

2.4 ポリアミド酸を用いたポリイミド分子ブレンドと共重合体の構造と物性

文部省 宇宙科学研究所

横田 力男

2.4.1 はじめに

芳香族ポリイミドは耐熱、耐環境性に優れた高性能材料として最近では多くの分野で用いられている。しかし、技術の進展に伴いそれらに加えて接着性や低誘電性など異なる特性を付与した、より高度なポリマー材料が要求されるようになり、分子設計など新たな対応が必要とされるに至った。このような要求を充たす方法としてブレンドあるいは共重合化があるが、特にポリイミドでは前駆体のポリアミド酸が有機溶剤によく溶けることからブレンド化が有利なものと考えられる。

一方、芳香族ポリイミドは、イミド環の幾何学的平面性に基づいて分子鎖の面内配向や分子間秩序構造をとりやすく、イミド化条件を制御することにより熱的・力学的性質を向上させられることが知られている^{2,3,4)}。しかしながら異なる剛直な分子鎖が共存するブレンドや共重合体についてはこれらの関係はあまり明かにされておらずその解明が必要となっていた。

そこで本研究では、初めに剛直鎖をもつ共重合およびブレンドについて秩序構造と物性について検討し、次いでピロメリット酸無水物(PMDA)およびパラフェニレンジアミン(PDA)からなる完全棒状ポリイミド(PI(PMDA/PDA))のビフェニル系イミドとのブレンドおよび共重合体について熱イミド化条件と構造発現、力学的性質の関係について報告する⁵⁾。

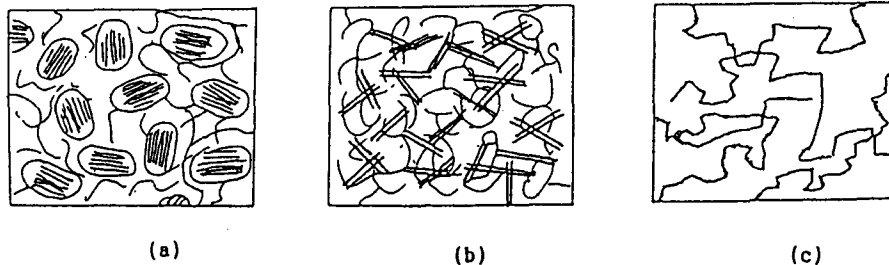


Figure 1. Schematic diagram of polyimide polymer blends and copolymers.
(a) phase-separated molecules, (b) well-dispersed molecules, (c) copolymer.

2.4.2 キャストフィルムにおけるブレンドと共重合体の物性

PAAを用いたポリイミドブレンドは、酸無水物が同一構造の場合には比較的相溶となり易いことが知られている⁶⁾。しかし一般的には、始めは図1aのように、剛直ポリマーは凝集してドメインを形成し相分離構造をとる。その状態は時間の経過につれて均一混合に向い、やがて図1bのような分子状ブレンドに至る。この時、お互いのホモポリマーによるアミド交換が起こっても均一混合に至る⁷⁾。一方、同一組成の共重合体では、ブロックに比べランダムなものほど直結する他成分ユニットに拘束され、特にB成分が屈曲性の高い化学構造のものほど、図1cのように模式化された構造をとるものと推定される。

これらの前提にたつてブレンドと共重合体のキャストフィルムの物理的、力学的特性を検討すると図2のようになると予想される。まずガラス温度(T_g)は、相分離状態のブレンドでは2つのT_gを持つが分子状ブレンドに至ると共重合体と同一の値となる。これに対応する密度は、分子レベルの混合に始めからある共重合体のほうが低く、ブレンドではこの値を越えて低下することは予想できない。一方フィルム

の線膨張率(α)やTg以上の高温域での伸び(ϵ)は剛直分子の面内配向度と関係するため、フレキシブルな構造単位が剛直分子とシリーズに共有結合した共重合フィルムでは大きくなると推測される⁹⁾。一方、引っ張りの弾性率は、線膨張率の値と反比例するとされる⁹⁾。従ってフィルム面に対する面内配向度が大きいブレンドの弾性率は、共重合フィルムにおける値より大きくなる恐れ、特に延伸配向フィルムではこの差が顕著になると予想される。

Figure 2. Thermal and Mechanical Properties of the Films on Polyimide Blends and Copolymers

	Polyimide Blend		Copolymer
Tg	Tg_B	\cong	Tg_C
Density	ρ_B	\geq	ρ_C
T.E.C below Tg	α_B	\leq	α_C
Elongation above Tg	ϵ_B	$<$	ϵ_C
Modulus(without drawing)	E_B	\geq	E_C
Modulus (with drawing)	E_B	\geq	E_C

2.4.3 試料、製膜およびイミド化方法

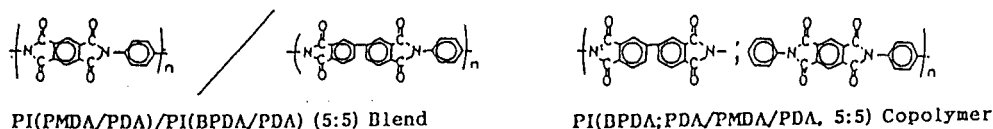


Figure 3. Chemical structures and symbols of polyimide blends and the corresponding copolymers.

Figure 4. Film Preparation and Thermal Imidization Conditions.

Film preparation: PAA solution (10wt%) were cast on to glass plate
at 50°C in the air flow
of a clean room bench.

After removal, the films were imidized thermally.

Thermal Imidization Condition:

Step: 150°C, 1h-200°C, 1h-250°C, 2h-330°C, 2h-400°C, 1h-450°C, 1min
in vacuum

Rapid: 400°C, 1h or 450°C, 1min-400°C, 1h in vacuum

図3にここで用いたポリイミドの化学構造と組成比および略号を示す。これらの試料は何れも前駆体ポリアミド酸の10%DMAc溶液として宇部興産より提供された。

PAAフィルムの製膜方法および熱イミド化条件は分子鎖の配向・モルフォロジーに大きく影響する。従ってここでは、これらの条件は図4のように可能な限り一定とした。まず第一にPAAフィルムの製膜はガラス板を用い、50°Cで行なった。一方、PAAフィルムの熱イミド化に際しては、初期イミド化温度が高いほど長周期の分子間秩序構造が増加し、力学的高性能フィルムをとることが知られている²⁾。

このためここでも比較的低温から段階的に高い温度とするStep法、といきなり高温に曝すRapid法の2通りを用い何れも真空中で行った。

Table 1.

Physical and Mechanical Properties of Polymer Systems Studied.

Polyimide: PI(PMDA/PDA)				
Imidization Condn.	Step	Step50	Rapid50	
Tensile Modulus, GPa	7.1	8.6	9.9	
Density, g/cm ³	1.5246	1.5266	1.54	

Polyimide: PI(BPDA/PDA)					
Imidization Condn.	Step	Rapid330	400	450	500
Tensile Modulus, GPa	6.3	6.9	8.5	8.2	7.7
Density, g/cm ³	1.4568	1.4676	1.4777		

Table 2

Tensile Mechanical Properties of Copolymers.

Conditions	Tensile Modulus	Strength	Elongation
	GPa	GPa	%
Step	6.9	0.3	31.3
Rapid	4.3	0.1	7.0

2.4.4 結果と考察

はじめに完全棒状ポリイミド、PI(PMDA/PDA)と剛直で直線性の高いPI(BPDA/PDA)のホモポリマーについて調べた結果を表1に、それら酸無水物を当量比で用いた交互的共重合体、PI(BPDA;PDA/PMDA/PDA)の結果を表2に示す。まず表1の2つのホモポリマーでは、低温からの段階的熱イミド化によるStep試料の弾性率は両者とも、高温、急速イミド化したRapid試料に比べて小さいことを示している。これに対応する密度も弾性率の小さいStep試料の方が、両方とも小さい結果となり、初期イミド化温度が高いほど剛直性分子鎖は秩序構造をとり易く、既に報告されたような充填度の高い構造を形成することが分かる。

これに対してそれらの剛直性ポリイミド、当量比から成る表2の交互的共重合体フィルムでは、Step試料の弾性率が6.9GPaであるのに対し、Rapid試料では4.3GPaと30%も低い値となり、表1のホモポリマーとは正反対の熱イミド化効果となっている。更に、この試料の破断伸びは、弾性率の高い即ち

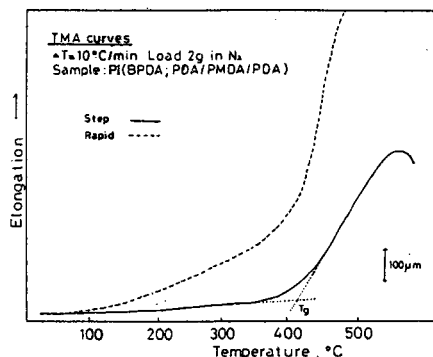


Figure 5 TMA curves of copolyimide, PI(BPDA;PDA/PMDA/PDA 5:5) obtained by step and rapid imidization, respectively.

ち"硬い" Step 試料の方がRapid試料に比べ大きく、Stepイミド化により伸び易くて強いフィルムとなることが示される。図5は、それぞれのPIフィルムの伸びの温度変化(TMA)をみたものであるが、弾性率の高いStep条件からの試料の線膨張率はTg以下で極めて小さく高い寸法安定性を示している。一方、Rapid試料の伸びの温度依存性は大きく、弾性率の低いもの程線膨張率が大きいとの一般論によく合っている。図6は、この試料の弾性率の値を熱イミド化温度との関係から調べたものである。ここで横軸の温度はStepイミド化の初期温度を表している。即ちこの共重合PAAフィルムの熱イミド化では、185°Cより高い温度からStepイミド化を始めるとPIフィルムの弾性率はやや低い値となり、初期熱イミド化温度が高くなる程低下し、やがてRapid熱イミド化と同じ低い値に落ち着く。図7は、図6に対応する各試料の密度を密度勾配管を用いて調べたものである。この図の温度変化は、Stepイミド化の初期温度の低い標準的試料ほど密度が低く、イミド化温度が200°Cを越えると次第に高くなりRapid試料で最も高い密度

をもつことを表している。これらの結果をまとめると、フィルムの引っ張りの弾性率と線膨張率の関係は、弾性率の高いものほど小さくこれまで報告された一般的傾向によく合う。しかし分子鎖の充填度を反映する密度は、弾性率の最も高い、すなわち高い秩序を有つとおもわれる Step1 の試料が $d=1.4674$ で最も低く、反対に最も弾性率の小さい分子鎖が密に充填されていないと予想される Rapid 試料で $d=1.4815$ と最も高い値となり、この共重合体を構成する表1のホモポリマーに於ける結果とは全く相反したものとなっている。

高分子のマクロな弾性率は結晶の存在や分子鎖の配向、パッキングの度合など化学構造以外の要因により大きく変化する。中でも結晶の存在は、分子鎖の充填度を上げて密度を増加させ、自らは大変形に対抗する物理的架橋点として働く。このため、密度の大きい試料の弾性率は、密度の小さい試料に比べ大きくなるのが普通である。

図8は、これらのフィルムの広角 x 線回折写真である。まず図8cに示すようにPAAフィルムを冷間延伸し、Step熱イミド化した試料のWAXDパターンは、写真面上下、子午線方向の、フィルムの延伸と並行方向には、 0.62nm のPMDA/PDAの繰り返し単位に基づくとおもわれる繊維周期がみられ、赤道方向には、 0.48nm の分子間d-スペーシングが観測される。一方、図8cの情報に基づいて未延伸試料のWAXD写真を見ると、弾性率の高いStepイミド化試料には 0.62nm の繰り返し単位に対応するWAXDパターンがはっきり確認されている。これに対し、図8bのRapid試料では、この回折リングはほぼ消え、分子間の 0.48nm の強度が増している。更に何れの写真からもBPDA/PDAに帰属する回折リングが見られないことが注目される。

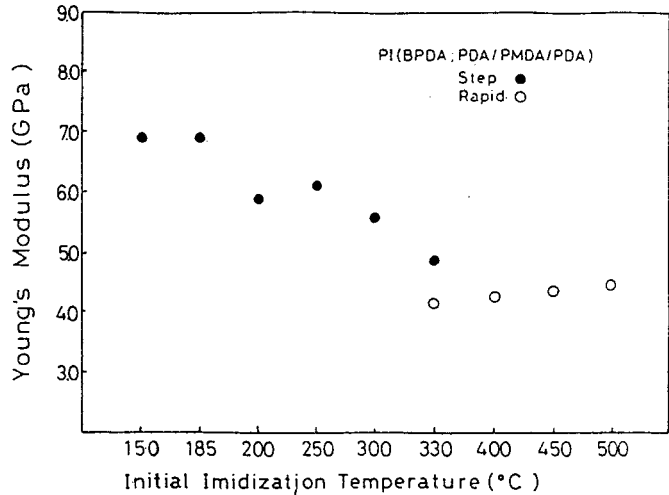


Figure 6. Tensile modulus of the copolyimides vs the initial imidization temperatures.

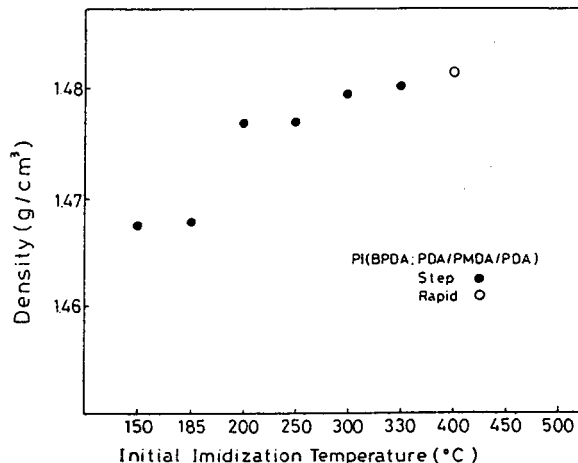
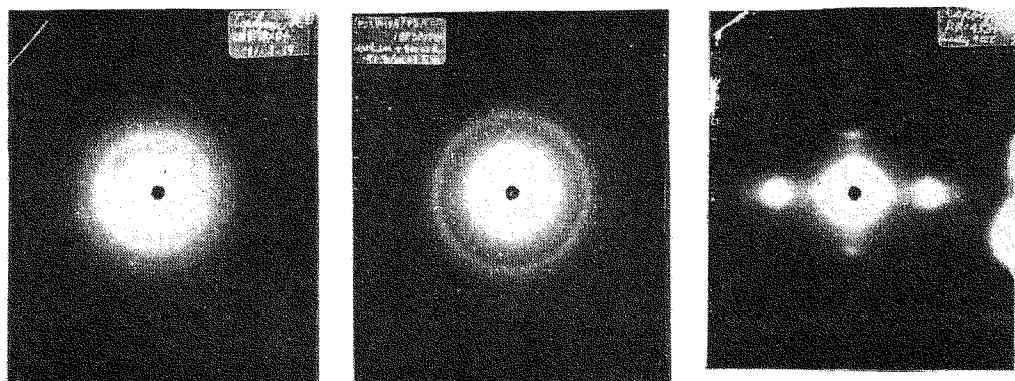


Figure 7. Changes of the density for the copolyimides vs the initial imidization temperatures.



(a) step imidization (b) rapid imidization (c) with cold drawing
Figure 8. Copolyimide PI(BPDA:PDA/PMDA/PDA)

以上の結果をまとめると、剛直鎖からなるポリアミド共重合体の熱イミド化による秩序構造の形成は、初期イミド化温度が十分高いRapid条件では分子間充填度の高い高密度のフィルムを与えるが、フィルム面に沿った分子鎖の配向度は減少し弾性率の小さい線膨張率の大きいフィルムとなる。一方、185°C以下の低温からStepイミド化したフィルムの充填度はRapidからのものにくらべ小さいが、フィルム面に平行方向にはPMDA/PDAユニットが面内配向した秩序構造を発現しているものと推定される。

一般に芳香族ポリアミドの前駆体PAAフィルムは溶媒を含み、ガラス温度は構造の如何を問わず160-185°Cにある⁹⁾。従って上に述べたように、低温Stepイミド化試料の分子鎖は面内配向性が高く、200°Cを越えた熱イミド化温度では次第にその度合を低下させるという結果には、PAAフィルムのガラス温度が大きく関与していることが推定される。即ち、PAAフィルムのキャスト段階からすでに形成されたとと思われる分子鎖の配向が、PAAのT_g以下の低温からStepイミド化すると緩和されることがなく保存され、PMDA/PDAユニットの面内配向を発現する。一方Rapidイミド化試料では、初期イミド化がPAAフィルムのT_gの十分高温から行われるため、PAA分子鎖の配向緩和が起こり、充填度は高いが面内配向性の減少したPIフィルムを与えるものと見なされる⁹⁾。表1で述べたように、共重合体を構成するそれぞれのホモポリマーの熱イミド化挙動は、高温、急速なほど剛直鎖の再配列、秩序化が促進され分子鎖充填度の高い高弾性率フィルムお与えるのに対し、その共重合体では全く反対に、PAAフィルム製膜時のモルフォロジーをイミド化後も保持することがポイントとなる。この理由として、共重合体中に共存する異種構造、ここではPMDA/PDAに対してのBPDA/PDAユニットが一方の秩序化を抑制する因子として振舞う可能性として考えられる。

このように主鎖が剛直な棒状ポリアミドの共重合体では、ホモポリマーと異なり、高次構造発現は共存する異種ユニットに拘束され、低温熱イミド化が有利となる。それでは、同様な化学構造からなるブレンドの場合には、熱イミド化の挙動はどのようになるのであろうか。図11はここで用いた共重合体に対応する2種類、のホモポリアミド酸溶液を用いたブレンドPI(PMDA/PDA)/PI(BPDA/PDA),(1:1)の弾性率の変

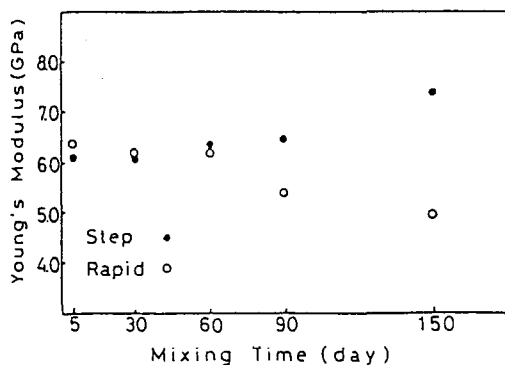


Figure 11. Tensile modulus of the blends, PI(PMDA/PDA)/PI(BPDA/PDA) vs the initial imidization temperature.

化である。熱イミド化条件とブレンドの混合時間との関係から見たものである。ポリアミド酸を混合後、低温保存されたブレンド溶液は、始めは不透明非相溶であるが60日後では完全にな透明となり、PAA フィルムも均質なものとなる。図12はそれらのフィルムの密度測定の結果である。保持時間が150日を経過したブレンドフィルム、F5の密度はStep試料で1.465、Rapid試料で1.480を与え、何れも図7の共重合体フィルムの値とほぼ等しいことが示される。図9はRapidイミド化試料のTMA変化を

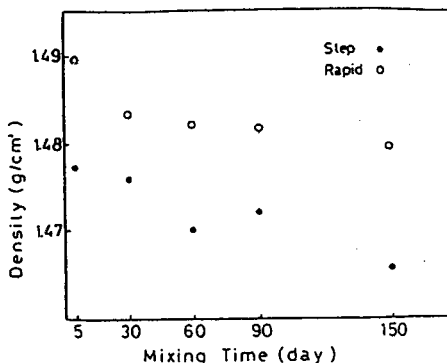


Figure 12. Changes of the density for the blends, PI(PMDA/PDA)/PI(BPDA/PDA) vs the initial imidization temperature.

表すが、2種類のコホポリマーがドメインを形成した相分離状態のフィルム、F1で最も小さくブレンドの混合時間とともに大きくなり、分子状ブレンドを達成したF5フィルムの線膨張率は最大となることが示されている。図10はF5フィルムのStepおよびRapid試料のTMAの結果である。これらの変化は、図5の共重合フィルムの結果とよく対応することから、密度の値を含めてブレンドが完全相溶に達していることを示している。いかえればこの結果からブレンドは互いのアミド交換により共重合体化に進んだとも見なされる^{9,10}。しかし熱特性からみるとこのフィルムのTgの高温側の伸びはStep, Rapid試料とも、図5の共重合体に比較してはるかに小さく、完全棒状PIによる熱伸長の抑制が効いた図1で述べたブレンドに特徴的挙動を表したものとなっている。

これらの結果を図11の弾性率の変化と対応させてみると、PAAブレンドフィルム中にそれぞれのホモポリマーのドメインが存在し、ホモポリマー固有の特性が発現し易い混合状態、F1の熱イミド化では、Rapidイミド化試料の方がStepのものより弾性率がやや大きく、F2, F3, F4と均一混合に向かうにつれて、すなわち隣接分子の相互作用が効果的となるにつれ、従来のホモポリマーにおける挙動と対称の結果を示すことからして、これまで述べた、”共重合体の熱イミド化による秩序構造発現は分子レベルで隣接する異種イミドユニットにより支配される”との推測を支持するものとなっている。

いまイミド環はビフェニルジイミドで2種のアミンを用いた共重合体およびブレンドにおける結果は、一方が屈曲性の高い構造をもつ場合には、ホモポリマーと同様にRapidの方が高密度、高弾性率と

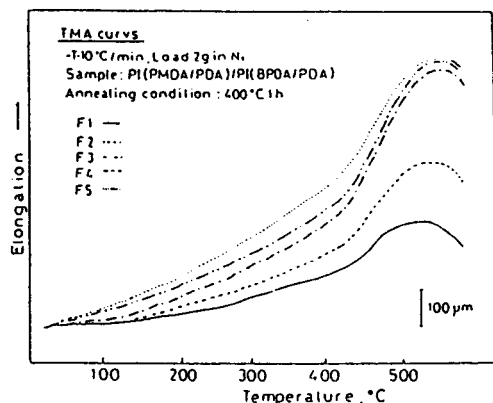


Fig.9 TMA curves for blend PIs obtained by rapid imidization: F1(4d), F2(30d), F3(60d), F4(90d), F5(150d)

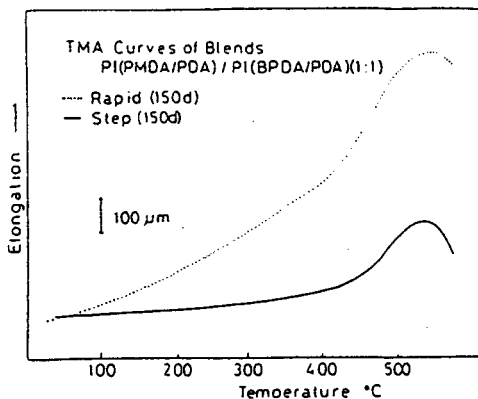


Figure 10. TMA curves for blend PIs

なることを示していることから、分子ブレンドおよび共重合フィルムの熱イミド化における面内配向挙動が異種構造、中でも分子間相互作用の強い異種イミドに基づくとの推測を裏づける。

このように剛直なポリイミド混合系のイミド化過程における分子鎖配向、高性能化には、単一の高分子とは異なる配向挙動がみられる。しかしながら予備的なデータは、これら高次構造発現に試料の膜厚が大きく関与することも示唆しており、芳香族ポリイミドの化学構造と高次構造発現との総合的理解には、これまで以上の実験が必要とされる。

参考文献

- 1) 横田力男、三田 達；分子複合材料、先端高分子材料シリーズ、4、高性能分子複合材料、高分子学会編、丸善、(1990)
- 2) S.Isoda, H.Shimada, M.Kochi, H.Kambe; J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., vol.19, (1984) p1293
- 3) M.Kochi, I.Mita, T.Horigome, R.Yokota; Proc. of 2nd Int. Conf. on Polyimides, (1985) N.Y. p454
- 4) T.P.Russell, H.Gugger, J.D.Swalen; J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., vol. 21(1983) p1745
- 5) 横田力男、吉田敦恵、堀江一之、古知政勝； 高分子討論会要旨集、vol.41, No.9 (1992) p3267
- 6) M.Hasegawa, I.Mita, M.Kochi, R.Yokota; Polymer, vol.32, No.17 (1991) p3225
- 7) S.Numata, K.Fujisaki, D.Makino, N.Kinjo; Proc. of 2nd. Int. Conf. on Polyimides (1985) p492
- 8) 横田力男；第20回高分子の構造と物性コロキウム要旨集、(1990) p17、高分子学会
- 9) M.Lee, D.Yoon, W.Volksen; J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., vol.29, (1991) p1203
- 10) J.A.Kreuz, D.L.Goff; Mat. Res. Soc. Symp. Proc. vol.227, (1991) p11