T_g はみられなかったが非対称型では明瞭な T_g を示しそれ以後の弾性率の変化は急激であった。このことは対称型PIでは直線的な構造からバックリングが密であり T_g 以後も物理的架橋点（結晶及び分子間電荷移動相互作用）が残ることに對し、非対称型PIでは折れ曲がった構造によるルーズなバックリングから分子間相互作用が弱く急激な弾性率の低下をもたらしたと考えられる。この挙動はジアミン成分にODAを用いた場合も同様であった。

このことはFig.6に示すように対称型PIに比べ非対称型PIは大幅に低い密度をもっていることにより裏付けられる。更に対称型PIでは顕著な熱処理効果を示すが非対称型PIではその効果はみられなかった。

また、ポストキュア400°Cのフリーキュアのサンプル（膜厚10–20 μm ）での100°C–300°Cの平均熱膨張係数はPI(s-BPDA/PDA)では9.7ppm,PI(a-BPDA/PDA)では55ppmであり対称型PIよりも寸法安定性が低いことがわかった。熱膨張係数は面内配向度に相関があることから、対称型PIに比べて非対称型PIの面内配向度は低い値をもつことが予想される。

以上のことよりa-BPDA型PIでは熱可塑性をもち焼結体としての利用や対称型へのブレンドによ

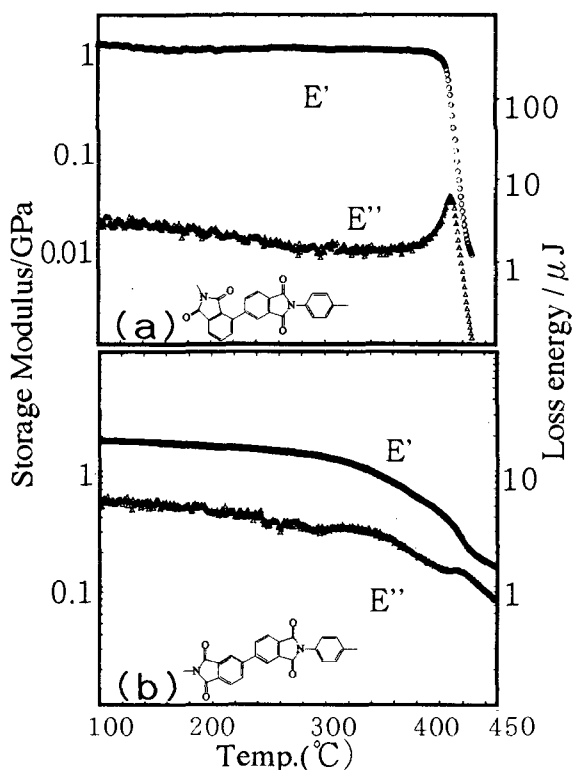


Fig.5 ホモポリマーの粘弾性カーブ
(a)PI(a-BPDA/PDA) (b)PI(s-BPDA/PDA)
熱処理条件：200°C；3h+400°C；1h

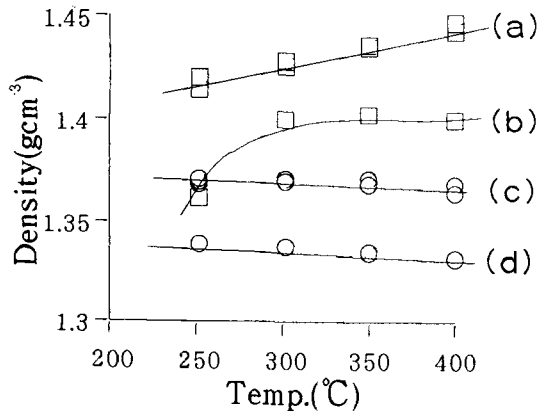


Fig. 6 PIフィルムの密度の熱処理効果
(フリーキュア)
(a)PI (s-BPDA/PDA) (b)PI(s-BPDA/ODA)
(c)PI (a-BPDA/PDA) (d)PI(a-BPDA/ODA)

る熱可塑性を付与できると考えられる。次項では対称型PIに対するポリマーブレンド系における物性について述べる。

§ 2. 対称/非対称PIブレンドの物性変化

ここでは半剛直性のPI(s-BPDA/PDA)と非対称型PIとのポリマーブレンド系の物性をしらべた。全混合組成でPAAブレンド溶液は透明であった。これをアミド交換反応の影響をできるだけ減らすために攪拌後すぐにキャストを行なった。全てのPAAブレンドフィルムは透明であった。非対称型PIの割合が50%以下であれば300℃以下の熱処理条件であっても十分にタフなフィルムを得ることができ、基板上でのイミド化も可能であった。よって本報ではこの非対称型PIブレンド比が50%以下の範囲で物性の変化をしらべた。

まず、PI(s-BPDA/PDA)と非対称型PIとのブレンドの粘弾性曲線を見ると、非対称型PIをPI(a-BPDA/PDA)としたときにはFig. 7に示すようにブレンド比の増大に伴いT_gが次第に明瞭となりT_g以後の弾性率の低下が急激となり非対称型ホモPIの挙動に近づくことが観察された。また、ブレンドによるT_gの低下は起こらなかった。この結果から非対称型PIの含有量が20%のブレンドで可塑性を付与できることがわかった。さらに非対称型PIをPI(a-BPDA/ODA)とした場合もT_gの低下がみられた以外はジアミンがPDAのときと同様の挙動をみせた。さらにE''の損失ピークはシャープなシングルピークを示しこのブレンドは相溶系であることを支持している。

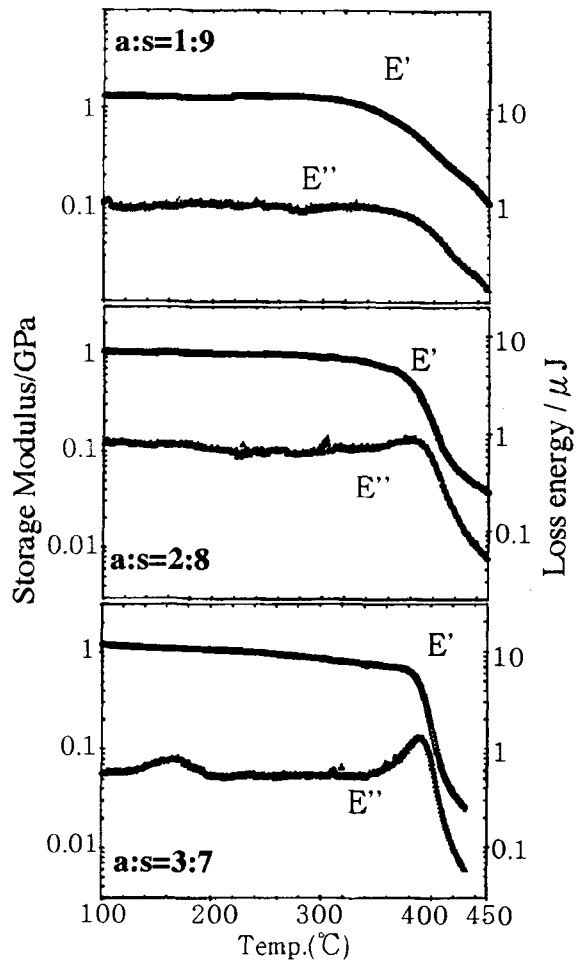


Fig. 7 PI (s-BPDA/PDA)とPI (a-BPDA/PDA)とのブレンドの粘弾性曲線
(フリーキュア)

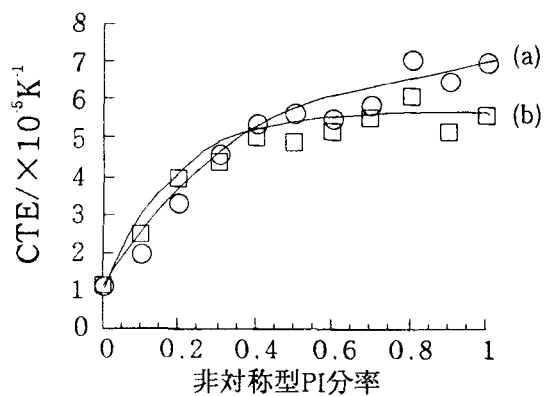


Fig. 8 対称/非対称PIブレンドのCTEに対するブレンド組成の効果
(フリーキュア)

- (a) 非対称型PI= a-BPDA/PDA
(b) 非対称型PI= a-BPDA/ODA

次に熱膨張係数 (CTE) を測定した結果、非対称型PIの含有量増加に伴いCTEの増加がみられた (Fig.8)。このCTEの加成性からのずれはCTEに影響を及ぼす因子 (分子配向や結晶化度、フリーボリューム等) について相溶化に伴う変化が起きていることを示しており、特にCTEが強い影響を受ける面内配向度に大きな変化が起きていることが考えられる。

そこでブレンド系中での半剛直成分である対称型PIの面内配向度を調べてみた (Fig.9)。この系では対称型PIのみ分子配向プローブでラベル化してある。対称型ホモPIではPAAをイミド化することで自発的に高い面内配向度をしめす[2]。そこにジアミンをPDA,ODAとした2種類の非対称型PIを各々ブレンドすると、いずれもブレンド比の増加に伴いホモポリマーよりも自発的配向が阻害されていることがわかる。しかしジアミンをODAとした場合では20%のブレンドにおいて配向は阻害されていないことがわかった。しかしブレンド比の増加に伴う面内配向度の低下は急激であった。a-BPDA/ODAは強化ポリマーとしてのs-BPDA/PDAとの相溶性も良く、少量の添加であればs-BPDA/PDA鎖の面内配向を大きく阻害せずに熱可塑性を付与できるといった有効なマトリックス材であることが判った。

以上のことから対称型PIへの非対称型PIのブレンドではマトリックスの混合比やジアミンの組成をコントロールすることで軟化の度合やT_g、寸法安定性をコントロールできることがわかった。

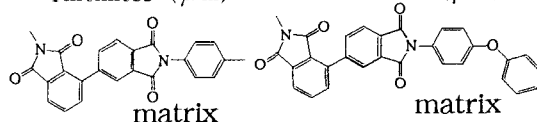
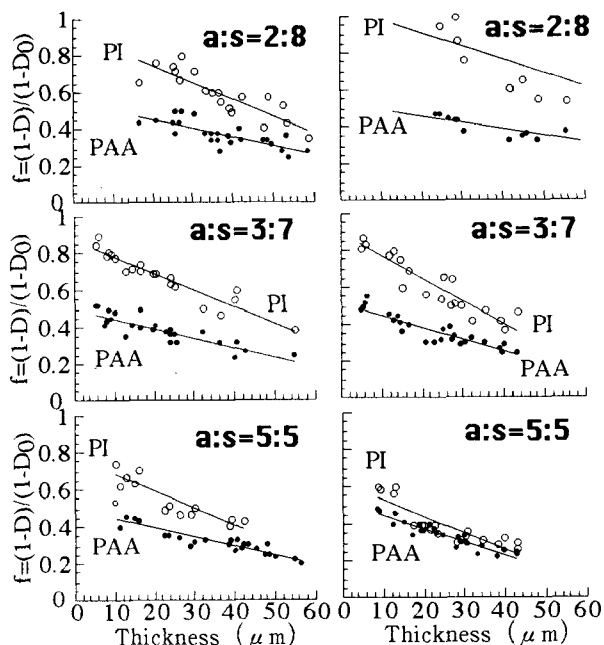
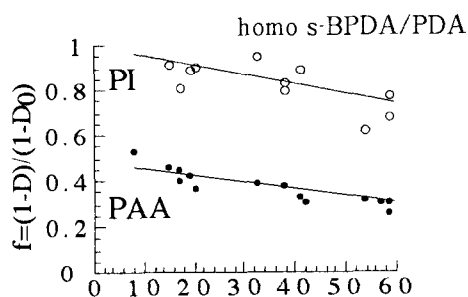


Fig.9 ブレンド系中でのPI(s-BPDA/PDA)鎖の面内配向度
ガラス板上でイミド化
熱処理条件：200℃；3h+400℃；1h

【まとめ】

1. a-BPDAはビフェニル部位においてイミド基の立体障害からs-BPDAよりもねじれているが90°には満たない2面角をもつ。
2. 非対称型PIのイミド化はフィルム中の酸無水物が消失する300℃以上の熱処理が必要である。
3. 非対称型PIは制限されたコンホメーション変化により対称型PIに並ぶT_gをもつが、折れ曲がり構造に起因する分子間相互作用の弱さのためにT_g以降のE'の変化は急激である。
4. 対称型PIと非対称型PIのブレンド系は相溶系であり非対称型PIの添加で熱可塑性を付与できる。
5. ブレンドによる対称型PIの面内配向度は非対称型PIの構造とブレンド比により制御可能である。

【参考文献】

- (1) M.Hasegawa, N.Sensui, Y.Shindo, R.Yokota, *J.Photopolym.Sci.Technol.* 9, 367 (1996).
- (2) M.Hasegawa, T.Matano Y.Shindo, T.Sugimura, *Macromolecules*,29, 7897 (1996)
- (3) H. Suzuki, *Bull.Chem.Soc.Jpn.* 32, 1340 (1959).