

2.3 BTDA (ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物) を用いたポリイミド

鐘淵化学工業(株) 電子材料開発研究所
永野広作・岡田好史

2.3.1 緒言

一般的に、ポリイミドは、酸二無水物成分とジアミン成分との重縮合によって得られる。BTDAは、分子内にベンゾフェノンタイプのカルボニル基を有するため、これを酸二無水物成分として用いたポリイミドは、このカルボニル基の回転により、種々のコンフォメーションをとりうる。従ってそのポリイミドは、一般的に、低弾性、高熱膨張性を示すことが従来より知られている。これに対し、沼田らは、BTDAとp-PDA (パラフェニレンジアミン) からなるポリイミドフィルムが、低熱膨張性を示したと報告している²⁾。

本報告では、このBTDAの特異的な挙動について、広角X線回折分析結果を用いて考察を行なった。

2.3.2 実験及び装置

a) ポリアミック酸の重合

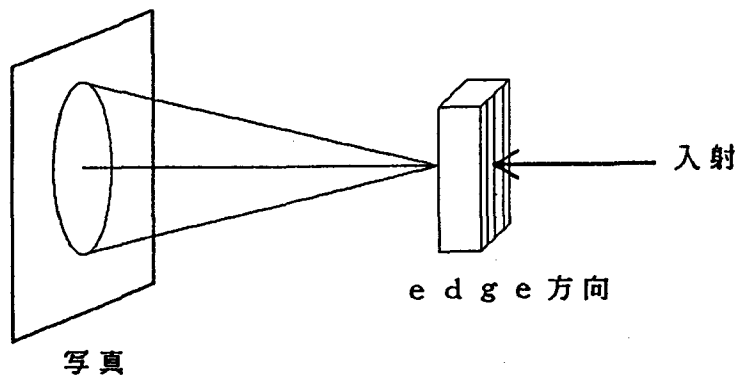
ジアミン1モル当量のDMF (ジメチルホルムアミド) 溶液に、酸二無水物0.95モル当量を粉体で加え、その酸二無水物の0.05モル当量をDMF溶液として加えることにより、所定のポリアミド酸溶液を得た。尚本重合は、窒素気流下、水冷して行なった。

b) フィルム製膜条件

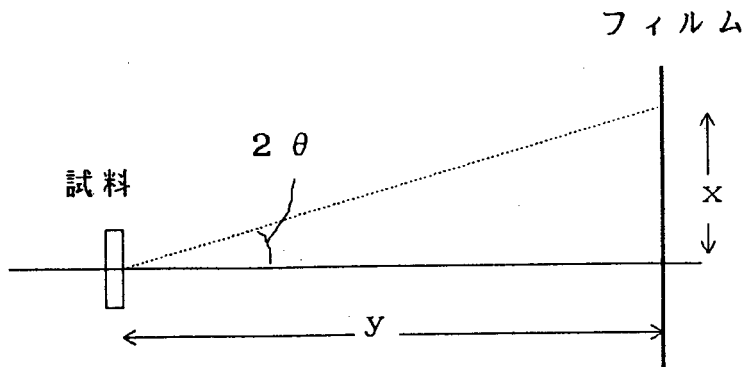
アルミ箔上に、キュア剤を混合したポリアミド酸DMF溶液を塗布し、80℃で5分加熱したあと、アルミ箔から剥し、20×20cmのピン枠に固定し、100℃5分、250℃2分、300℃2分、400℃2分、450℃2分で加熱した。最終厚みが、75μmになるように調整した。

c) X線回折写真

1. 5kVの円筒ラウエカメラをX線源とする島津製作所製ユニバーサルカメラXU-3を使用し、40kV、30mAの条件で、下図のような方向にX線を入射することにより撮影した。試料は、75μmのPIフィルムを2mm幅の短冊に切り、厚みが2mmになるようにしたものを用いた。



X線回折写真より以下のようにして、格子間距離を求めた。



$$x / y = \tan 2 \theta$$

$$\therefore \theta = 0.5 \tan^{-1} (x / y)$$

ブラッグの式より

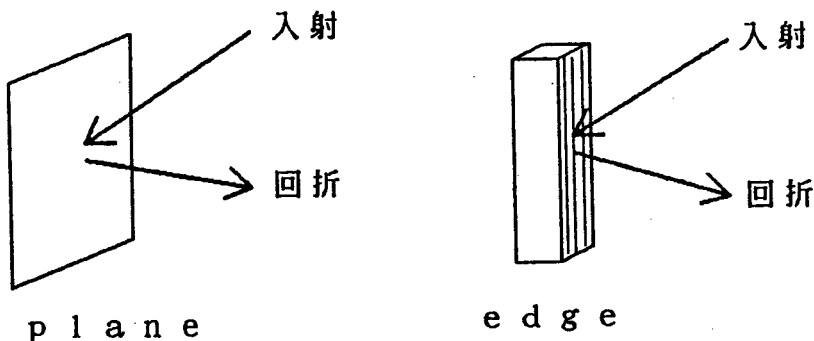
$$\lambda = 2 d \sin \theta \quad (\text{ここで } \lambda = 1.54 \text{ \AA} \text{ Cuの } K\alpha \text{ 線})$$

$$\text{よって } d = \lambda / (2 \sin \theta)$$

$$= 0.77 / \{ \sin \{ 0.5 \tan^{-1} (x / y) \} \}$$

d) X線回折パターン

ゴニオメーターを装着した島津製作所製XD-3Aにて測定した。円筒ラウエカメラを40kV, 30mAの条件で、グラファイトモノクロメーターでCuK α 線を単色化して用いた。plane方向とは、左下図の様に測定したものをさし、edge方向とは、75 μ mのPIフィルムを2mm幅の短冊に切り、厚みが2mmになるようにした試料を右下図の様に測定したものを意味する。



2.3.3 結果および考察

BTDAと直鎖ジアミン (p-PDA) からなるポリイミドフィルムのedge方向のX線回折写真を図1に、BTDAと屈曲性ジアミン (ODA) からなるPIフィルムのedge方向のX線回折写真を図2に、直鎖の酸二無水物であるPMDAと屈曲性ジアミン (ODA) からなるPIフィルムのedge方向のX線回折写真を図3に示す。また図1'は、図1のX線写真の略図である。

図1より、BTDAと直鎖ジアミン (p-PDA) からなるPIフィルムは、配向による規則だった高次構造をとっていることがわかる。図1の子午線上の反射は、繊維周期に由来するものであり3)、最も内側にある反射 (図1') は、17.4 \AA 、内側から2番目の反射は、8.7 \AA に相当し、図4に示したように、分子内のベンゾフェノンタイプのカルボニル基が、伸びきった時の繊維周期の計算値17.4 \AA とその半分の8.7 \AA に相当する。よって、この分子内のベンゾフェノンタイプのカルボニル基が、伸びきり構造をとっていることがわかる。

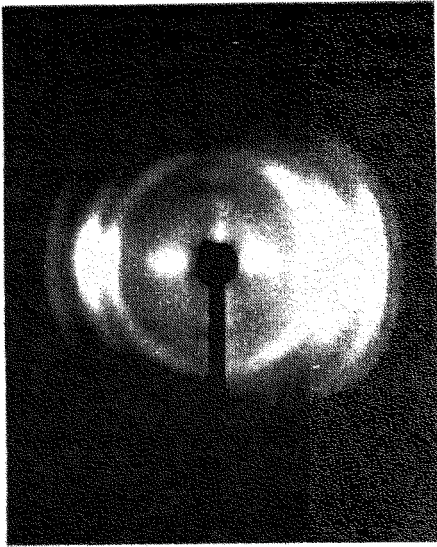


図1 X線回折写真
(BTDA/p-PDA)

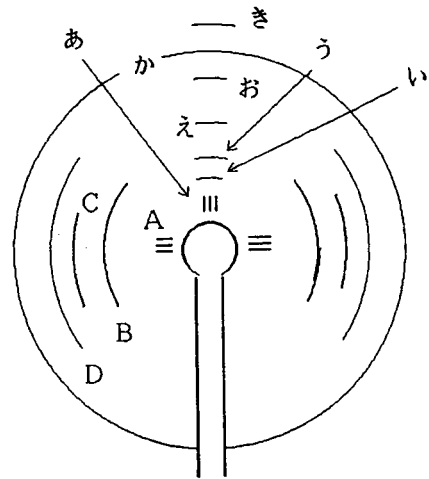


図1' X線回折写真の略図
(BTDA/p-PDA)

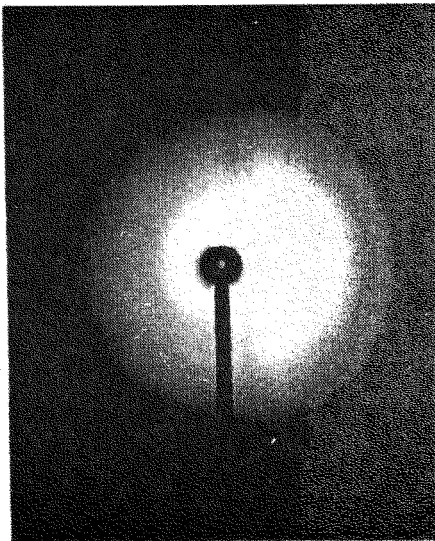


図2 X線回折写真
(BTDA/ODA)

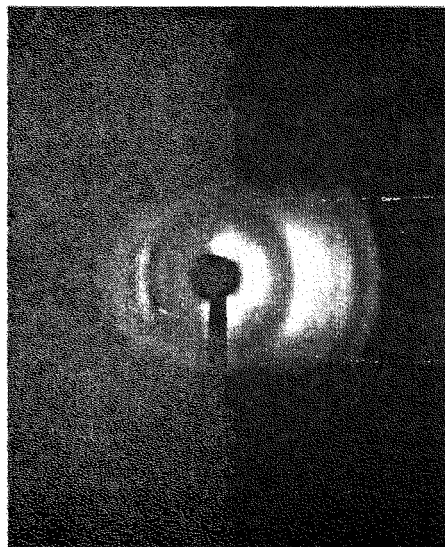


図3 X線回折写真
(PMDA/ODA)

それに対し、図2よりBTDAと屈曲性ジアミン (ODA) からなるPIフィルムX線回折写真は、ぼやけたハローを示すだけで、配向などによる規則だった高次構造をとっていないことがわかる。図5に示すように、ベンゾフェノンタイプのカルボニル基の回転により、配向を阻害されたためであると考えられる。

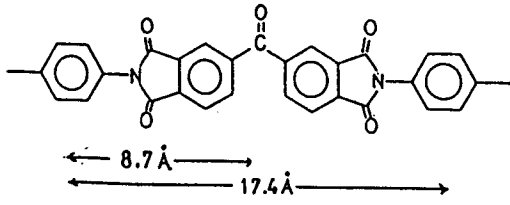


図4 BTDA/p-PDAの分子構造

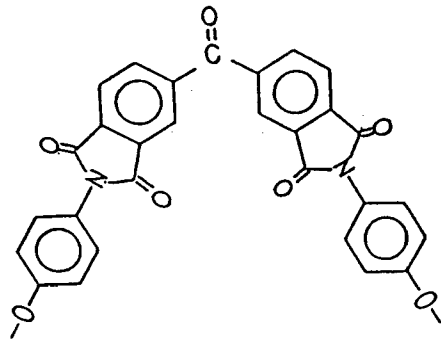


図5 BTDA/ODAの分子構造

BTDAとp-PDAからなるポリイミドフィルムのplane方向のX線回折パターンを図6に、edge方向のX線回折パターンを図7に示した。図6のaの反射は、図1'のBの反射に、図6のbの反射は、図1'のCの反射に相当し、各々 $(1, 0, 0)$ 面と $(0, 1, 0)$ 面の反射に相当する。また、図7の各々のピークは、図1のい〜きの反射に相当し、繊維周期の $1/2$ 、 $1/3$ 、 $1/4$ 、 $1/5$ 、 $1/6$ 、 $1/7$ に相当するものである。これらの情報と文献記載のモデル⁴⁾を参考にし、BTDAとp-PDAからなるPIフィルムの結晶部（ここでは、分子鎖が規則正しく並んだ部分のことをこの様に表現した。）は、図8の様な、格子モデルをとっていると考える。

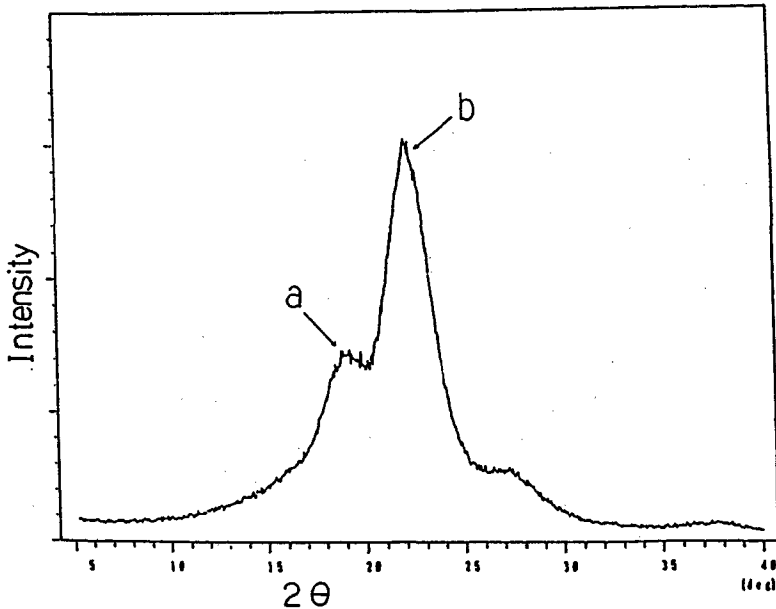


図6 plane方向のX線回折パターン(BTDA/p-PDA)

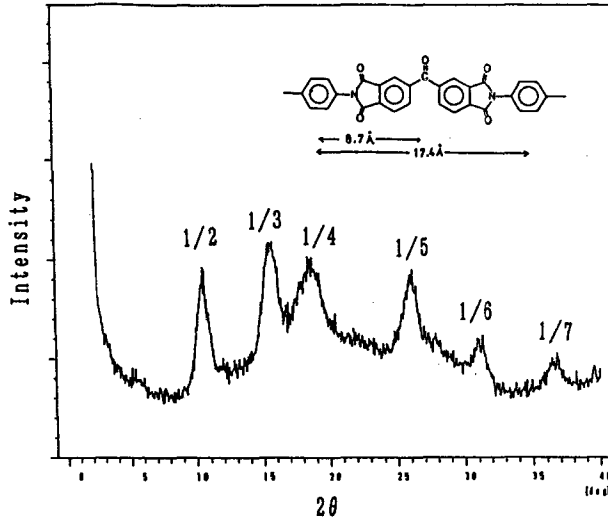


図7 edge方向のX線回折パターン(BTDA/p-PDA)

直鎖の酸二無水物であるPMDAと屈曲性ジアミン(ODA)からなるPIフィルムについて考察する。図3より、BTDA/p-PDAと同様に、配向による規則だった高次構造をとっていることがわかる。図3の子午線上の反射は、繊維周期の半分に相当する 16Å を示している⁹⁾。このPMDA/ODA系とBTDA/p-PDA系を比較すると、BTDA/p-PDA系の方が、子午線上の反射(図1)が強く、よく面配向している。これは、BTDA内のベンゾフェノンタイプのカルボニル基が伸びきり鎖をとったとき、平面性が高く、また分子鎖としての直線性が高いためだと考えられる。

これらのX線回折結果を、カルボニル基の状態についてまとめると表1のようになる。

BTDAは、p-PDA等の直鎖ジアミンとの組合せで、特異的にカルボニル基が伸びきり鎖をとり、面配向を促進し、低熱膨張性を示したものと考えられる⁹⁾。

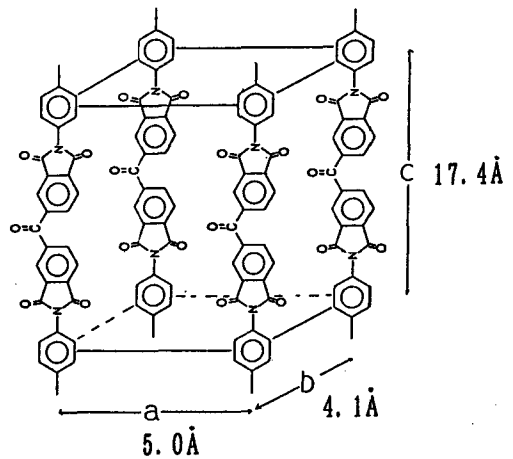


図8 結晶部の格子モデル(BTDA/p-PDA)

表1 構造とX線回折結果およびカルボニル基の状態

分子構造	X線回折	カルボニル基の状態
BTDA : p-PDA	規則性	一元的に伸びきり状態
BTDA : ODA	規則性なし	自由回転
PMDA : ODA	規則性	—

2.3.4 まとめ

一般的に屈曲基とされているBTDAは、p-PDAの様な直鎖ジアミンとの組合せで、特異的に分子主鎖内のベンゾフェノンタイプのカルボニル基が、伸びきり構造をとることがわかった。これより、分子配向が促進され、高弾性、低熱膨張性を発現することがわかった。

参考文献

- 1) 金城徳幸,尾形征次,沼田俊一:熱硬化性樹脂,8(4),22(1987).
- 2) S.Numata,K.Fujisaki,N.Kinjo,Polymer,28,2282(1987).
- 3) 太田隆之,宮下哲,Mitubishi.Chem.Res.Dev.Rev.,2(2),90(1988).
- 4) A.V.SIDOROVICH,YU.G.BAKLAGINAetc.,J.Polym.Sci.,Polym.Symposium,58,359-367(1977).
- 5) L.G.Kazaryan,D.Ya.Tsvankin,Vysokomol. soyed.,A14(5),1199(1972).