

# 新規非対称ビフェニル型ポリイミドの構造と物性

～ブレンドによるPMDA/PDAの構造制御とフィルム特性の改善～

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】** 対称ビフェニル型酸無水物s-BPDA含有ポリイミド(PI)は優れた物性をもつことが知られている。我々はこれまでにs-BPDAの構造異性体である非対称型構造のa-BPDAから成るPIの熱的・力学的性質についてしらべてきた[1,2]。PI(s-BPDA/PDA)はT<sub>g</sub>が不明瞭であるがPI(a-BPDA/PDA)は400℃付近に急激なE'の低下を伴う明瞭なT<sub>g</sub>を示した。後者はa-BPDAにおけるビフェニル結合のねじれに伴うルーズなパッキングがひとつの原因と考えられる。またPI(a-BPDA/PDA)の非常に高いT<sub>g</sub>はa-BPDAのビフェニル結合の内部回転がより束縛されているためと考えられる。この熱可塑性のPI(a-BPDA/PDA)をPI(s-BPDA/PDA)に少量ブレンドすることで高いT<sub>g</sub>を保ちながら熱可塑性を付与することが可能となる[1]。本研究ではこのa-BPDAからなるPIを用いてPMDA/PDAの改質を行うことを目的とした。PMDA/PDAは非常に低い熱膨張係数(CTE)が期待されるがそのフィルムは非常にもろいために材料としては利用できない素材である。このPMDA/PDAにa-BPDA/ODAを屈曲成分としてブレンドすることで大幅に改善されたフィルム特性を報告する。また二成分の相溶性やこのフィルムの物性を左右する剛直分子の面内配向およびモルフォロジーについても述べる。

## 【実験】

Fig.1に用いたPIの構造とPAA溶液(0.5wt%)の還元粘度をしめす。ポリアミド酸(PAA)ブレンドフィルムは2種類のPAAのDMAc溶液(10wt%)を各々設定した重量比で秤りとり5分間攪拌したのち脱泡したものを直ちに基板に流延して60℃で2時間乾燥させて作製した。これを窒素雰囲気中で400℃(1h)または350℃(1h)ガラス基板上でイミド化し膜厚10—15μmのPIフィルムを得た。このPIフィルムについて動的粘弾性、CTE、密度測定、WAXD測定を行った。また相溶性の評価[3]は屈曲成分のa-BPDA/ODA,s-BPDA/ODAの主鎖に共有結合させた蛍光プローブ(Fig.2)を用いて行った。剛直成分の面内配向度[5]は微量の二色性色素(Fig.2)をPMDA/PDAの主鎖に共有結合して測定した。

## 【結果・考察】

### (1) ブレンドフィルムの物性

完全棒状ポリマーであるPMDA/PDAはFig.3に示すように熱イミド化に伴い高度に面内配向する。そのため非常に低いCTEを示すと期待されるがそのフィルムは非常に脆いため材料としての利用が出来ない。そこでa-BPDA/ODAを少量混合しPMDA/PDA本来の優れた性質を保ちながらタフネスを向上させることを試みた。PMDA/PDA90%とa-BPDA/ODA10%のブレンドでは両者は良く混ざりあい光学的に均一なPAAフィルムを与えた。これを400℃(1h)でキュアするとPMDA/PDAホモポリマーに比べて大幅なタフネスの改善ができた。またFig.4に示す動的粘弾性曲線を見るとこのブレンドフィルムはPMDA/PDAホモポリマーと同様に450℃までの測定範囲内ではE'の低下を示さなかった。これに対して屈曲成分として対称型構造のs-BPDA/ODAを10%ブレンドしたフィルムはPMDA/PDAホモポリマーの脆さを改善することはできなかった。

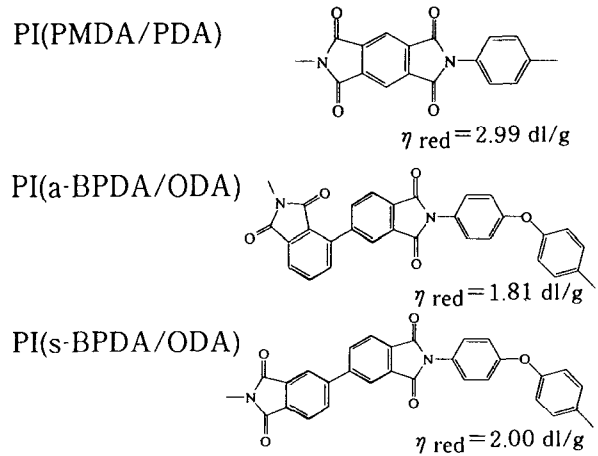


Fig.1 ポリイミドの構造

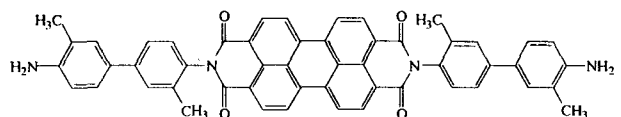


Fig.2 ラベル化プローブPEDI(o-Td)

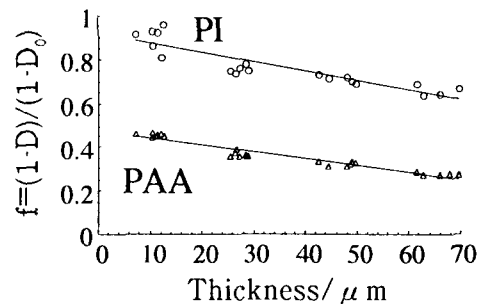


Fig.3 PMDA/PDAホモポリマーの面内配向度  
熱処理温度: 350℃/1h

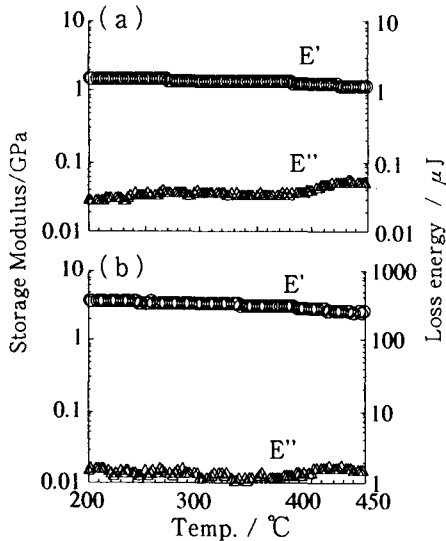


Fig.4 粘弾性曲線

- (a) PMDA/PDA ホモポリマー
- (b) PMDA/PDA90%とa-BPDA/ODA10%のブレンド

つぎに屈曲成分の組成が10%のブレンドフィルムの熱膨張係数を調べた(Table.1)。タフなフィルムとなったa-BPDA/ODAとのブレンドは非常に低い熱膨張係数(2ppm)を示した。脆さを改善できなかったs-BPDA/ODAとのブレンドフィルムでは比較的低い熱膨張係数(7.2ppm)を示したもののa-BPDA/ODAを用いたときに比べて大きな値であった。

我々はPMDA/PDAフィルムの脆さが柔軟なPAAから剛直な構造のPIになる過程で分子鎖に蓄積される歪によるものと考えている。そこでイミド化の進行とともにPMDA/PDA鎖の運動性が低下してきても周囲に分子運動性の高い分子鎖があればこれが可塑剤のように働いてPMDA/PDA鎖の分子運動を向上させるために分子鎖の歪を緩和できると考えている。柔軟なポリマーがPMDA/PDA相に分子状に分散した場合これが可能となるであろう。すなわちこの2つ

Table 1. PMDA系PIブレンドフィルムの熱膨張係数

		CTE/ppm
	90% / 10%	2.0
		膜厚 13 μm
	90% / 10%	7.2
		膜厚 14 μm
熱処理温度 : 400℃/1h		
		PI(PMDA/PDA) 100%
		脆くてCTEを測れない

のブレンドフィルムの脆さの違いは2成分の相溶性の違いではないかと推測した。

## (2) ブレンドフィルムの相溶性

相溶性を調べる方法として多成分ポリマーのTgの移動の程度を粘弾性で調べる方法があるがPMDA/PDAを多く含むブレンドでは剛直成分がTgをもたないのでこの方法はあまり有効な手段ではない。そこで屈曲成分の分子鎖に蛍光プローブをラベル化し相溶性の違いを調べた。ラベル化した蛍光プローブは屈曲成分のaおよびs-BPDA/ODA中では強い蛍光を出すのが剛直成分のPMDA/PDAに接触すると消光される(Fig.5)。PMDA/PDAとBPDA/ODAが相分離系ならば蛍光プローブはBPDA/ODAリッチのドメイン中にあるので本来の強い蛍光を出す。逆に相溶系ならばBPDA/ODAにラベル化したプローブとPMDA/PDA鎖が接触するために消光される。この蛍光プローブ法では粘弾性などでは見ることの出来ない分子レベルでの相溶性の評価が可能である[3]。Fig.6にaおよびs-BPDA/ODA 2つのブレンドフィル

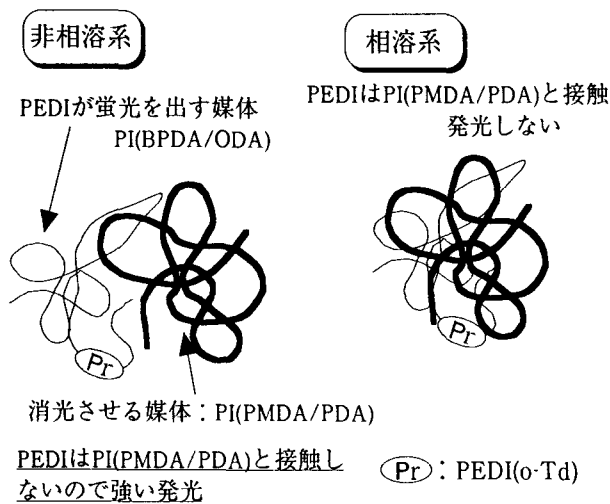


Fig.5 PEDIの蛍光による相溶性評価の原理

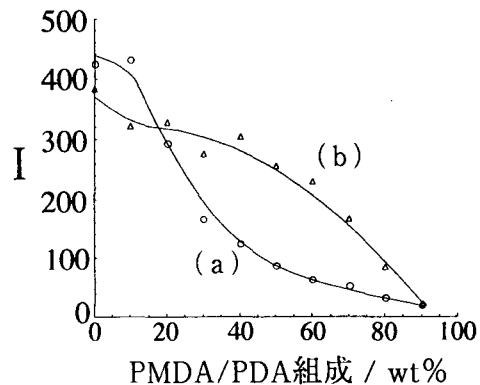


Fig.6 PMDA系ブレンドの相溶性比較

熱処理温度 : 350℃/1h

(a) PMDA/PDAとa-BPDA/ODAのブレンド

(b) PMDA/PDAとs-BPDA/ODAのブレンド

\* 屈曲成分にラベル化

ムの蛍光強度のブレンド組成依存性を示した。全ての組成において透明なフィルムであるa-BPDA/ODAとのブレンドはPMDA/PDAの組成の増加に伴い急激に蛍光強度が低下した。s-BPDA/ODAとのブレンドではPMDA/PDAの組成が30%から70%の範囲でフィルムが白濁し相分離がみられ蛍光強度は剛直成分の組成の増加に伴って緩やかに低下した。この2つのブレンドの蛍光強度を比べてみると屈曲成分がa-BPDA/ODAの方がs-BPDA/ODAよりも蛍光の消光をより強く受けているので前者のほうが相溶性がよいと考えられる。また屈曲成分がs-BPDA/ODAのときには完全非相溶であれば蛍光強度はその組成によらずホモポリマーと同じはずだが、緩やかな蛍光強度の低下を見せたことからPMDA/PDA含有量が多い場合は相分離とはいってもs-BPDA/ODAは非常に小さなドメインをつくっていると考えられる。

### (3) 剛直成分の面内配向

フィルムの熱膨張係数に影響を与える因子の一つとして系中の剛直分子の面内配向度がある。前述の2つの系について剛直分子の面内配向度を主鎖にラベル化した分子配向プローブを用いて測定しホモPMDA/PDAの面内配向度(Fig.3)と比較した。その結果をFig.7に示す。まず屈曲成分が10%の組成で比較を行うとa-およびs-BPDA/ODAのどちらのブレンドでもPMDA/PDAホモポリマーと同じくらいに高度に剛直分子が面内配向している。さらに屈曲成分の組成を増やして30%とするとs-BPDA/ODAにくらべてa-BPDA/ODAの方が剛直分子の面内配向を大きく阻害した。これらの結果はブレンド系中の剛直分子の面内配向度は隣接するポリマー鎖の配向の影響を受けるという“協同効果”で説明できる[4,5]。相

分離系よりも相溶系の方がPMDA/PDA鎖と屈曲鎖がより接触しやすいために剛直分子の面内配向を大きく阻害したと考えられる。

このことからこの2つのブレンド系での熱膨張係数の違いを考えるとa-BPDA/ODAはPMDA/PDAと良く混ざりあっても少量であればPMDA/PDA鎖の分子配向をあまり阻害しないために非常に低い熱膨張係数を示したと考えられる。また相分離系のs-BPDA/ODAとのブレンドは剛直成分と屈曲成分が互いに影響を及ぼさないためにPMDA/PDAはそれ自身の相の中でホモポリマーのときと同じ様に面内配向する。そのため10%のs-BPDA/ODAのブレンドではまるでホモポリマーの様に高度に面内配向したと考えられる。しかしそのフィルムは均一な相構造ではないためフィルム全体の熱膨張係数は大きな熱膨張係数をもっているs-BPDA/ODA相に支配されていると考えられる。

### (4) ブレンドフィルムのモルフォロジー

PMDA/PDAにa-BPDA/ODAを10%ブレンドしたときとs-BPDA/ODAを10%ブレンドしたときの熱膨張係数に差が出る原因は剛直分子の面内配向度の差からは説明できない。そこで2つのブレンド系のPMDA/PDA相のモルフォロジーの違いを調べた。Fig.8にそれぞれのブレンド系の各組成の密度を示す。直線性の高いPMDA/PDAホモポリマーは1.5g/cm<sup>3</sup>以上の非常に高い密度をもつ。どちらのブレンド系においても屈曲成分の組成の増加に伴って密度が低下した。また相溶性ブレンドの密度の方が相分離系に比べて加成性から大きくずれていた。この結果は蛍光プローブ法による相溶性評価の結果と対応している。このことからa-BPDA/ODAとのブレ

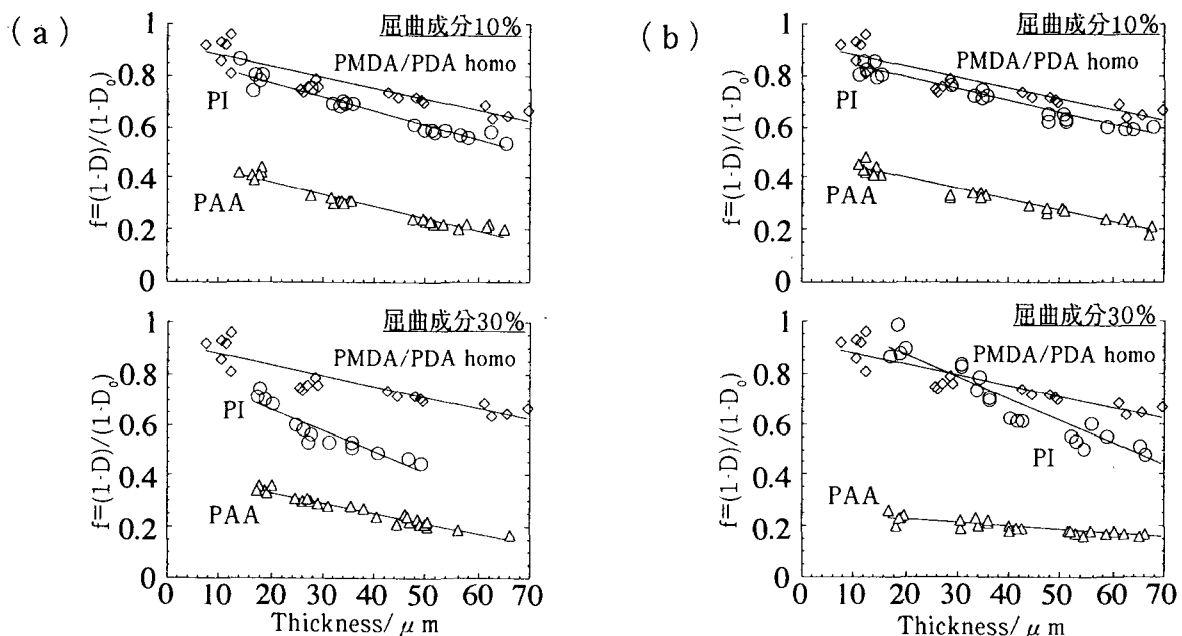


Fig.7 ブレンド系中の剛直成分の面内配向度  
熱処理温度: 350℃/1h

(a) PMDA/PDAとa-BPDA/ODAのブレンド  
(b) PMDA/PDAとs-BPDA/ODAのブレンド

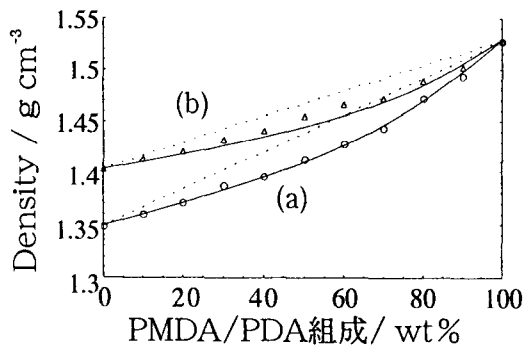


Fig.8 PMDA系ブレンドの密度

熱処理温度: 350°C/1h

- (a) PMDA/PDAとa-BPDA/ODAのブレンド  
(b) PMDA/PDAとs-BPDA/ODAのブレンド

ンドでは屈曲成分がPMDA/PDAの分子鎖間に侵入しPMDA/PDA本来の凝集構造の形成を妨げると考えられる。このことを確認するために屈曲成分のブレンドでPMDA/PDAの結晶化がどれほど阻害されるのかを調べた。

PMDA/PDAホモポリマーとPMDA/PDAに屈曲成分を10%ブレンドした2種類のフィルムについて反射モードで測定したX線パターンをFig.9に示す。さらに各ブレンド系とホモポリマーのピーク幅を比較するためにその半値幅 (FWHM) をTable.2に示した。その結果ホモポリマーのピークが最もシャープであり相分離ブレンドに比べて相溶性ブレンドの方がブロードなピークを示した。よってa-BPDA/ODAはs-BPDA/ODAよりもPMDA/PDAの結晶形成を妨げている。つまり屈曲成分にa-BPDA/ODAを用いた方が相溶性が良くPMDA/PDAのモルフォロジーに与える影響が大きいことがわかった。

### 【まとめ】

- 1、単体では脆いPMDA/PDAに屈曲成分としてa-BPDA/ODAをポリマーブレンドすることによりフィルム特性の改質を行った。
- 2、PMDA/PDAに対してa-BPDA/ODAを10%ブレンドすることでPMDA/PDAの低いCTEを保ちながらタフネスの改善が可能である。また屈曲成分にs-BPDA/ODAを用いた場合にはタフネスの改善はできなかった。
- 3、2つのブレンド系の相溶性を比較した結果、a-BPDA/ODAは相溶系でありs-BPDA/ODAは相分離系であった。
- 4、a-BPDA/ODAをブレンドするとPMDA/PDAの結晶性を低下させる。

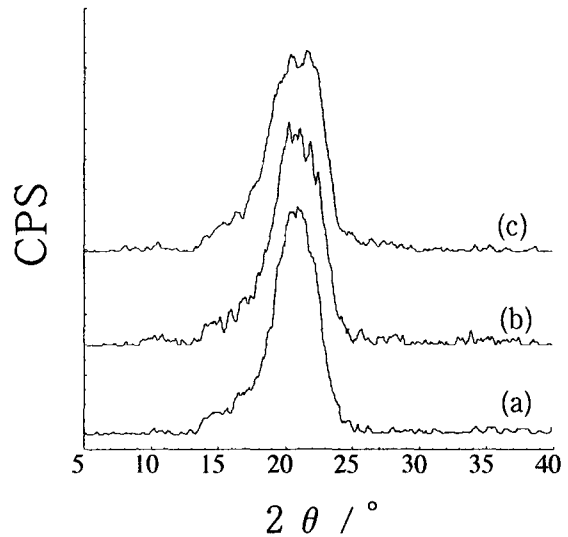
文献: [1]泉水伸幸, 長谷川匡俊, 進藤洋一, 横田力男, *ポリイミド最近の進歩*1997, レイテック, 33, (1997)

[2]M.Hasegawa, N.Sensui, Y.Shindo, R.Yokota, *J.Photopolym.Sci. Technol.* 9, 367 (1996)

[3]M.Hasegawa, J.Ishii, *J Polym.Sci., Part B*, in press

[4]M.Hasegawa, T.Matano, Y.Shindo, T.Sugimura, *Macromolecules.* 29, 7897 (1996)

[5]M.Hasegawa, K.Okuda, M.Horimoto, Y.Shindo, R.Yokota, M.Kochi, *Macromolecules.* 30, 5745 (1997)

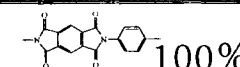
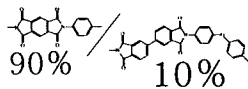
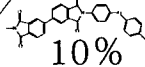
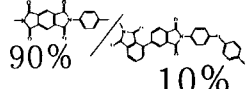
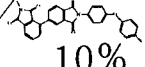


熱処理温度: 400°C/1h

- (a) PMDA/PDA ホモポリマー  
(b) PMDA/PDAにs-BPDA/ODAを10%ブレンド  
(c) PMDA/PDAにa-BPDA/ODAを10%ブレンド

Fig.9 ブレンドフィルムのX線パターン (反射モード)

Table.2 ブレンドフィルムのX線パターン  
各ピークの半値幅

	FWHM / °
 100%	3.63
 90% /  10%	4.13
 90% /  10%	4.62