

機能性色素を用いたポリイミドのキャラクタリゼーション

東邦大学理学部 長谷川 匡俊

〒274-8510 千葉県船橋市三山2-2-1

TEL & FAX 047-472-4960 E-mail mhasegaw@chem.sci.toho-u.ac.jp

【はじめに】ポリイミド(PI)の物性は一次構造だけでなく高次構造にも大きく左右される場合が多く、物性制御のため様々な方法で高次構造の研究が行われている。本講演ではある機能性色素を用いて得られたポリイミドの自発的分子配向、ブレンドの相溶性、前駆体のアミド交換反応等に関するいくつかの結果について紹介する。

1. 熱イミド化誘起自発的分子配向

図1に示すペリレンテトラカルボキシジイミド(DBu-PEDI)は光-電相互変換、エレクトロルミネッセンス、レーザー用色素等に用いられる機能性分子である。PEDIの分子長軸に平行な吸収遷移モーメントおよび芳香族PIに優る強い可視吸収を利用してPI鎖の分子配向挙動を追跡することができる。ポリアミド酸(PAA)重合の際、痕跡量のDiamino-PEDIをいれることにより主鎖中に導入される。

PIの分子配向特に面内配向度は線熱膨張係数と反比例の関係にあり、基板/PI積層体の設計上、非常に重要なパラメータである。面内配向度 f は複屈折測定により簡便に推定することができるが、化学構造の異なるPI同士を比較する場合やPAAからPIへのイミド化反応過程での配向度変化を追跡する場合は複屈折測定は有効ではない。そこで我々は傾斜偏光吸収測定[1]によりPEDI吸収波長での二色比を測定し、イミド化過程での面内配向度変化を調べた。典型的な例として図2にBPDA/PDA系の結果を示す。膜厚に依存するがPAAの段階でもある程度面内配向していることがわかる。これはPAA溶液を基板に塗工後溶媒蒸発による膜厚方向への体積収縮が原因であろうと思われるが、同様に製膜した屈曲性のPVCでは

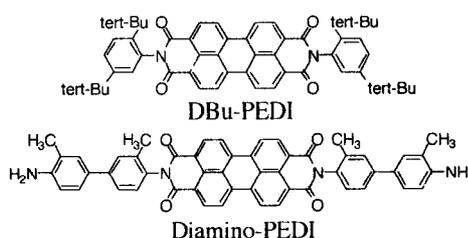


Fig.1 Structures of probes used.

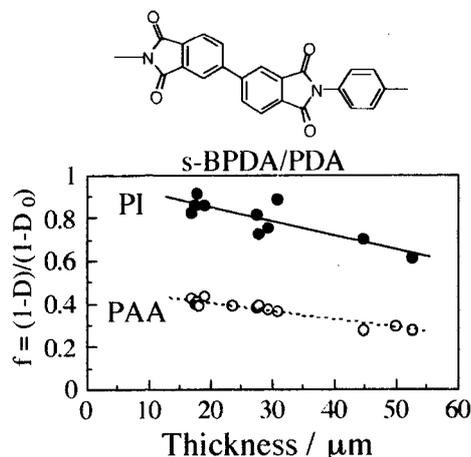


Fig.2 The degree of in-plane orientation of PAA and PI chains for BPDA/PDA cured at 350°C.

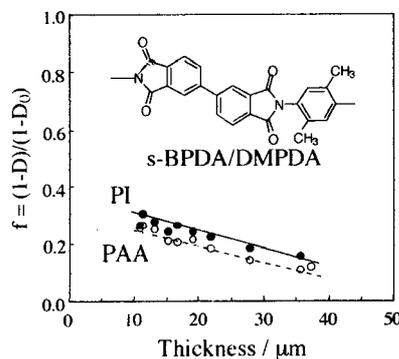


Fig.3 The degree of in-plane orientation of PAA and PI chain for BPDA/DMPDA cured at 350°C.

面内配向度は殆どゼロであった。一方、基板上での熱イミド化後は面内配向度が飛躍的に増加していることがわかる。この現象は基板や枠中でイミド化を行った場合顕著にみられることから、イミド化時の膜収縮が膜厚方向のみで許された結果（見かけの延伸効果）であるとも考えられるが、BPDA/PDA系において膜減り率と面内配向度との相関（比例関係）は全く見られない。またこのPI系では薄膜の場合は基板や枠が無くても顕著なイミド化誘起面内配向が起こることから、自発的配向メカニズムはそれほど単純なものではない。

PAA段階での面内配向度は主鎖構造にあまり依らないが、PIでは主鎖が直線的であるほど高い面内配向度を示す傾向がある。棒状のPMDA/PDAはBPDA/PDAの様に顕著に配向するが、BPDA/ODAやPMDA/ODAはそれほど高配向にはならない。ところが図3に示すように主鎖骨格はBPDA/PDAと同じであるが側鎖としてメチル置換基を有するBPDA/DMPDAではイミド化誘起面内配向が殆ど見られなかった。BPDA/PDAが半結晶性であるのに対してBPDA/DMPDAは如何なる熱処理条件でも完全にアモルファスであり[2]、密度が低く分子パッキングがルーズである[1]。これらの結果より、顕著なイミド化誘起面内配向にとって主鎖骨格の直線性だけでなく分子間相互作用も重要な因子であると推測される。BPDA/PDAとBPDA/ODAの相溶性ブレンドの配向挙動はこの考えを支持する。BPDA/PDAのみを色素でラベル化しておいて、BPDA/ODA添加量を増加していくと、ブレンド中のBPDA/PDA成分の面内配向度が徐々に低下した[3]。これは自発的配向挙動がPI鎖1本の性質（直線性）だけでなく隣接鎖の配向特性（BPDA/ODAの配向緩和傾向）の影響も受けることを意味している。逆にいうとホモBPDA/PDA系ではあるポリマー鎖の隣も同一種が密に接触しており、あるセグメントがイミド化する際に隣接セグメントもイミド化が起こり互いに自発的分子配向を協同的に促進しあう機構が考えられる。

面内配向度はまた製造条件にも幾分いぞんする。膜厚、昇温速度、PAAフィルム中の残存溶媒量等の影響を調べたところ、面内配向度を高めるためにはある最適な分子運動条件が存在することがわかった。例えばBPDA/PDAのPAAキャストフィルム中の残存NMP（可塑剤として働く）量が多すぎても少なすぎてもイミド化後の面内配向度が低下する傾向がある。

図4に段階的昇温（各温度で10分熱処理）に

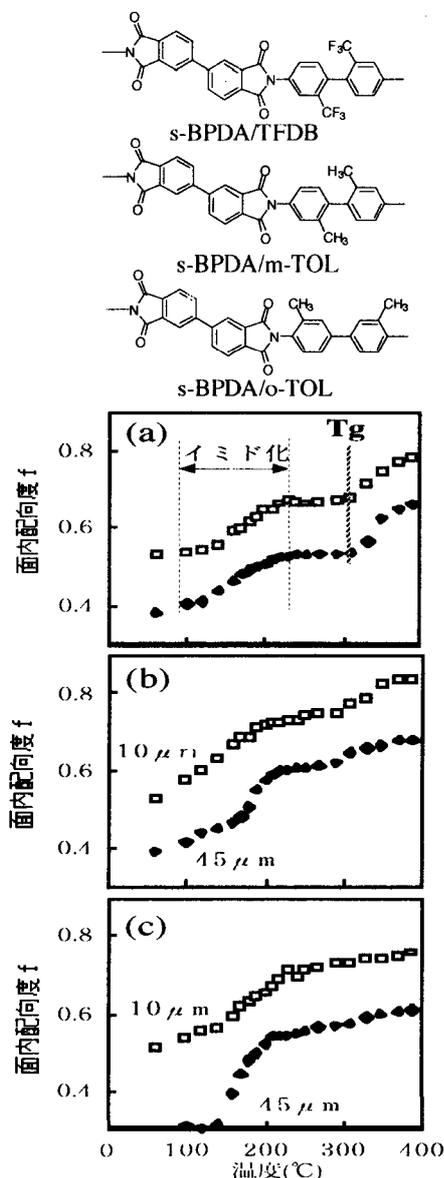


Fig.4 Changes in the *f* value upon step heating of (a) BPDA/TFDB, (b) BPDA/m-TOL, and (c) BPDA/o-TOL.

伴う面内配向度変化を示す。側鎖にメチル置換基を有するBPDA/o-TOLでは熱イミド化反応が最も激しく起こる温度領域（150～200℃）で面内配向度が急激に増加し、その後一定になった。BPDA/PDAでもこれと類似な曲線が得られる。即ち、面内配向度増加のチャンスは分子運動が獲得できるイミド化反応時のみである。一方、主鎖骨格は同じで側鎖に $-CF_3$ 基を有するBPDA/TFDBでも同様にイミド化時に面内配向度のジャンプが見られるが、その T_g 付近の300℃あたりで再び面内配向度のジャンプが起こった。一見、熱力学第二法則に違反するかのようなこの現象は簡単には説明し難いが、液晶様構造が関係しているのではないかと考えている。

2. PEDI蛍光を利用したPIブレンドの相溶性評価

PEDIは特異的な蛍光挙動を示す。全ての全芳香族PAA中で無蛍光性になってしまうが、媒体のイミド化により蛍光を回復する。マトリックス構造を系統的に変化させた結果、PAA主鎖中の芳香族アミド基が蛍光消光の原因であることがわかった[4]。この現象は厚膜のイミド化反応追跡に利用できる可能性がある。また媒体であるPIの電荷移動特性増加に伴い直線的にPEDI蛍光収率が減少する。例えばPEDIはBPDA/PDA中では強い蛍光を示すが、

PMDA/PDAやPMDA/ODA中では殆ど無蛍光性になる。これは多段階電子移動機構でうまく説明できる[4]。この現象を利用すれば剛直ポリイミドブレンドの相溶性評価が可能となる。即ち、BPDA/PDAのみPEDIでラベル化しておき、色素を含まないPMDA/ODAとブレンドする。相溶性が良ければPEDI部位は消光作用のあるPMDA/ODAと接触して蛍光が弱くなる。逆に相溶性が悪ければ、PEDIはホモBPDA/PDA中のように蛍光を発する。このブレンド系ではPAAキャスト時の乾燥温度が高いほど、また成分PAAの分子量が低いほど相溶性がよくなり、これと対応してPEDIの蛍光強度が減少した（図5、図6）。これは T_g シフトを見るため故意的に低い温度でキュアして得られた粘弾性曲線の結果とよく一致している。また粘弾性曲線からはモルフォロジー差を判別できない場合でも蛍光強度は敏感にその差を示した。このような剛直PIブレンドでは通常行うような400℃以上での熱処理により T_g が消失してしまい T_g 基準による相溶性評価が困難になるがPEDI蛍光を用いれば高感度に評価できる[5]。

PMDA/PDAポリイミドフィルム単体で

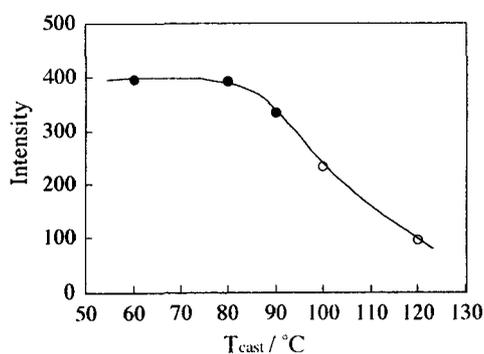


Fig.5 T_{cast} dependence of the PEDI fluorescence intensity for blends (50/50) of PEDI-labeled BPDA/PDA and dye-free PMDA/ODA. Open and closed marks represent optically transparent and opaque films, respectively.

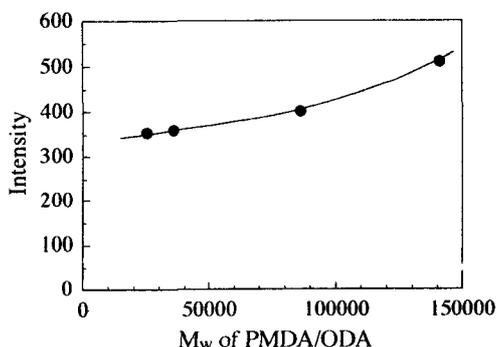
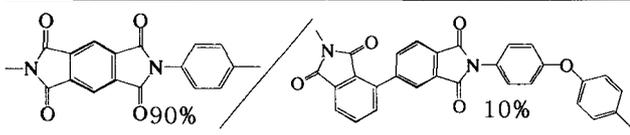
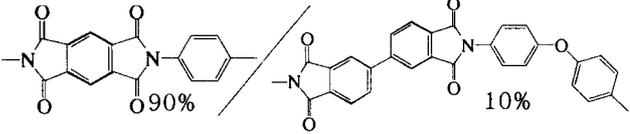


Fig.6 Change in the PEDI fluorescence intensity with varying initial M_w of PMDA/ODA for blends (60/40) of labeled BPDA/PDA and dye-free PMDA/ODA prepared by casting at 60 °C.

Table 1 CTE and the elongation at break of the blend films (90/10).

	CTE/ppm	$\Delta L / \%$
	2.0	6.0 (10.0)
	13 μ m thick	
	7.2	0
	14 μ m thick	

は脆すぎて使用不能であるが、新規非対称ビフェニル型のa-BPDA/ODAをわずか10wt%ブレンドするとPMDA/PDA固有の低熱膨張特性を犠牲にすることなく大幅にタフネスを大幅に改良できることを見出した[6]。結果を表1に示す。対照試料としてa-BPDA/ODAのかわりにs-BPDA/ODAを屈曲成分として用いた場合にはPMDA/PDAの脆さを改良できなかった。この2つのブレンド系の大きな違いは相溶性の違い（剛直/屈曲成分PI間のentanglementの違い）によるものと考え、PEDI蛍光を用いて相溶性を調べた。図7に見られるようにs-BPDA/ODAを用いた系ではa-BPDA/ODAを含む系に比べて全ブレンド組成でより高い蛍光強度を示し、タフネス改良に成功した後者の系の高い相溶性が確かめられた。

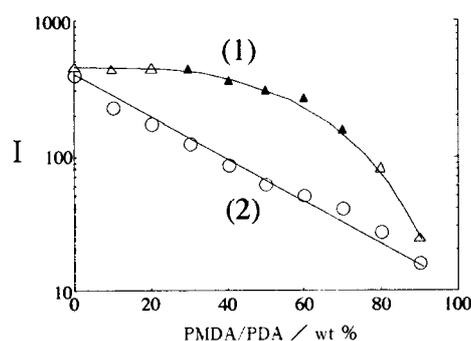


Fig.7 Dependence of the normalized PEDI fluorescence intensity on the PMDA/PDA blend composition: (1) blend of PMDA/PDA with s-BPDA/ODA, (2) blend of PMDA/PDA with a-BPDA/ODA

3. PEDI蛍光を利用したアミド交換反応の研究

ラベル化BPDA/PDAと非ラベル化PMDA/ODAのPAA溶液同士をよく混合して貯蔵しておく、キャストフィルムは貯蔵時間と共に白濁から透明に変化していく。これはアミド交換反応が起こったためと考えられる。これと対応してPIブレンドフィルムのPEDI蛍光強度は減少した（図8）。しかしながら、成分PAA全体が共重合化したのか、一部が交換反応に参加して生成したコポリマーが相溶化剤として働き、ブレンドがよく混ざるようになったのかこの結果からは確定できない。

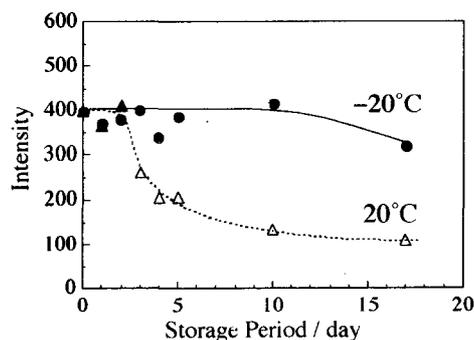


Fig.8 PEDI fluorescence intensity changes of PI/PI blend (50/50) between labeled BPDA/PDA and dye-free PMDA/ODA during storage of the mixed PAA solution at -20°C (●) and 20°C (▲, △). Open and closed marks represent transparent and opaque films, respectively.

末端アミノ基とPEDI核との共役が切断された図9のような色素では分子内電子移動消光により、溶液中で元々無蛍光性である。しかし、アシル化によりPEDI末端アミノ基がアミド基に変化すると消光作用が解除されて蛍光性に変化する。従ってDiamino-PEDIがPAA主鎖中に挿入されると蛍光強度が増加することになる。これを利用して溶液中でのアミド交換反応のモデル実験を行うことができる[7]。溶液中のPAA間アミド交換反応はPAA重合の逆反応により生成した酸無水物およびアミン末端がマイグレートして同様に他で生成した末端基と再結合して共重合化する機構が考えられている。しかし、交換反応の速度および生成コポリマーの組成とその主鎖骨格依存性については未だ明かになっていない。上述のメカニズムによればアミド交換反応は逆反応が起こりやすいほど進むことになる。それを確かめるために各種PAA10wt%溶液に図9のDiamino-PEDIを溶解して20℃で貯蔵し、設定時間ごとにサンプリングして希釈後、蛍光強度測定を行った。重合時にラベル化してあるPAA(BPDA/PDA)では貯蔵温度によらず非常に高い蛍光強度を示し、蛍光強度の貯蔵時間変化は見られなかった。これに対してこのプローブをPAA溶液に溶解分散させた系では貯蔵時間と共に蛍光強度が増加し、貯蔵温度が高い方がその増加速度が大きかった。また対応するポリアミドエステル(PAE)溶液中では蛍光は弱いままで強度の貯蔵時間変化は全く見られなかった。これはPAEでは重合の逆反応が起こらないことに対応している。各種PAA溶液中での蛍光強度増加について擬一次反応速度定数を比較した。当初は重合速度が小さいほど：ODPA/PDA < BPDA/PDA < BTDA/PDA < PMDA/PDA、PEDI挿入反応速度が大きくなると予想していたが、そのような相関はみられず(図9)、アミド交換には平衡定数以外の未知の因子も関係していると思われる。

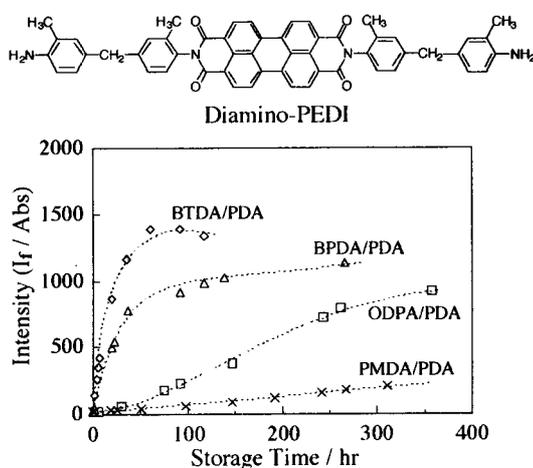


Fig.9 Changes in the normalized PEDI fluorescence intensities of various PAA solutions during storage at 20°C.

【参考文献】

- [1] M. Hasegawa et al., *Macromolecules*, 29, 7897 (1996).
- [2] L. Vladimirov, 長谷川匡俊, 横田力男, ポリイミド最近の進歩1997, p 13.
- [3] M. Hasegawa et al., *Macromolecules*, 30, 5745 (1997).
- [4] M. Hasegawa et al., *J. Polym. Sci.: Part B*, 36, 827 (1998).
- [5] M. Hasegawa et al., *Macromolecules*, in press.
- [6] M. Hasegawa et al., Proceedings of 5th European Technical Symposium on Polyimides & High Performance Functional Polymers, Montpellier, France, May 3-5, 1999, p CII-6.
- [7] M. Hasegawa et al., 第48回高分子年次大会予稿集, 1999, p 728.