

PAA/PAEブレンドから得られるBPDA/PDA系 Morphological Compositeの性質と自発的分子配向

*東邦大理 長谷川匡俊、**日立製作所日立研 三輪崇夫・岡部義昭

*〒274-8510 船橋市三山2-2-1、TEL&FAX 0474-72-4960、E-mail mhasegaw@chem.sci.toho-u.ac.jp

**〒319-1292 茨城県日立市大みか町7-1-1 TEL 0294-52-7527 (半導体実装G)

【緒言】 幾つかのポリイミド(PI)系ではポリアミド酸(PAA)フィルムを熱イミド化することによりポリマーセグメントが自発的に面内配向することを以前報告した。(1) 主鎖構造、(2) イミド化条件、(3) 膜厚、(4) 基板/枠の有無、(5) 残存溶媒の種類および量等の因子がイミド化時の面内配向度ジャンプの程度にどのように影響を及ぼすか詳細に調べた結果、主鎖の直線性が最重要因子であり、イミド化時の分子運動性に関係したフィルム製造条件も幾分、面内配向ジャンプ挙動に影響を与えることがわかった。しかしながら、主鎖が直線的であってもバルキーな側鎖の導入により、著しく面内配向度のジャンプが阻害されるケースも見られることから、ポリマー鎖1本の性質だけでなくポリマー鎖間相互作用も影響を及ぼすことがわかってきた[1,2]。このことはラベル化s-BPDA/PDAと非ラベル化s-BPDA/ODAとの相溶性ブレンドにおいてBPDA/PDA固有の自発的配向挙動が屈曲性BPDA/ODAの存在により妨害されるという結果からも支持される[3]。我々はホモBPDA/PDAのイミド化時に見られる自発的配向が一種の協同現象であると考えた。本研究では、イミド化のタイミングが異なるPAAとPAEとのブレンドから得られるBPDA/PDAポリイミド(図1)では成分ポリマー鎖の面内配向度ジャンプ挙動がどのように影響を受けるの様子を調べた。

【実験】 吸収2色性色素diamino-PEDI(図2)を微量共有結合(PEDI/unit=1/450)させたPAAと非ラベル化PAEをDMAc中で機械的に激しく混合(50/50)した後冷凍庫中で1週間放置した。これをガラス板上にキャストし、200℃+250℃+300℃(各1時間)で段階的にして熱イミド化してPIフィルムの面内配向度 f を求めた[1]。PAA, PAE, PAA/PAEキャストフィルムについてDSC測定を行っ

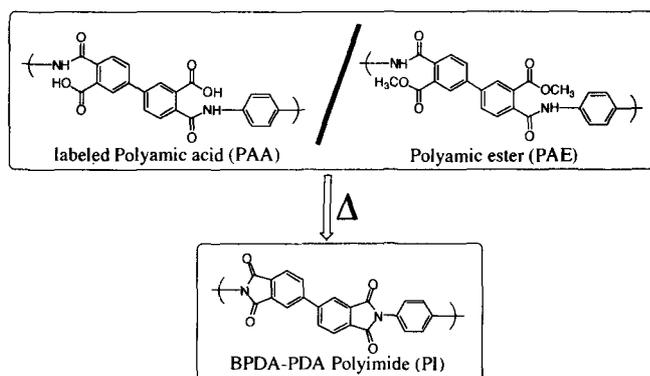


Fig.1 Preparation route of BPDA/PDA morphological composite.

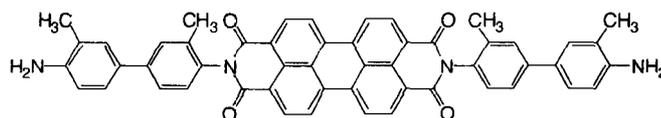


Fig.2 Structure of Dichroic dye.

た。またそれぞれの前駆体から得られたPIフィルムについてTMA、粘弾性測定および赤外吸収スペクトル測定を行った。

【結果と考察】PMDA/ODA系ではPAA/PAEブレンドは相分離であり、イミド化により化学構造上単一成分ではあるが異なるモルフォロジーの相を含む、いわゆる“Morphological Composite”が得られることが報告されているが[4]、これとは異なりBPDA/PDA系ではPAA/PAE (50/50)ブレンドは光学的に均一であった。図3に前駆体キャストフィルムのDSC曲線を示す。PAAは163℃に対してPAEはずっと高温側(208℃)にイミド化に伴う吸熱ピークを示した。イミド化反応は分子内環化反応であり当初PAA/PAE(50/50)はその相溶性にかかわらずダブル吸熱ピークを示すであろうと予想していたが、吸熱ピークは分裂せずPAAとPAEの間(173℃)に単一ピークが見られた。この結果はPAA-PAE鎖間相互作用によるものと考え、PAA/PAEブレンドの相溶性は高いと推定できる。

それぞれの前駆体から得られたPIフィルムのTMA曲線を比較したところ、PAEからのPIは320℃付近で急激な伸び(>10%)を示し、PAAからのPIは330℃あたりでわずか1%程度の伸びしか示さなかった。一方、PAA/PAEからのPIは両者の中間ではなく、PAAからのPIに類似したTMA曲線を示し、密な分子パッキングをとっていることが伺える。

550cm⁻¹付近のStructure-sensitive赤外バンド[5]を比較したところ、PAEからのPIに比べて、PAA/PAEからのPIはPAAからのPIとほぼ同じくより結晶性が高いことがわかった。また100-200℃までの平均線熱膨張係数は、PAAおよびPAEからのPIではそれぞれ11ppm、19ppmであるのに

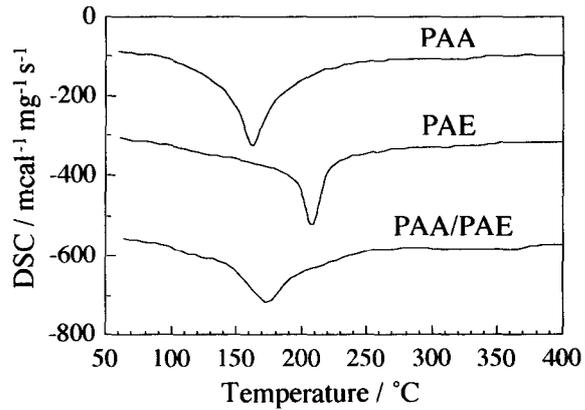


Fig.3 DSC thermograms of precursor cast films.

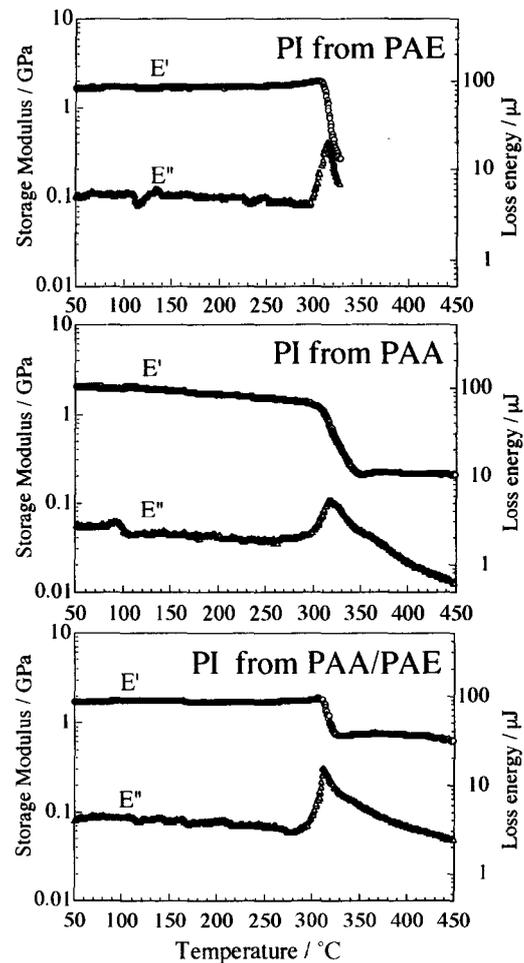


Fig.4 DMTA curves of PI films from PAA, PAE, and PAA/PAE.

対し、PAA/PAEからのPIではその中間の14ppmであった。

図4に動的粘弾性曲線を示す。PAEからのPIは比較的シャープなガラス転移を示し、 T_g で E' 値が急激に減少した。PAAからのPIでは T_g で E' 値の減少幅がより小さかった。これはTMAの結果とも一致し、前者がより低い結晶性を持つというIRの結果とよく対応している。一方、PAA/PAEからのPIでは T_g で E' 値の減少幅がPAAからのPIと比べてより小さかった。両者には結晶性の大きな違いはないことから、この結果はPAA/PAEからのPIの方がアモルファス領域でより密な分子パッキングをとっていることによるのかも知れない。これはPAEがPAAを可塑化して分子運動性を高めた結果であると推定される。このようにPAA/PAEブレンドから得られるPIは、各々の前駆体からのPIの中間の性質とは異なった性質を有することがわかった。これはBPDA/PDAの物性制御の観点から興味深い。

面内配向度の結果を図5に示す。ここではPAAのみをラベル化してある。PAA/PAEからのPI中におけるPAA由来のPI鎖の面内配向度はホモPAAからのPIの場合に比べ特に厚膜のときにより低くなった。これはPAA/PAE中でラベル化PAA鎖がイミド化する時に隣接PAE鎖がイミド化するタイミングが遅れるため、協同的な自発的分子配向がいくぶん妨げられたためと考えられる。恐らくPAA/PAEにおいて各々前駆体のイミド化のタイミングが当初予想したようにもしDSCでダブルピークが出るほどずれていたとすれば、PAA/PAE系における自発的分子配向はもっと顕著に阻害されたであろうと思われる。

【文献】

- [1] M. Hasegawa et al., *Macromolecules*, 29, 7897 (1996).
- [2] 長谷川匡俊 他、ポリイミドの最近の進歩1998, 柿本雅明 編, レイテック, p 62.
- [3] M. Hasegawa et al., *Macromolecules*, 30, 5745 (1997).
- [4] C. Feger et al., in *Advances in Polyimide Science and Technology*, Technomic, Lancaster, 1993, p 141.
- [5] L.Vladimirov, 長谷川匡俊, 横田力男, ネットワークポリマー, 19, 18 (1998).

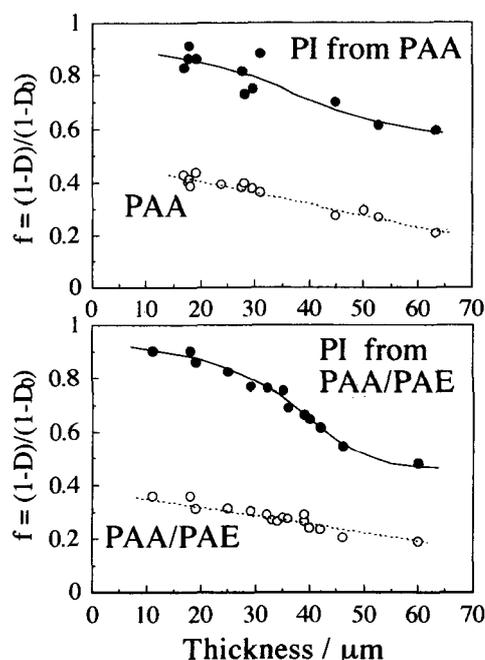


Fig.5 The degrees of in-plane orientation of labeled chains in s-BPDA/PDA films prepared from PAA and PAA/PAE.