

ポリアミド酸およびポリアミドエステルを前駆体としたBPDA-PDAポリイミドの秩序構造形成

Leonid Vladimirov*, 長谷川匡俊**, 横田力男***

**Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences*
(4, Kosygin Street, Moscow 117334, Russia)

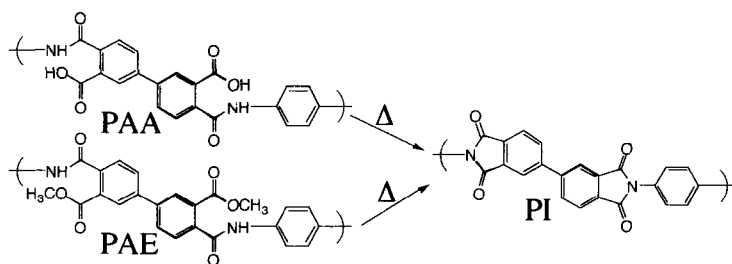
E-mail: HCN01147@niftyserve.or.jp or lvlad@lx.ispm.ac.ru

**東邦大学理学部化学科, ☎274 船橋市三山2-2-1

E-mail: mhasegaw@chem.sci.toho-u.ac.jp

***宇宙科学研究所, ☎229 相模原市由野台3-3-1, E-mail: riki@pub.isas.ac.jp

【緒言】BPDA-PDAポリイミド(BPDA: biphenyltetracarboxylic dianhydride, PDA: p-phenylenediamine)は極めて低い面内熱膨張係数(CTE)および優れた機械的性質を示す[1-4]。この高次構造をより精密に制御できれば更なる高性能化が期待される。しかしながらBPDA-PDA系の高次構造制御および局所的な高次構造の観測に関する研究[4-7]はPMDA-ODA系[4,8-15]ほどなされていない。本論文では比較的厚いBPDA-PDAフィルムを基板なしで熱イミド化したとき形成される秩序構造が様々な製造条件(前駆体の違い:ポリアミド酸(PAA)かポリアミド酸メチルエステル(PAE)か;キャスト溶媒の種類と残存溶媒量、イミド化の熱履歴、膜厚)に如何に影響を受けるのか、構造解析の手段として主にFT-IRを用いて議論する[16-19]。



【実験】PAAはDMAc溶液中で常法により合成し、この溶液をガラス板上に所定の厚みになるようにバーコートして60℃、2時間温風乾燥してPAAフィルムを作製した。PAE[20]は日立製作所より供与された。ガラス板から剥がした前駆体フィルムを所定のイミド化温度で処理した。溶媒を含まないPAAフィルムはキャストフィルムを蒸留水中に20分間浸漬することにより得た。化学イミド化はPAAフィルムを無水酢酸/ピリジン(70/30,v/v)溶液に50℃で24時間浸漬することにより行った。化学イミド化フィルムはWAXD測定より無定形であることを確認した。FT-IRスペクトルはDigilab FTS-40フーリエ変換赤外分光光度計を用いて分解能2または4 cm⁻¹で透過モードで測定した。全ての試料のイミド化率は未反応NH基の伸縮振動バンド(PAAについては3375cm⁻¹、PAEについては3357cm⁻¹)の強度から見積もった。イミド化したフィルムのイミド化率は、液体セルを用いて決定したモデル化合物のアミド基NH伸縮振動バンドの分子吸光係数($\epsilon = 47 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)に基づいて求めた。

【結果と考察】

1. Structure-sensitiveバンドに対するイミド化温度、膜厚の影響

赤外分光法を用いてPIの構造を調べる場合、 $1800-1500\text{cm}^{-1}$ の領域の非常に強いイミド特性吸収帯、特に 1775 , 1720 , 1360cm^{-1} バンドはイミド化率、コンホメーション変化[21-24]および分子配向等の評価[5,7,25,26]にしばしば用いられる。しかし $3-5\mu\text{m}$ より厚いPIフィルムではこの領域のバンドの吸光度は高すぎて($\text{Abs} > 1.5$)測定不能になる。そこで我々は $3600-2600\text{cm}^{-1}$ および 1200cm^{-1} 以下の吸収の弱い領域に着目した。本論文では前者がイミド化率の決定に有用であり、後者が秩序構造形成の追跡に対して敏感な多くのバンドを含んでいることを明らかにする。さらに秩序構造形成に対する広範囲の膜厚依存性を調べることが可能になる。

化学イミド化した無定形BPDA-PDAポリイミドフィルムおよびPAA溶液の加熱還流によって得られた結晶性PI粉末のIRスペクトルの比較より 1095 , 1021 , 763 , 700 , 569cm^{-1} バンドは無定形バンド 890 , 550 , 488cm^{-1} のシングルピークおよび $1024/1013$, $704/698\text{cm}^{-1}$ の分裂したバンドは結晶バンドであると考えられる。後者のstructure-sensitiveバンドは殆どBPDA-PDA中のビフェニル部位由来のものである[16,18,19]。これはビフェニル部位におけるコンホメーション変化がBPDA-PDAポリイミドの秩序構造形成の主なドライビングフォースではないかということを示唆している。これに対して1,4-置換ベンゼン環C-Hの面外モード例えば 832cm^{-1} および 529cm^{-1} バンドは製造条件(凝集構造)に全く影響されないので、 529cm^{-1} バンドは上述のstructure-sensitive bandに対する内部標準として用いることができる。以前我々は、PAA(BPDA/PDA)のイミド化温度(T_i)が高くなると共に 1095cm^{-1} および 763cm^{-1} の無定形バンドが減少し、同時に 890cm^{-1} および 550cm^{-1} バンドが成長することを報告した[16,19]。これらのスペクトル変化の原因である秩序構造形成過程は $T_i=170^\circ\text{C}$ (イミド化率にしてせいぜい $20-25\%$)といった低いイミド化温度でもすでに始まり、 $T_i > 250^\circ\text{C}$ ではほぼ横這い状態になった。 $T_i=170^\circ\text{C}$ (この段階では結晶化は起こっていない)で見えはじめた 890cm^{-1} および 550cm^{-1} バンドの強度の増加はより局所的な秩序化すなわち結晶化に有利な伸び切り鎖のコンホメーションの形成(conformational order)によるものと考えられる。 $T_i < 250^\circ\text{C}$ で作製されたポリイミドフィルムに対して更に 400°C で熱処理するとWAXDパターンの変化と対応して、前述のstructure-sensitive bandの分裂、波数シフト、狭幅化が起こった。これはいわゆる結晶化に起因するものと考えられる。我々はまた $T_i < 200^\circ\text{C}$ でも形成されるconformational orderおよび $T_i > T_g$ で形成される結晶様秩序構造が膜厚に非常に強く依存するという事も以前明かにした[16,19]。 $T_i (=170^\circ\text{C})$ 一定で膜厚の増加($8-80\mu\text{m}$)と共に、 890cm^{-1} および 550cm^{-1} のconformation-sensitiveバンドの相対強度が増加した。即ち膜厚が厚いほどconformational orderは高くなると結論できる。これらの結果は T_i の増加と膜厚増加とは秩序構造形成にとっては等価な効果であることを意味している。このような強い膜厚依存性は、可塑剤として働きうるフィルム中の残留溶媒およびイミド化反応の際の副生成物(PAAの場合は水、PAEの場合はメタノール)が

フィルムが厚いほどイミド化中に系内に長く滞留するためと考えられる。残留溶媒の可塑化作用は、DMAc(b.p.=165℃)よりもフィルムから抜けにくいNMP(b.p.=202℃)をキャスト溶媒として用いた時の方が生成するPIは明らかにより高い秩序構造を有するという事実[16,19]からも裏付けられる。次にイミド化反応および秩序構造形成に対する残留溶媒の可塑化効果をより理解するために残留溶媒(DMAc/NMP)の種類と量および前駆体(PAA/PAE)/溶媒錯体形成の影響について調べたが、ここでは割愛する[19]。

2. PAAおよびPAEから得られたPIフィルムの比較

PAEから得られたPI中のorientational orderや結晶様秩序の程度はPAAから得られたものよりずっと製造条件に敏感であることが報告されている[6]。PAEとPAAのイミド化速度の違いは求核反応性(アミド基窒素原子/カルボニル基)の違いのみならず熱イミド化時の溶媒の抜けやすさの違いにもよる。後者は、PAA中のカルボキシル基に比べてPAE中のアミド基は溶媒との水素結合が弱く溶媒を長く系中に留めておけないためと思われる。両前駆体から得られたPIの秩序構造形成の特徴を包括的に比較した例が殆どないのでこれまで述べたスペクトル基準をこの問題に応用することは興味深い。図1Aに膜厚の異なる、従って残留溶媒量の異なるPAEフィルムを250℃でイミド化して得られたPIフィルムのFTIRスペクトル(スペクトル1から3)を示す。比較のためPAAフィルムを同一条件でイミド化したPIフィルム(膜厚50μm)のスペクトル(スペクトル4)ものせてある。PAEキャストフィルムおよび溶媒除去PAEフィルムを共に250℃でイミド化して得られたPIフィルム(それぞれ膜厚5μm, 50μm)中の未反応NH基量はそれぞれ22%および18%(イミド化率78%および82%)である。溶媒除去PAE厚膜からイミド化した時のほうがわずかにイミド化率が高いことはイミド化の副反応生成物であるメタノールがいくらか可塑剤として働きうることを意味しているのかもしれない(図1A中のスペクトル1と2を比較せよ)。

図1Bからわかるように両試料の

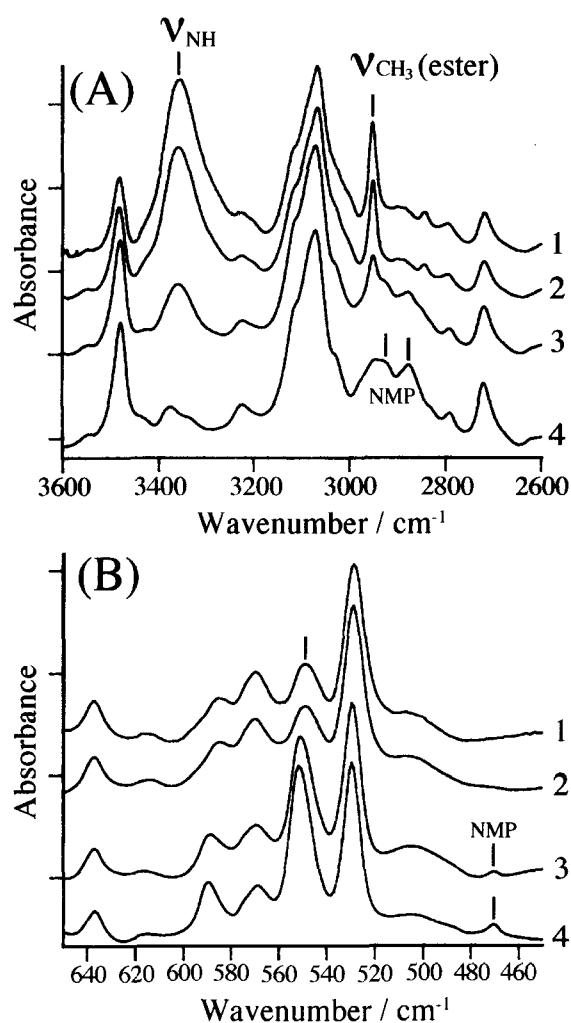


Fig.1 Features of imidization and ordering in PAE-derived PI films cured at $T_i=250^\circ\text{C}$: (1) NMP-cast 5 μm, (2) 50 μm solvent-free, (3) NMP-cast 50 μm, and (4) NMP-cast 50 μm PAA-derived film.

conformation-sensitiveバンド(890 cm^{-1} および550 cm^{-1} バンド)の相対強度は殆ど差が見られなかった。またこれらの相対強度が弱いことは結晶化に有利なコンホメーションをとっている割合が少ないことを表わしている。250 $^{\circ}\text{C}$ 処理ではイミド化反応はそこそこ進行しているのに秩序構造がそれほど形成されていないという結果は、結晶化のような構造形成にはイミド化に必要なローカルな運動よりずっと大きいスケールでの分子運動がポリマー鎖の再配列のために必要であることを意味する。次に溶媒除去厚膜(50 μm PAEおよび40 μm PAA)をそれぞれ250 $^{\circ}\text{C}$ でイミド化した時のイミド化率を比較すると、前者はイミド化率82%、後者は90%となった。このイミド化反応速度の差[27]は残留溶媒による可塑化効果を除いた、両前駆体の化学構造由来の反応性の違いを表わしていると思われる。図1中のスペクトル3と4はNMPからキャストされたPAEおよびPAAフィルムを250 $^{\circ}\text{C}$ でイミド化して得られたPIフィルム(共に膜厚50 μm)のものであるが、両方と2881 cm^{-1} および474 cm^{-1} バンドを示しNMPをまだ残っていることがわかる。これらのPIフィルムでは550 cm^{-1} バンドの相対強度が溶媒除去フィルム(図1B中のスペクトル2)よりずっと強くなっており、これは残留NMPが熱イミド化時の分子運動性を高め、conformational orderの形成に寄与した結果と推定される。またPAEキャストフィルムから得られたPIよりPAAからのPIの方が250 $^{\circ}\text{C}$ イミド化フィルム中の残留溶媒(約2 wt%)が多いことと後者の方が550 cm^{-1} バンドがより強い、すなわちconformational orderがより高いこととよく対応している(図1B)。

PAAおよびPAEフィルムを250 $^{\circ}\text{C}$ でイミド化して得られたPIフィルムの比較は相対的なイミド化反応性についての情報を与える。フィルムが比較的薄い場合(10 μm)、両者とも熱イミド化中にフィルムから溶媒が飛びやすいであろう。図2Aよりイミド化率はPAAの場合95%、PAEの場合は80%であった。この結果は先に触れた溶媒除去PAAおよびPAEフィルムのイミド化率の結果と定性的に一致している。図2Bにおいて両前駆体から $T_i=250^{\circ}\text{C}$ で得られたPIフィルム(膜厚10 μm)のスペクトル(1および

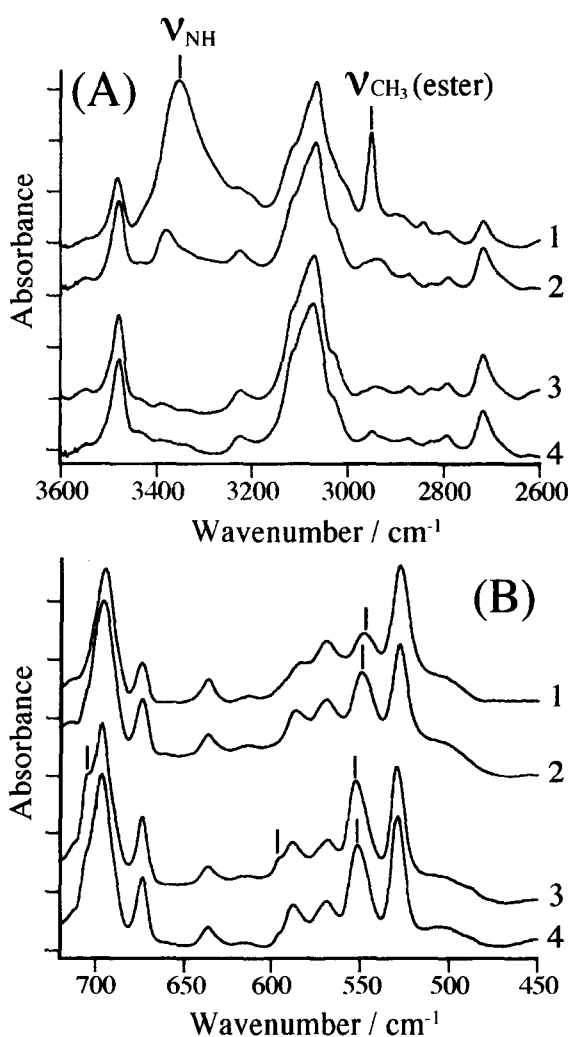


Fig.2 Effects of two-step (250 $^{\circ}\text{C}$ +400 $^{\circ}\text{C}$) processing on the structure of PAA- and PAE-derived PI films (10 μm thick). A comparison. (1) and (2) after 250 $^{\circ}\text{C}$ stage PAA- and PAE derived, respectively, (3) and (4) after 400 $^{\circ}\text{C}$ additional cure of samples (1) and (2), respectively.

2)をみると、図1に示した溶媒除去フィルムの結果と同様にconformational orderは低くなっている(550cm⁻¹バンドが弱い)。またスペクトル1と2を比べると、明らかにPAAから得られたPIの方が550cm⁻¹および890cm⁻¹バンドが強いことがわかる。この点も厚膜の比較(図1、スペクトル3と4)の結果と定性的に一致している。これらの事実はPAEの副生成物であるメタノールが250℃での熱イミド化時にポリマー鎖の分子運動性を高めるのにあまり寄与していないことを示唆している。言い替えるとその寄与は痕跡程度の残存NMPと比べてもずっと低い。これらの結果は越後ら[28]の最近のデータとよく一致している。彼等はPMDA-ODAのPAA合成の際にテトラヒドロフラン/メタノール混合系を重合溶媒として用いたが、その可塑化能はNMP等に比べてずっと低いと述べている。

図2に250℃で一度イミド化した後更に400℃で熱処理を施した場合のスペクトル(3と4)を示す。両試料とも400℃熱処理によりイミド化は完結している(図2A)。更にconformational orderおよび結晶様秩序も高くなっている(図2B)。ここで注目すべきことは400℃熱処理前の状況と逆転してPAEから得られたPIの方がPAAからのものより秩序化が進んでいることである(550cm⁻¹バンド強度の増加、分裂化)。図2Aから明らかなように両試料とも一段階目の250℃イミド化の段階ですでに溶媒は抜けているので、スペクトル3に見られる顕著な秩序構造形成は、250℃イミド化試料に残っている20%の未反応アミドエステル基および400℃処理でそこから生ずることになる等量のメタノールの存在による分子運動性に起因すると考えられる。

図2B中のスペクトル3と4との差スペクトルを図3中のスペクトル2として示す。これは“結晶化-誘起”スペクトルとみなすことができる。上述してきた結果から、より厚いPAEキャストフィルムを400℃で一段階イミド化した場合が我々の実験条件の中では最も高い結晶様秩序を形成すると考えてよいだろう。実際にPAEキャストフィルムの400℃一段階イミド化(膜厚60μm)は結晶化-誘起スペクトル(曲線2)と類似のスペクトル(曲線1)を与えている。

前駆体の違いによるPI構造を比較したこれらの結果は、イミド化温度、膜厚、イミド化率、残留溶媒などの因子が如何に複雑に絡み合って秩序構造形成を左右しているかを例証している。このためこれら2つの前駆体から得られたPIの秩序の大小関係が文献上で逆転していてもそれほど驚くことではない。PAEはイミド

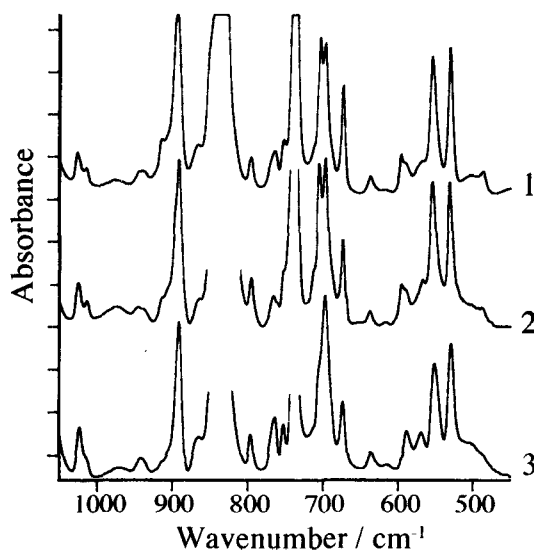


Fig.3 BPDA-PDA samples obtained at $T_f = 400^\circ\text{C}$. A comparison: (1) NMP-cast PAE-derived 60 μm film cured at 400°C (one-step), (2) crystalline-enhanced spectrum, and (3) DMAc-cast PAA-derived 2 μm film cured at 400°C (one-step).

化速度がPAAより遅いので、製造条件の関数としてのPIの秩序構造については、イミド化率に関する定量的情報を基に議論するべきである。PAEフィルムを穏和な温度条件($T_i \leq 250^\circ\text{C}$)でイミド化しただけでは、得られたフィルムは未反応アミドエステル部位のような化学的欠陥を少なからず含むため、PAAから同一条件でイミド化した場合に見られるような高いレベルのconformational orderを形成しにくい。これに対してPAEキャストフィルムの二段階イミド化($250^\circ\text{C}+400^\circ\text{C}$)で得られたPIフィルムでは同一膜厚のPAAから得られたPIフィルムよりも高い秩序構造を形成する。これは二段階目の熱処理(400°C)中に前者がより多くの副生成物(メタノール)を生ずるからである。 $T_i \geq 350^\circ\text{C}$ での高温一段階イミド化では、前駆体がPAEの時の方が常に高い結晶様秩序構造を形成することがわかった。

【謝辞】 PAE溶液を提供していただいた日立製作所の三輪崇夫氏および結晶性PI粉末を供与いただいた東邦レーヨンの永田康久氏に感謝いたします。

【文献】

- [1] S.Numata, N.Kinjo, D.Makino, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 906 (1988).
- [2] M.Kochi, T.Uruji, T.Iizuka, I.Mita, R.Yokota, *J. Polym. Sci.: C*, **25**, 441 (1987).
- [3] R.Yokota, R.Horiuchi, M.Kochi, H.Soma, I.Mita, *J. Polym. Sci.: C*, **26**, 215 (1988).
- [4] J.C.Coburn, M.T.Pottiger, "Polyimides: Fundamentals and Applications", M.K.Ghosh, K.L.Mittal, Eds., Marcel Dekker, Inc., New York, 1996, p.207.
- [5] D.Boese, H.Lee, D.Y.Yoon, J.D.Swalen, J.F.Rabolt, *J. Polym. Sci.: B*, **30**, 1321 (1992).
- [6] U.Goeschel, H.Lee, D.Y.Yoon, R.L.Siemens, B.A.Smith, W.Volkens, *Colloid Polym. Sci.*, **272**, 1388 (1994).
- [7] M.Hasegawa, T.Matano, Y.Shindo, T.Sugimura, *Macromolecules*, **29**, 7897 (1996).
- [8] R.M.Ikeda, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **4**, 353 (1966).
- [9] S.Isoda, H.Shimada, M.Kochi, H.Kambe, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **19**, 1293 (1981).
- [10] S.Isoda, M.Kochi, H.Kambe, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **20**, 837 (1982).
- [11] T.P.Russell, H.Gugger, J.D.Swalen, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **21**, 1745 (1983).
- [12] T.P.Russel, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **22**, 1105 (1984).
- [13] N.Takahashi, D.Y.Yoon, W.Parrish, *Macromolecules*, **17**, 2583 (1984).
- [14] J.H.Jou, P.T.Huang, H.C.Chen, C.N.Liao, *Polymer*, **33**, 967 (1992).
- [15] B.J.Factor, T.P.Russell, M.F.Toney, *Macromolecules*, **26**, 2847 (1993).
- [16] L.Vladimirov, 長谷川匡俊, 横田力男, 古知政勝, ポリイミド最近の進歩1996, レイテック, p.103
- [17] 川上 淳, 横田力男, 古知政勝, 長谷川匡俊, L.Vladimirov, ポリイミド最近の進歩1996, レイテック, p.76.
- [18] L.Vladimirov, ポリイミド最近の進歩1997, レイテック, p.13.
- [19] L.Vladimirov, 長谷川匡俊, 横田力男, ネットワークポリマー, Vol.19, 1998. 掲載予定
- [20] T.Miwa, Y.Okabe, M.Ishida, M.Hasegawa, T.Matano, "Polyimides: Trends in Materials and Applications", C.Feger, M.M.Khojasteh, S.E.Molis, Eds., Society of Plastics Engineers, New York, 1996, p.231.
- [21] H.Ishida, S.T.Wellinghoff, E.Baer, J.L.Koenig, *Macromolecules*, **13**, 826 (1980).
- [22] H.Ishida, M.T.Huang, *Spectrochim. Acta*, **51A**, 319 (1995).
- [23] H.Ishida, M.T.Huang, *J. Polym. Sci.: B*, **32**, 2271 (1994).
- [24] C.A.Pryde, *J. Polym. Sci.: A*, **31**, 1045 (1993).
- [25] S.E.Molis, R.Saraf, R.T.Hodgson, *Appl. News*, **1991**, 1700.
- [26] M.A.Perez, Y.Ren, R.J.Farris, S.L.Hsu, *Macromolecules*, **27**, 6740 (1994).
- [27] T.Takekoshi, "Polyimides: Fundamentals and Applications", M. K. Ghosh, K. L. Mittal, Eds., Marcel Dekker, Inc., 1996, p.7.
- [28] Y.Echigo, Y.Iwaya, I.Tomioka, H.Yamada, *Macromolecules*, **28**, 4861 (1995).