

剛直性ポリイミド共重合体の熱的、力学的性質に及ぼす 化学構造と熱イミド化条件

(神奈川大・工) ○増田晃良、長橋雅哉、中村茂夫
(静岡理工科大) 古知政勝 (宇宙研) 横田力男

【緒言】 芳香族ポリイミド (PI) の高温強度特性や高弾性率化などの高性能化に関しては、一次構造だけでなく分子の秩序化による二次構造、即ち分子鎖の配向にも大きく影響される。例えば構造の平面性が高いピロメリットイミド (PMDA) とビフェニルエーテル (ODA) からなる PI (PMDA/ODA) などは、製法⁽¹⁾ や熱イミド化条件を高温急速に変化させることにより無定型PIから秩序構造を含む不均一、二相構造をとるPIまで高次構造の制御が可能⁽²⁾ でイミド化条件と熱的、機械的性質との関係は、多数報告されている^(3,4)。一方、我々は完全棒状構造を含むPI共重合フィルムが熱イミド化過程を通じた面内配向、高次構造発現についてホモポリマーと異なることを見出し、共存する異種イミド環個々の凝集性とそれに基づく系全体の秩序化への抑制作用を指摘した⁽⁵⁾。

そこで本研究においては、完全棒状ポリイミドPI(PMDA/PDA)に自己配向性の高い3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA) および屈曲性の高い4,4'-オキシジフタル酸二無水物 (ODPA) を導入した二種の共重合体について組成を変化させ剛直性成分の変化に伴う熱的、力学的性質を2つの熱イミド化過程において調べた。

【実験】 試料は、図1、2に示す。PI前駆体の各種PAA(PMDA;BPDA/PDA)とPAA(PMDA;ODPA/PDA)は、DMAc中において常法⁽⁶⁾により合成した。

ポリアミド酸 (PAA) フィルムの熱イミド化は、真空中で Step (150°C/1h+200°C/1h+250°C/2h+400°C/1h) 及び Rapid (400°C/1h) の2通りの方法で行った。

【結果・考察】

1. ホモポリマー

我々は既に、完全棒状構造を含む図1の50BP-copoly ポリイミド共重合体フィルムについて熱イミド化過程を通じた面内配向、高次構造発現がホモポリマーと異なることを見出し、その原因として系内に共存する異種イミド環個々の凝集性とそれに基づく系全体の秩序化への抑制作用を指摘した⁽⁵⁾。そこ

で、完全棒状PI(PMDA/PDA)に自己配向性の高いBPDAを導入した系、屈曲性の高いODPAを導入した系それぞれの共重合体について組成を変化させ剛直性成分の変化に伴う高次構造形成について熱イミド化過程を変えて検討した。

始めに、今回用いたポリイミド前駆体のポリアミド酸; PAA(PMDA/PDA)、PAA(BPDA/PDA)

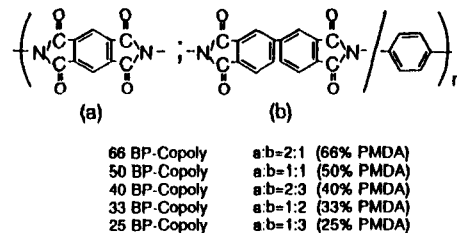


Figure 1. Composition of polyimide PI(PMDA;BPDA/PDA) copolymers

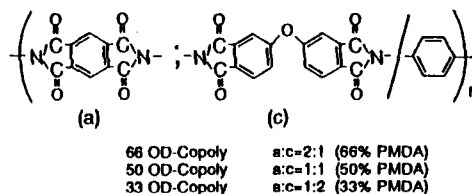


Figure 2. Composition of polyimide PI(PMDA;ODPA/PDA) copolymers

及びPAA(ODPA/PDA)のTMA曲線を図3に示す。棒状のPIとなるPAA(PMDA/PDA)は、PAAの熱イミド化により熱収縮は見られるものの、その後はPIの剛直構造に基づく低い熱膨張率変化となっている。やや屈曲性のPAA(BPDA/PDA)は、PAAのガラス転移温度(Tg)である180°Cで伸び率が高くなるがこの温度を越えると熱イミド化しつつPI(BPDA/PDA)の分子鎖の高い凝集構造能即ち自己配向性⁽⁷⁾から、高温域ではポリイミドPI(BPDA/PDA)として一定の伸びを与えたTMA変化となる。一方、PAA(ODPA/PDA)は、主鎖中にエーテル結合を含みフレキシブルでPAAのTg以上即ちPIになっても伸びが著しく、通常の可塑性ポリマーと同様のTMA曲線となって測定限界を越える。

表1は、熱イミド化条件の異なるPI(PMDA/PDA)、PI(BPDA/PDA)及びPI(ODPA/PDA)の機械的特性及び密度である。表1から弾性率は、剛直分子になればなるほど高くなっている。

剛直な化学構造を持つポリイミドは、PAAフィルムの急速高温イミド化(Rapid)により分子鎖の再配列が進み充填率の高い密な構造を取ることからPI(PMDA/PDA)及びPI(BPDA/PDA)は、Step試料に比べRapid試料の方が弾性率は、30%近く高い値となっており、充填度を示す密度の値も大きくなっている。一方、PI(ODPA/PDA)は、主鎖中にエーテル結合を含むためフレキシブルで秩序の形成が難しいことから、Step試料とRapid試料の弾性率の差が見ら

れなかったと推測する。この密度は、PI(PMDA/PDA)、PI(BPDA/PDA)と同様にStep試料に比べRapid試料の方が高い密度を示した。ここでStep試料については、PI(BPDA/PDA)の密度1.456g/cm³よりもPI(ODPA/PDA)の密度1.466g/cm³の方が高い値を示している。このことは、文献値と合致する結果となった⁽⁸⁾。

以上のことから、本研究においてホモポリマーの系に用いたPI(PMDA/PDA)とPI(BPDA/PDA)は、Rapid法により面内配向した凝集構造を取ること示される。

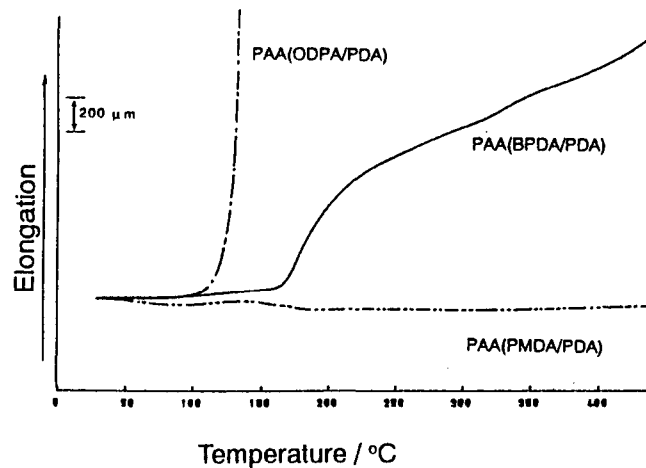


Figure 3. TMA curves of various homopoly(amic acid)s
Δ T=10°C/ min, in N₂

Table 1. Physical and mechanical properties of polyimides PI(PMDA/PDA), PI(BPDA/PDA) and PI(ODPA/PDA) films.

<chem>O=C1OC(=O)c2ccc(N1C(=O)c3ccc(O)cc3)cc2</chem>	Polyimide : PI(PMDA/PDA)		
	Imidization Cond.	Step	Rapid
	Tensile modulus (GPa)	8.6	9.9
	Density (g/cm ³)	1.526	1.540
<chem>O=C1OC(=O)c2ccc(N1C(=O)c3ccc(O)cc3)cc2</chem>	Polyimide : PI(BPDA/PDA)		
	Imidization Cond.	Step	Rapid
	Tensile modulus (GPa)	6.3	8.5
	Density (g/cm ³)	1.456	1.477
<chem>O=C1OC(=O)c2ccc(N1C(=O)c3ccc(O)cc3)cc2</chem>	Polyimide : PI(ODPA/PDA)		
	Imidization Cond.	Step	Rapid
	Tensile modulus (GPa)	5.6	5.7
	Density (g/cm ³)	1.466	1.476

2. コポリマー

表 2、3 に組成比を変化させた PI (PMDA;BPDA/PDA) コポリマーの引っ張り特性、密度及び熱膨張率を示す。緒言で述べたように、50 BP-Copoly (PMDA 50%) は、Step 試料の方が Rapid 試料に比べ高い強度特性を有することからホモポリマー試料とは、対称的な結果となっている。この関係を組成を変えてみると剛直性成分の割合を増加した 33 BP-Copoly (PMDA 66%) の弾性率でもこの傾向は同じで、Rapid 試料の 4.9 GPa に比

べ Step 試料では 6.5 GPa と Step 試料の方が高い値を示す。Step 試料の熱膨張率 (C.T.E.) も、50BP-Copoly よりも弾性率の高い 33BP-Copolyの方が低く、高弾性率フィルムが低熱膨張率を有するという一般的関係に合致し、高い寸法安定性を示している。一方、Rapid 試料においては、50BP-Copoly よりも 33BP-Copolyの方が弾性率が低く、C.T.E. は高い値を示している。これは、剛直性成分である PMDA ユニットの増加により BPDA による PMDA 部分の三次元結晶化の抑制効果が低下したためと推測される。

以上のことから、共重合体では異種イミド環の抑制を熱イミド化過程で強く受け、熱的力学的性質に大きく影響することが再確認できた。しかし、66BP-Copoly (PMDA 33%) では、ホモポリマー同様に Rapid 試料の方が強度特性が高く、C.T.E. は低い。これは、PI (BPDA/PDA) が表 1 のように高温イミド化中に再配列し、分子鎖が高い面内配向凝集構造を取りやすく、自己配向性が高いため BPDA 成分の増加により、共重合体でも PMDA の三次元結晶化に優先し、ホモポリマー同様の挙動をしたと考えられる。またこの関係は、60BP-Copoly 及び 75BP-Copoly フィルムでも Rapid 試料の弾性率が、Step 試料の系よりも高く、C.T.E. が低い値を示した。更に、これらの試料の弾性率の絶対値が高い原因としては、弾性率・熱膨張係数は、何れもフィルムの膜厚による影響が極めて高い事が考えられる。既に、フィルム膜厚の変化により熱イミド化による面内配向が異なり、膜厚の薄い方が面内配向が大きくなることが知られている⁽¹⁾。これらの事からも、60BP-Copoly 及び 75BP-Copoly のフィルムが他のコポリマーよりも高弾性率、低熱膨張係数になることが示される。

共重合体中の構造形成への異種イミド環の影響を更に詳しく調べるために、完全棒状 PI (PMDA/PDA) の異種イミド環として、より屈曲性で主鎖中にエーテル結合を有する ODPA を導入した共重合体 PI (PMDA; ODPA/PDA) について同様な実験を行った。表 4、5 に組成比を変化させた共重合体の

Table 2. Tensile mechanical properties and density for PI(PMDA;BPDA/PDA) copolymers.

Samples	E ^a (GPa)		σ _b ^b (GPa)		ε _b ^c (%)		Density (g/cm ³)	
	Step	Rapid	Step	Rapid	Step	Rapid	Step	Rapid
33 BP-Copoly	6.5	4.9	0.23	0.11	19.2	2.6	1.4675	1.4845
50 BP-Copoly	6.4	5.5	0.30	0.20	36.0	12.1	1.457	1.4765
60 BP-Copoly	9.3	12.0	0.43	0.63	36.0	33.8	—	—
66 BP-Copoly	7.1	8.6	0.35	0.42	41.1	33.9	1.470	1.482
75 BP-Copoly	6.6	11.9	0.27	0.40	8.0	15.0	—	—

Table 3. Tensile modulus and C.T.E. for PI(PMDA;BPDA/PDA) copolymers.

Samples	E ^a (GPa)		C.T.E. ^d (x10 ⁻⁵ K ⁻¹)		Thickness (μm)	
	Step	Rapid	Step	Rapid	Step	Rapid
33 BP-Copoly	6.5	4.9	1.75	4.85	36	42
50 BP-Copoly	6.4	5.5	2.31	4.45	36	40
60 BP-Copoly	9.3	12.0	1.38	0.759	15	10
66 BP-Copoly	7.1	8.6	1.84	1.21	26	29
75 BP-Copoly	6.6	11.9	2.55	1.50	9	11

a: Young's modulus, b: tensile strength, c: elongation at break, d: coefficient of thermal expansion (100 - 250 °C)

Table 4. Tensile mechanical properties and density for PI(PMDA;ODPA/PDA) copolymers.

Samples	E ^a (GPa)		σ _b ^b (GPa)		ε _b ^c (%)		Density (g/cm ³)	
	Step	Rapid	Step	Rapid	Step	Rapid	Step	Rapid
33 OD-Copoly	6.7	4.9	0.23	0.11	15.9	2.5	1.4755	1.491
50 OD-Copoly	5.1	4.6	0.14	0.10	4.3	2.3	1.4805	1.484
66 OD-Copoly	5.7	5.1	0.21	0.18	20.0	6.9	1.492	1.489

Table 5. Tensile modulus and C.T.E. for PI(PMDA;ODPA/PDA) copolymers.

Samples	E ^a (GPa)		C.T.E. ^d (x10 ⁻⁵ K ⁻¹)		Thickness (μm)	
	Step	Rapid	Step	Rapid	Step	Rapid
33 OD-Copoly	6.7	4.9	3.66	5.22	36	43
50 OD-Copoly	5.1	4.6	5.46	5.69	47	42
66 OD-Copoly	5.7	5.1	4.33	6.33	32	35

a: Young's modulus, b: tensile strength, c: elongation at break, d: coefficient of thermal expansion (100 - 250 °C)

引っ張り特性、密度及びC.T.Eを示す。表4の結果は、組成比を変化させた全ての共重合体フィルムにおいて、Rapid試料よりもStep試料の方が高強度特性を示している。このようにモノマーの酸無水物を変化させても共重合体の急速イミド化（Rapid）では、力学的性質が何れも低い値に止まり、異種隣接イミド基が再配列を抑制するという考え方が、裏付けられる結果となった。

以上のことから剛直ポリイミドの共重合体においては、隣接するイミド基の秩序抑制効果によりRapidイミド化では、面内秩序がとりにくい構造となることが示された。屈曲性のODPAとの共重合体では、全組成において急速イミド化時の再配列が隣接する異種イミド環により抑制され、面内配向がとれず結晶化度が高い凝集構造に止まる。しかし、自己配向性の高いBPDAとPMDAとのコポリマーでは、BPDA含有率が増加するとホモポリマー同様に急速熱イミド化により分子鎖再配列が促進され、高強度・高弾性率、低熱膨張率となることが明らかとなった。このことから剛直性ポリイミド共重合体においては、熱イミド化を通じた構造形成が、異種イミド環の存在に大きく影響されることが判明した。

【結論】

1. 完全棒状ポリイミド（PMDA/PDA）にビフェニル構造（BPDA/PDA）及びビフェニルエーテル構造（ODPA/PDA）を導入した共重合体を合成し、各系のフィルムについて熱的、力学的性質とイミド化条件との関係を調べた。
2. 直線性があり屈曲点を含むBPDAとの共重合体は、一般的に隣接するイミド基の秩序抑制効果によりRapidイミド化では、面内秩序がとりにくい構造となることが示された。但し、BPDAは自己配向性が高いためBPDAの含有率が増加するとホモポリマーと同様に、急速イミド化により分子鎖再配列が促進され高弾性率、低熱膨張率（C.T.E）となり大きな影響を及ぼすことがわかった。また、より屈曲性の高いODPAとの共重合体では、全組成において急速イミド化時の再配列が、隣接する異種イミド環により抑制され、面内配向がとれず結晶化度が高い凝集構造に止まっている。このことから剛直性ポリイミド共重合体において、異種イミド環の存在に大きく影響させられることがわかった。

【参考文献】

- 1) T.P. Russell, H. Gugger and J.D. Swalen, J. Polym. Sci., Polym. Phys., **21**, 1745(1983)
- 2) R. Yokota et al., "PHOTOSENSITIVE POLYIMIDES; Fundamentals and Applications", Ed. by K. Horie and T. Yamashita, p49-96, Technomic Publishing Co., (1995)
- 3) J.C. Coburn and M.T. Pottiger, "POLYIMIDES; Fundamentals and Applications", p 207-247, Ed. by M.K. Ghosh and K.L. Mittal, Marcel Dekker, Inc. (1996)
- 4) L. Vladimirov, ポリイミド最近の進歩, Ed. by R.Yokota et al., Raytech Co. (1998) (in press)
- 5) 横田力男, ポリイミド最近の進歩, Ed. by R.Yokota et al., p56-62, Raytech Co. (1992)
- 6) G.N. Babu and S. Samant, Eur. Polym. J., **17**, 421(1981)
- 7) M. Hasegawa, K.Okuda, M.Horimoto, Y.Shindo, R.Yokota and M. Kochi, Macromolecules, **30**, 5745(1997)
- 8) M.I. Bessonov, M.M. Koton, V.V. Kudryavtsev and L.A. Laius, "POLYIMIDES; Thermally Stable Polymers", Plenum Publishing Co., (1987)