

BPDA/PDA ポリイミドフィルムの作製法と面内配向度

豊橋技科大工 左 敏・竹市 力

東邦大理 長谷川 匡俊

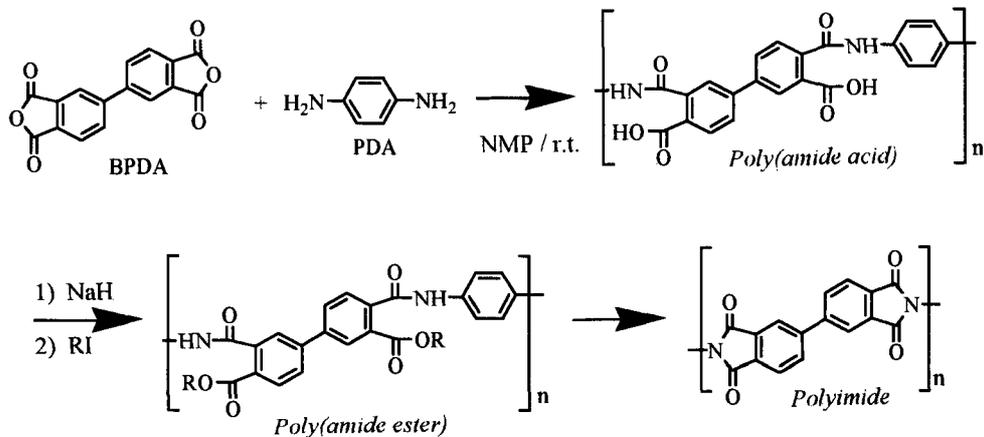
【緒言】

高分子フィルムの特性は化学構造だけでなく、高次構造によって大きく影響を受ける。例えば、ポリイミドフィルムでは、力学的性質や熱膨張係数、物理的な耐熱性などに大きな影響を及ぼし、高次構造の制御は重要な課題となっている。ポリイミドフィルムは、通常、酸無水物とジアミンとから得られるポリアミド酸の溶液からキャスト製膜される。イミド化時に基板に固定されているかどうかで、生成するポリイミドフィルムの物性が大きく異なることが知られている。これは、基板に固定されていると、イミド化時の収縮が基板に垂直方向だけに起こり、基板に水平方向にはフィルムが延伸されるのと同等の効果が生じて、フィルムの面内配向が促進されるためである。ただ、実際の自発的面内配向メカニズムはこの効果だけでは説明できず、かなり複雑である。

この考え方に基づくと、残存溶媒量に大きな差がないとすると水分子の脱離でイミド化するポリアミド酸を用いるより、大きなアルコール分子の脱離でイミド化するポリアミド酸アルキルエステル前駆体を用いるほうが、ポリイミドフィルムの面内配向は促進されるはずである。しかし、以前の研究で、ポリアミド酸を前駆体とする方が熱膨張係数が小さく、面内配向度が高いという結果が BPDA/PDA を用いて得られている [1]。その一方で、ポリイミドフィルムの黒鉛化の研究から、エステル化前駆体もアルキル基が大きくなると、得られた黒鉛化フィルムの面内配向度が高くなるという結果が得られている [2-4]。当研究では、種々の大きさのアルキル置換基を有するポリイミド前駆体を合成し、イミド化時の脱離成分の大きさがポリイミドフィルムの面内配向度に及ぼす影響を調べ、これまでの結果と合わせて検討した。

【実験】

微量の二色性色素ペリレンテトラカルボキシジイミドを主鎖中に組み込んだポリアミド酸を BPDA と PDA から合成し、これを NaH、次いで種々のヨウ化アルキルと反応させて、ポリアミド酸アルキルエステルを得た。この方法により、エステル化がほぼ定量的に起こっていることを NMR により確認した。約 10% の NMP 溶液をガラス板にキャストし、ガラス板に固定したままで熱的にイミド化してポリイミドフィルムとした。ポリイミドフィルムの面内配向度は、一定の屈折角になるように入射角を調整して P および S 偏光入射角に対するフィルム中の可視吸収二色比 (D) を測定し、前駆体およびポリイミド段階での面内配向度



$f=(1-D)/(1-D_0)$ を求めた [5]。ポリイミドフィルムの弾性率は引張試験で求めた。

【結果と考察】

ポリイミド前駆体であるポリアミド酸およびそのアルキルエステルフィルムの面内配向

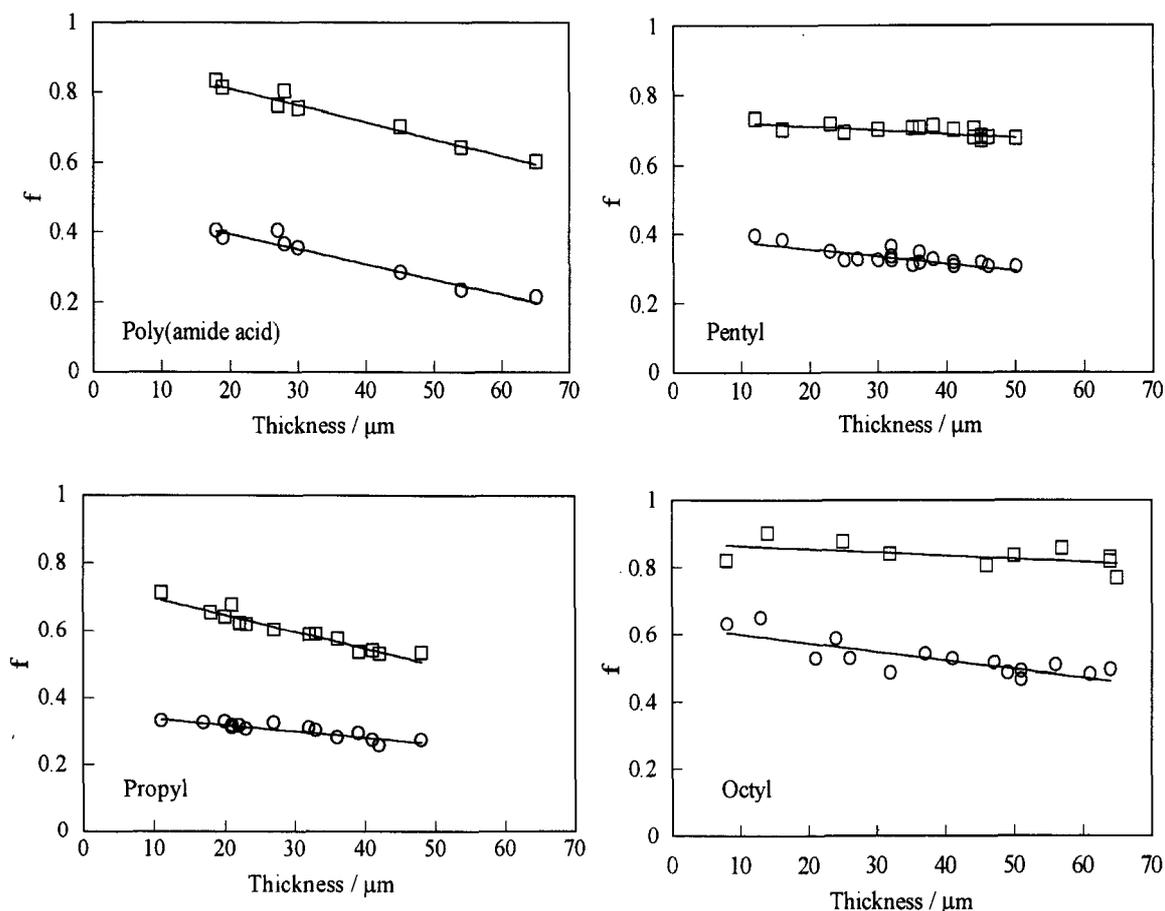


Fig.1 Degree of in-plane orientation of precursors (□) and polyimides (○).

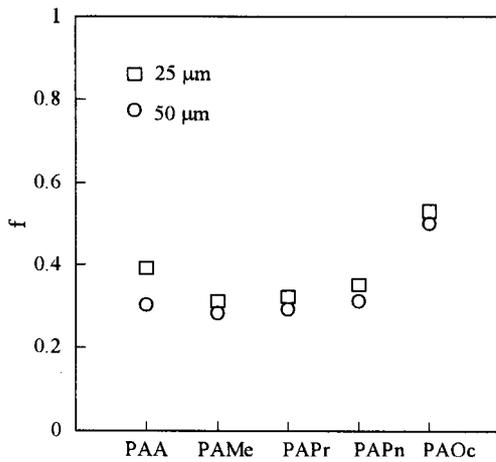


Fig. 2 Degrees of in-plane orientation of precursors.

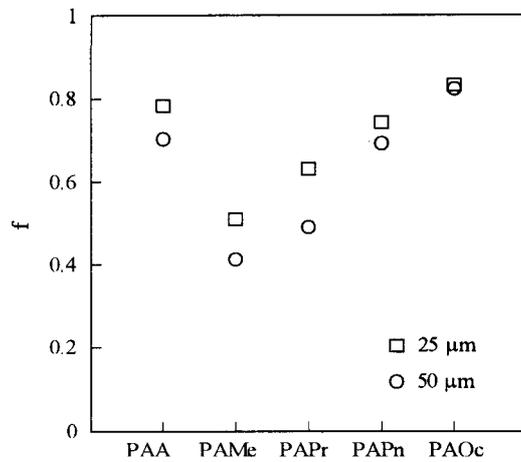


Fig. 3 Degrees of in-plane orientation of polyimides.

度とそれらから得られたポリイミドの面内配向度を図 1 に示す。すべてのポリイミドの面内配向度は前駆体に比べて高い値を示し、イミド化時に自発的に面内配向をしていることがわかった。前駆体とポリイミドの面内配向度はフィルムの厚みの増加にしたがって減少した。膜厚 25μm および 50μm での面内配向度を前駆体とポリイミドについて比較した結果を図 2、3 に示す。ポリアミド酸 (PAA) から得られたポリイミドフィルムは高い面内配向度を有している。それに比べ、メタノールなど小さいアルコールを脱離成分とすると、面内配向度は大きく低下した。しかし、ペンチルおよびオクチルアルコールなど脱離成分を更に大きくすると、ポリイミドフィルムの面内配向度は脱離成分が大きくなるにつれて増加していくことが明らかになった。

種々の前駆体から得られるポリイミドフィルムの弾性率を図 4 に示す。ポリアミド酸 (PAA) から得られたポリイミドフィルムは高い弾性率を有している。メタノールなど小さいアルコールを脱離成分とすると、弾性率は大きく低下した。しかし、ポリイミドフィルムの弾性率は脱離成分が大きくなるにつれて増加していくことがわかった。図 3 に示すポリイミドフィルムの面内配向度と弾性率の傾向が一致し、ポリイミドフィルムの弾性率は面内配向度そのものと相関関係にあることがわかった。

種々の前駆体から得られたポリイミドフィルムを黒鉛板に挟み、2800°C で熱処理することにより黒鉛化を行い、得られた黒鉛化フィルムの面内配向度を X 線のモザイクスプレッドや磁気抵

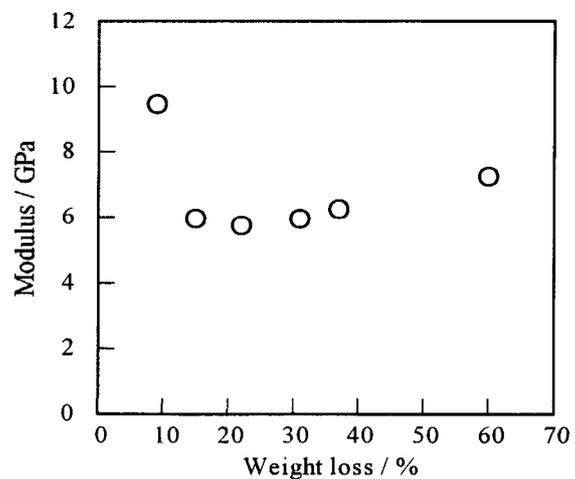


Fig. 4 Tensile modulus of polyimide films from various precursors.

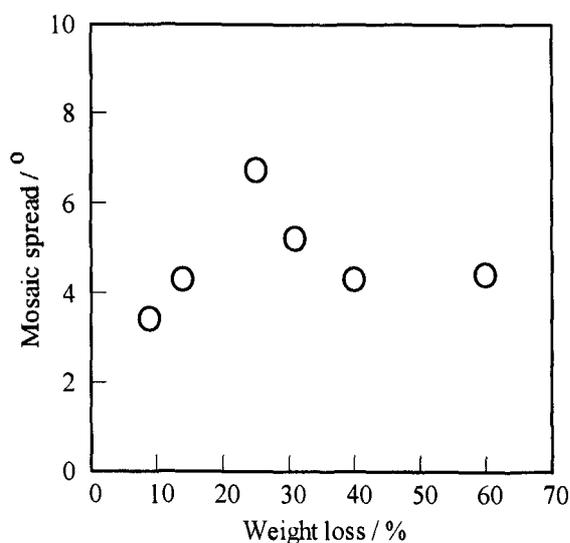


Fig. 5 Mosaic spread of graphitized films from various precursors.

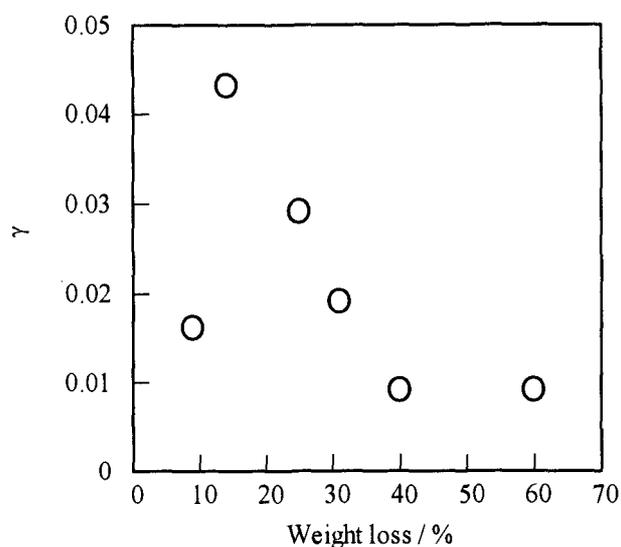


Fig. 6 Average anisotropy ratio of graphitized films from various precursors.

抗の異方性比から評価した。図5と6に示すように [4,5]、その傾向も図3や4とまったく同様であり、ポリイミドフィルムの面内配向がそのまま保持されて黒鉛化フィルムができることが分かった。

【結論】

BPDA/PDA ポリイミドフィルムをポリアミド酸および種々のアルキル基を有するポリアミド酸アルキルエステルから合成した。得られたポリイミドフィルムの面内配向度は、小さいアルキル基の場合、ポリアミド酸からのフィルムに比べ低下するが、アルキル基が大きくなるにつれて面内配向度は高くなっていくことがわかった。これを利用すれば、同じ分子構造のポリイミドフィルムでも、面内配向度や熱膨張係数、さらにはフィルムの弾性率などを自由に制御することが可能であることが明らかになった。

参考文献

- 1) M. Hasegawa, J. Ishii, T. Matano, Y. Shindo, T. Sugimura, T. Miwa, M. Ishida, Y. Okabe and T. Takahashi, *ACS. Symp. Ser.*, **614**, 395 (1995).
- 2) T. Takeichi, Y. Endo, Y. Kaburagi, Y. Hishiyama and M. Inagaki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1613 (1998).
- 3) T. Takeichi, Y. Eguchi, Y. Kaburagi, Y. Hishiyama and M. Inagaki, *Carbon*, in press.
- 4) Y. Eguchi, T. Takeichi, Y. Kaburagi, Y. Hishiyama and M. Inagaki, *Polym. Prepr. Japan*, **46**, 688 (1997).
- 5) M. Hasegawa, T. Matano, Y. Shindo and T. Sugimura, *Macromolecules*, **29**, 7897 (1996).