

棒状芳香族ポリイミドの骨格構造と結晶弾性率

神戸大工 中前勝彦, 西野 孝, ° 三木規彦, 満岡由明
日立化成 茨城研 齊藤高之, 菊地 宣

■ 緒言

近年、高分子材料の高性能化が強く求められている中、これに応える形で多様な性能を有する高性能ポリマーが開発されている。ポリマーの新規開発および改良に際して、その力学物性を把握することは実用上の応用範囲を見極める点から非常に重要になってくる。われわれはこれまでに、試料物性に影響を及ぼす結晶領域の物性として結晶弾性率を取り上げ、X線回折法を用いてさまざまなポリマーについてその分子鎖軸方向の結晶弾性率(E_c)及び分子鎖軸に対し直角方向の結晶弾性率(E_t)の測定を行ってきた。その結果得られた E_c 値はその骨格構造および変形機構に依存し、 E_t 値はその分子鎖凝集エネルギーおよびその異方性を反映した値となることを明かにしてきた¹⁾。

高性能ポリマーの中でも最高級の耐熱性を示すポリイミドはテトラカルボン酸二無水物とジアミンの組み合わせを換えることにより、特性を変化させることができ、多様な新規ポリイミドの開発が進められている。われわれはその骨格構造に着目し、様々なポリイミドについてその結晶弾性率を測定しその評価を行ってきた²⁻⁴⁾。ポリイミド酸を経由して作製される、図1に示した化学構造を持つ低熱膨張性の棒状ポリイミドについては、熱膨張率がシリコン基盤のそれに近く、IC基板の絶縁層として優れた性能を示す⁵⁾。また、Biphenyl typeについては、例えば環化条件に依存して、様々な物性変化が観察されることが報告されている⁶⁾。

本研究では環化条件異にして作製した、棒状の骨格構造を持つ芳香族ポリイミドについて、その分子鎖軸方向の結晶弾性率(E_c)を測定し、分子鎖骨格構造との対応関係および環化条件の微細構造に及ぼす影響について検討を行った。

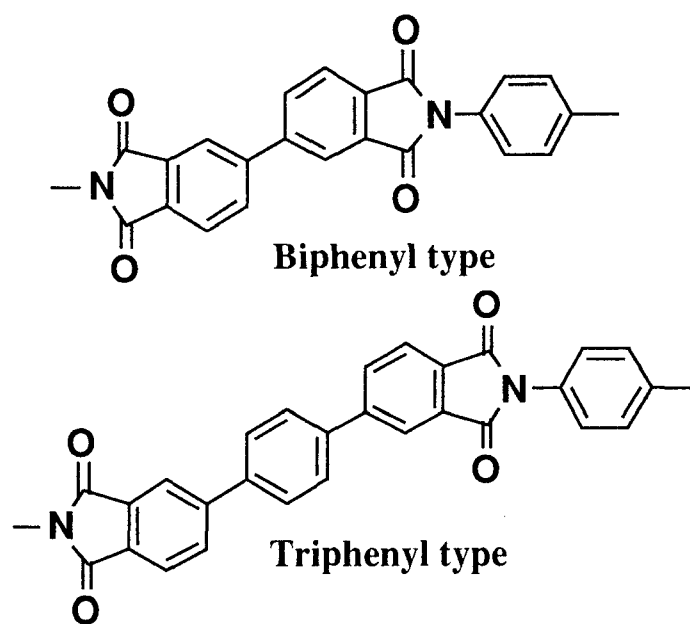


Fig.1 Molecular structures of rod-like aromatic polyimides.

■実験方法

テトラカルボン酸二無水物成分としてはBiphenylthalic Dianhydride(BPDA)と

-Terphenyl Dianhydride(TPDA)を用い、ジアミン成分としては

-Phenylene Diamine(PPD)を用いることにより前駆体であるポリアミド酸BPDA-PPD, TPDA-PPDのN-Methyl Pyrrolidone溶液を得た。こうして得たポリマー溶液を減圧下60℃でキャストすることにより作製したポリマーフィルムを,Dimethyl Acetamide / Ethylene Glycol = 2:8,34:66の混合液に各々2分,5分浸漬することにより膨潤を行った後,約2~5倍に延伸を行った。その後,脱溶媒を施したフィルムを,400℃まで10段階で熱処理を施したものをStepwise試料, 2段階で熱処理を施したものを2Steps試料とした。イミド化の確認はFT-IR,TG-DTA等により行った。Biphenyl typeについてStepwise試料,2Steps試料の密度及び試料の弾性

率を比較すると,環化条件を変化させることによりその密度(1.473g/cm³→1.483g/cm³)及び試料の弾性率(10~12GPa→15~20GPa)は変化している。本実験においては,従来と同様,定荷重法にてディフラクトメーター法を用い,試料に応力(σ)を与えたとき

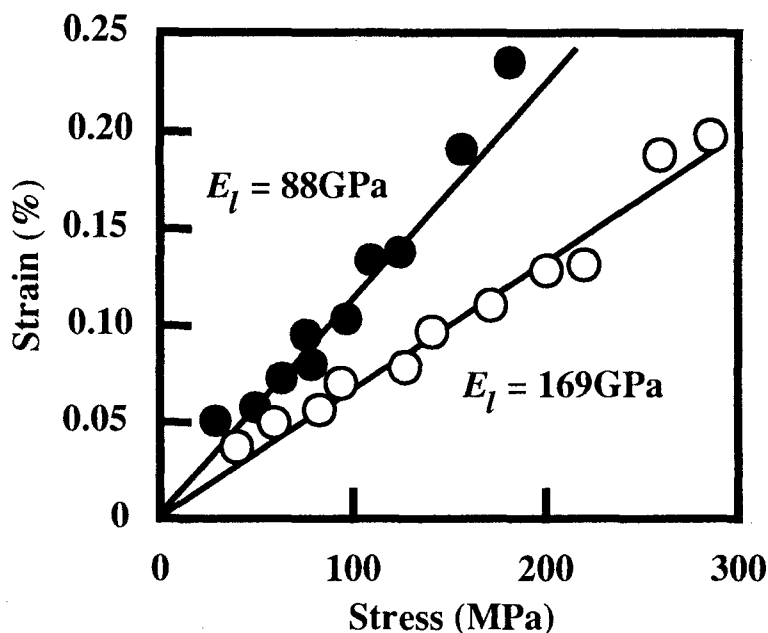


Fig.3 Stress-strain curves of polyimide Biphenyl type(Stepwise).

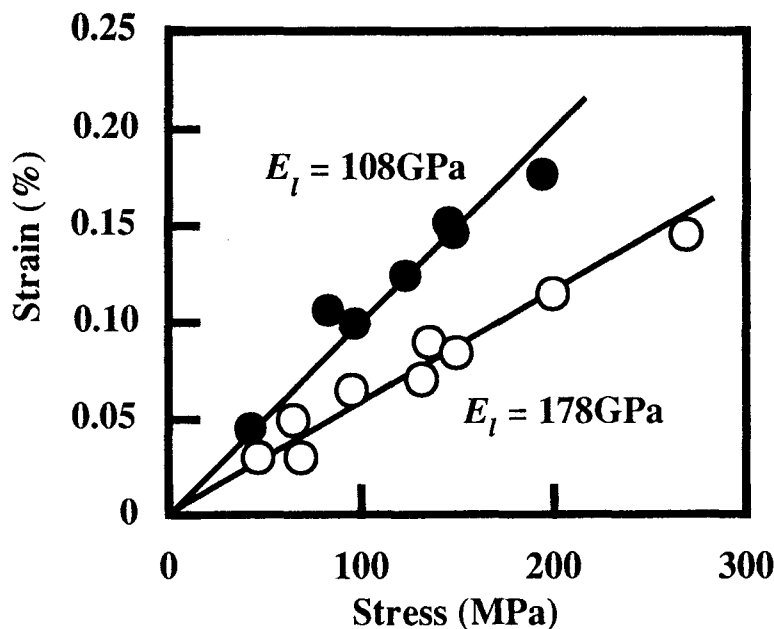


Fig.4 Stress-strain curves of polyimide Biphenyl type(2Steps).

の、各子午線反射のピーク位置の移動よりえた結晶格子の歪み(ϵ)から、次式にて分子鎖軸方向の結晶弾性率(E_c)を算出した。

$$E = \sigma / \epsilon$$

■実験結果

図2,3にはポリイミドBiphenyl typeのStepwise試料および2Steps試料の各子午線反射を用いて測定を行った結晶格子の応力-ひずみ曲線を併せて示した。図より各測定点は各々原点を通る一本の直線で表わすことができ、また結晶格子のひずみは可逆的であった。しかしながら直線の勾配より得られる E_c 値はそれぞれ異なり、図中に示した様な各値となった。これら E_c 値の差は本実験の誤差範囲を越えている。このように格子面、また試料作製条件に依存して E_c 値が異なるという現象は、ナイロン6 α 型等で梶らにより既に報告されている⁷⁾。ナイロン6 α 型では応力の増大に伴いラウエ関数が変化し、これに基づくピーク位置の移動が真のひずみに加算されるため、面次数の増大に伴い E_c 値が単調に増加する傾向が見られた。図4にはBiphenyl-typeのStepwise試料の各子午線反射より得られた面次数と繊維周期の関係を示した。また各面より得られた E_c 値についても図中に併せて示した。 E_c 値だけでなく各子午線反射より得られる繊維周期も共に系統的な変化を示さず、面次数に対応しなかった。従って格子面に依存して、またイミ

ド化条件によって E_c 値が異なる原因が、ラウエ関数の変化と見ることは困難である。一方、長い繊維周期を示す反射から得られる E_c 値は高くなる傾向が観察された。そこで次にポリイミドBiphenyl typeのStepwise試

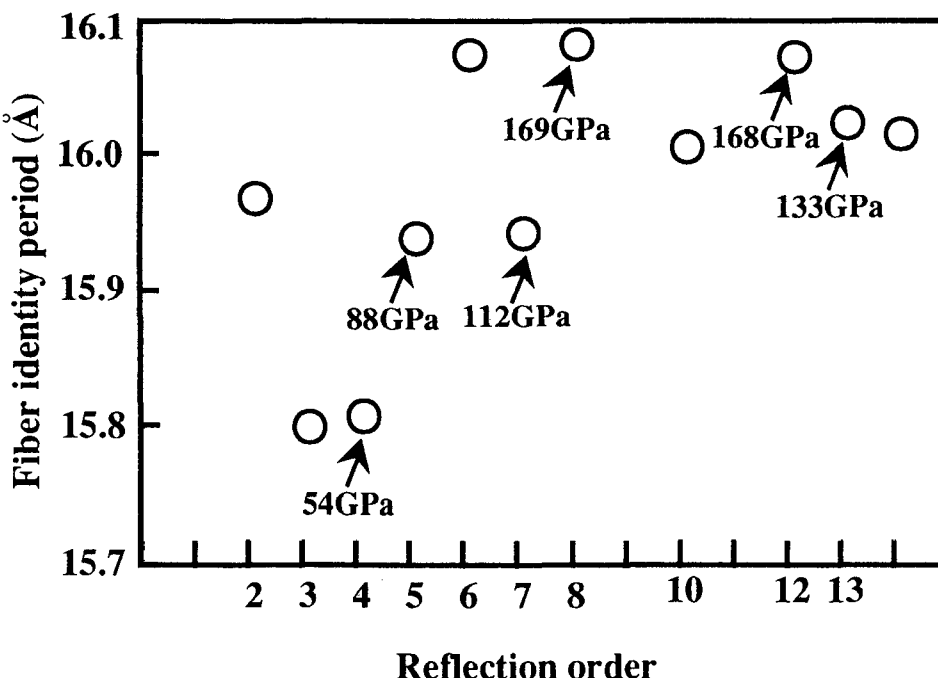


Fig.4 Relationship between the fiber identity period and the reflection order of polyimide Biphenyl type(Stepwise).

料より得られた E_f 値(○)と2Steps試料から得られた E_f 値(●)の繊維周期との関係を図5に示した。繊維周期の増大に伴い E_f 値は単調に増加している。同様の傾向がTriphenyl typeのStepwise試料についてもみられた。以上の結果から、高い E_f 値を示す反射はより伸びた(=長い繊維周期を持つ)骨格構造からの寄与に基づき、一方低い E_f 値を示す反射は力の定数の小さい内部回転などを含む、より短縮した骨格構造を反映したものと説明できる。各反射に寄与する具体的な骨格構造については今のところ判明していないが、棒状芳香族ポリイミドにはいくつかのエネルギー的に安定な骨格構造の分布があるものと考えられた。

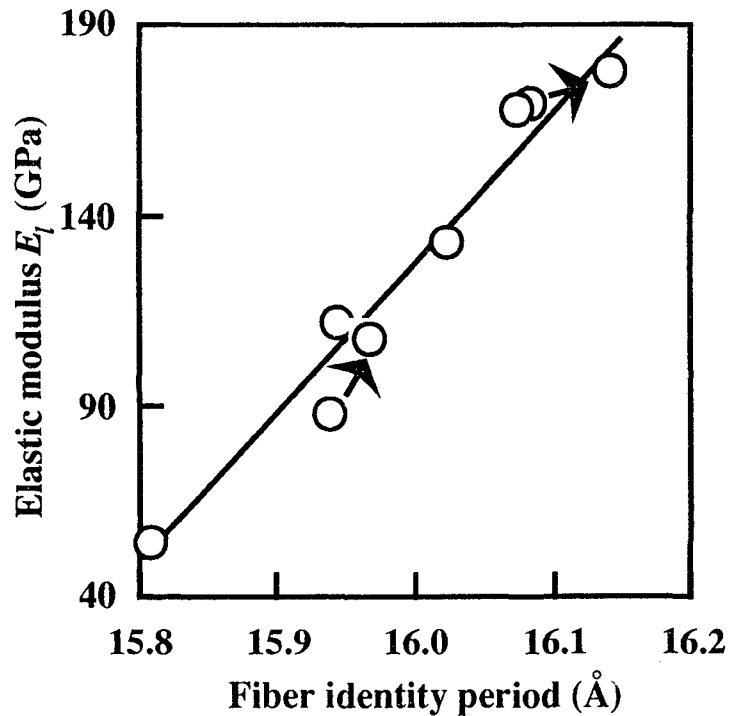


Fig.5 Relationship between the fiber identity periods and the elastic modulus E_f of polyimide Biphenyl type.

■参考文献

- (1) K. Nakamae, T. Nishino, "Integration of Fundamental Polymer Science and Technology-5", P. J. Lemstra and L. A. Kleintjens ed., Elsevier Appl. Sci. Pub. Ltd. (1990) London and New York, p.121
- (2) 中前勝彦, 西野 孝, 黒木孝行, 三木規彦, 満岡由明, 高分子研究発表会(神戸)講演要旨集, 38, 130 (1992)
- (3) 中前勝彦, 西野 孝, 黒木孝行, 三木規彦, 平成四年度繊維学会秋季研究発表会予稿集, F-147 (1992)
- (4) 中前勝彦, 西野 孝, 三木規彦, 高分子学会年次大会予稿集, 42, 1461 (1993)
- (5) 菊地 宣, 上島浩一, 佐藤任延, 高分子学会年次大会予稿集, 40, 3748 (1991)
- (6) 横田力男, 古知正勝, 吉田敦恵, 堀江一之, 高分子学会年次大会予稿集, 41, 3767 (1992)
- (7) K. Kaji and I. Sakurada, *Makromol. Chem.* 179, 209 (1978)