

ポリイミドブレンド系の相溶性 (4)

東邦大理 石井淳一、長谷川匡俊、進藤洋一

【はじめに】

蛍光性を有するペリレンジイミド分子(PEDI)は、媒体であるポリイミド(PI)の化学構造によって、さまざまな蛍光挙動を示す。特に興味ある特性としてBPDA(3,4,3',4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride)型PI媒体中では、PEDI本来の強い蛍光を発するが、PMDA(pyromellitic dianhydride)型PI媒体中では、蛍光がほとんど出なくなる。この蛍光特性からBPDA型PI主鎖中にPEDIを共有結合することで、PEDI分子がBPDA型PI鎖で囲まれているとき(相分離系)は蛍光性であるが、PMDA型PI鎖と接触(相溶系)しているときは、無蛍光性となり、PEDIの蛍光強度変化から、BPDA型PI/PMDA型PIの二成分系における分子レベルでの相溶性評価のプロープとして応用できる。

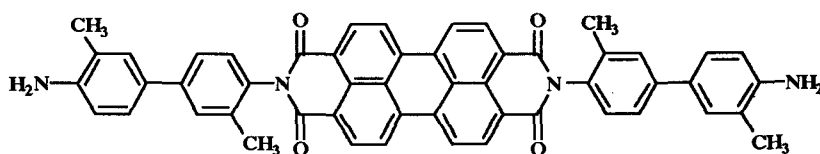


図1 ペリレンジイミド分子(PEDI)の化学構造

ポリアミド酸(PAA)ブレンドのモルフォロジーはイミド化後もほとんど変化しない。したがって、PIブレンドの相溶性を制御するためには、PAAブレンドの相溶性についての知見を得る必要がある。そこで本研究では、ポリイミドブレンドの相溶性に影響を与えると考えられている要因についてPEDIプローブ法を用いて検討した結果について述べる。

【実験】

BPDAタイプPIであるPI(BPDA/PDA)およびPI(BPDA/ODA)についてPEDIをポリマーユニット700に対し一個の割合で共有結合させ、組み込んだ(ラベル化)。[ODA:oxydianiline, PDA:p-phenylenediamine]。各PAAは常法により重合し10wt%のDMAc溶液を得た。また分子量の異なるPAAは、無水フタル酸の添加量を変えて合成した。粘度測定は、0.5wt%PAA溶液をオストワルド粘度計(25℃)を用いて測定した。PAAブレンドは、10分間機械的に攪拌を行ってから、各実験の条件を経由してブレンド溶液を得た。これらの溶液をガラス板上に温風乾燥機60℃/2hでキャストし、窒素雰囲気下150℃/0.5h, 200℃/0.5h, 250℃/1h, 300℃/1hで段階的にイミド化しPIフィルムを得た(膜厚~20μm)。密度測定は、密度勾配管(キシレン/四塩化炭素系)で測定した。蛍光測定は、表面反射測光配置、励起波長500nm、蛍光検出波長590nm、バンドパス(励起側10nm、蛍光側10nm)、カットフィルターO-54(検出器側)で行った。次式により相対蛍光強度を蛍光量子収率に比例する値Iに変換した。

$$I = I_f / (1 - \exp(-2.303 \cdot A)) \quad [I_f \text{は相対蛍光強度}, A \text{は} 500\text{nm} \text{付近の吸収極大の吸光度}]$$

【結果および考察】

(1) ポリアミド酸ブレンド溶液のキャスト温度 (T_c) による相溶性

PAAブレンド溶液の T_c を変えることで相溶性が変化することが報告されているので¹⁾、PEDI法を用いて T_c 変化による相溶性を追跡出来るかどうかを検討した。

実験は、表1に示した構造を有するポリイミドブレンドで行った。結果を図2に示す。蛍光量子収率に比例する値Iの変化は、高い T_c から得られたPIブレンド全てにおいてI値の減少が見られた。

PEDIの蛍光特性から考えてPMDAタイプPIユニットと接触したためにI値が低下したと考えられる。つまり、I値の低下は、相溶が良くなったことを意味している。この結果は、動的粘弾性測定からの T_g 基準による相溶性評価と一致していることから支持される。また、各ブレンド比において(a)(b)の系のI値を比較すると(b)のI値の方が低い値を示していることから、(b)のブレンド系の方が相溶性が良いことが伺える。このことは、共通の構造単位(ODA)があるので相溶性が良くなるという予想どおり、(b)のブレンドフィルムは(a)の系より均一であり、I値が(a)の系より低いことと良く対応している。

表1 ポリイミドの化学構造

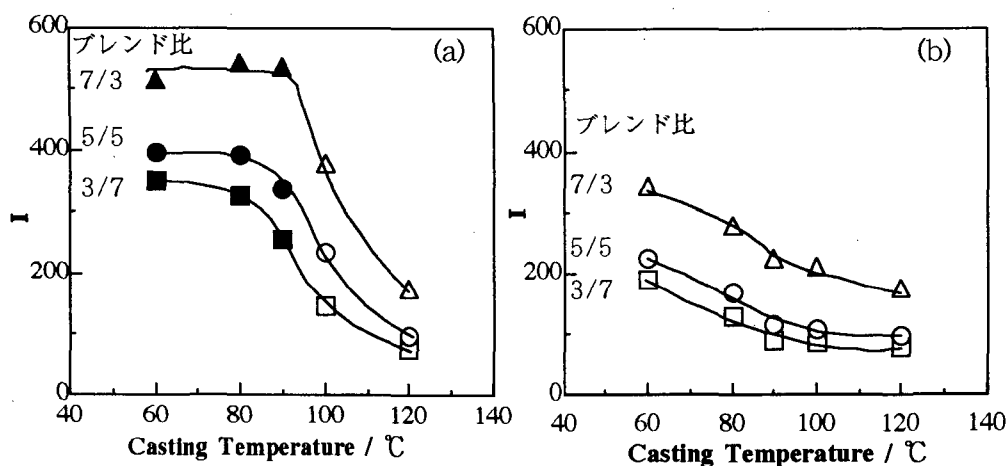
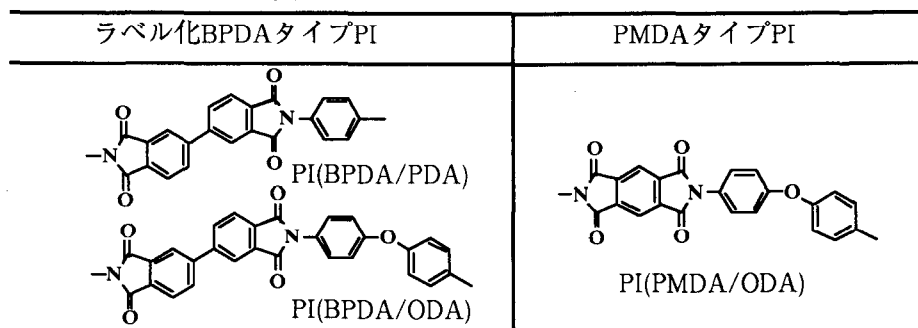


図2 キャスト温度によるI値の変化

(a)ラベル化PI(BPDA/PDA)/PI(PMDA/ODA) (b)ラベル化PI(BPDA/ODA)/PI(PMDA/ODA)
 (黒塗りは、濁ったフィルム、白塗りは透明フィルム)

ここで、キャスト温度変化による相溶性について考察する。両ブレンド系において、 T_c が高くなるに連れてフィルムの相溶性が良くなる結果が得られた。PAAブレンド溶液は、全ての試料で均一であり、 T_c が高いとキャスト時の溶媒蒸発速度がはやいので溶液の均一な状態がそのまま固定化され、相溶性が良くなったと思われる。

(2) ジアミン組成変化による相溶性

一般にポリイミドブレンドの各成分ポリマーに共通の構造単位を有するものは、相溶性が良くなる。ここで、図3の様なPMDAタイプPIのジアミン成分をPDAとODAからなる共重合体(PMDA/PDA:ODA)を重合した(この共重合体中で、PEDIは無蛍光性)。その共重合体中のジアミンの比率(PDA:ODA)を変化させ、ラベル化ポリマー(BPDA/PDA、BPDA/ODA)とブレンドした(ブレンド後1時間以内に60°C/2hでキャストした)。共重合体中のジアミン比率と共に相溶性が連続的に変化していくことを利用し、その様子をPEDI法で検出できるかどうか検討した。その結果を図4に示した。(a)のブレンドの場合、PDAの増加にともなってI値が低下していき相溶が良くなっていく様子がわかる。このことは、両ポリマーに共通の構造単位(PDA)が増えていくこと(相溶性の向上)と良く対応している。また、(b)のブレンドの場合、PDA増加にともなって、I値が増加していき相溶が悪くなっていった。このことは、両ポリマーに共通でない構造単位(PDA)が増えてきたこと(相溶性の低下)と対応している。このように、わずかな相溶性の差をPEDIの蛍光強度の差として簡単に検出することができ、PEDIプローブ法の有効性が確認された。

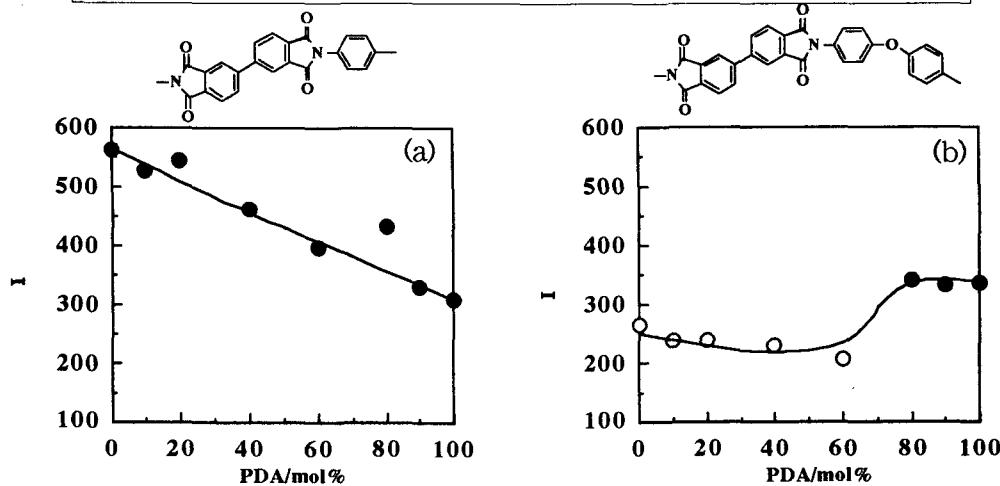
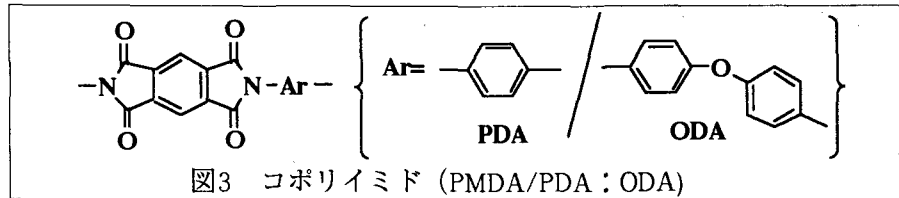


図4 ジアミン組成変化による I 値変化

(a)ラベル化PI(BPDA/PDA)/PI(PMDA/PDA : ODA) 【7/3blend】

(b)ラベル化PI(BPDA/ODA)/PI(PMDA/PDA : ODA) 【7/3blend】

(黒塗りは、濁ったフィルム、白塗りは透明フィルム)

(3) 各PAAブレンド成分の分子量変化による相溶性

ここでは、無水フタル酸を添加して分子量を任意に変えたポリアミド酸をそれぞれ重合し、ブレンドした（ブレンド後1時間以内に60℃/2hキャストした）。そして、イミド化し得られたPIブレンドフィルムのPEDI蛍光を見たものが図5(a)(b)である。。図5(a)はラベル化(BPDA/PDA)と(PMDA/ODA)のブレンド系である。各系列（4本の曲線）についてブレンドの相手であるPAA(PMDA/ODA)の分子量が低下してくるとI値が低下（相溶性が良くなっていく）してくる様子がわかる。また、図5(b)のようにラベル化ポリマーを(BPDA/ODA)にしても同様の結果が得られた。一般にブレンド成分の分子量が下がると相溶性が良くなることから考えると、相溶性の向上とI値の低下が良く対応していることがわかる。また、動的粘弾性測定によるTg基準の相溶性評価ともよく一致した。

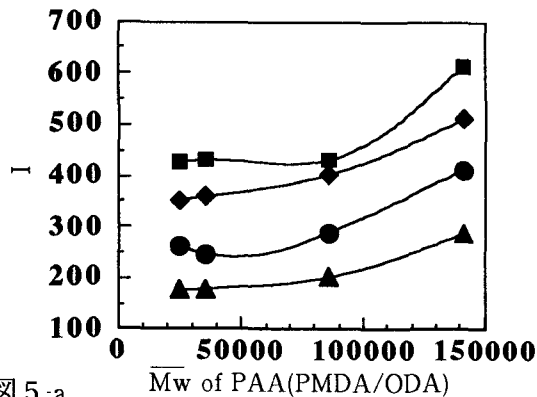


図 5-a

ラベル化PI(BPDA/PDA)/PI(PMDA/ODA)

[6/4blend]の分子量変化に伴う I 値変化

PAA(BPDA/PDA)の還元粘度

(■)3.13 ,(◆)4.16, (●)1.06, (▲)0.649 dl^g⁻¹

(黒塗りは、濁ったフィルム)

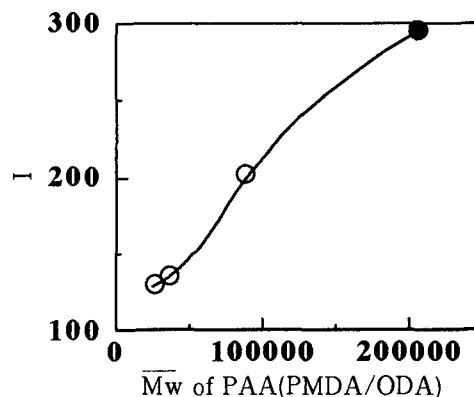


図 5-b

ラベル化PI(BPDA/ODA)/PI(PMDA/ODA)

[6/4blend]の分子量変化に伴う I 値変化

PAA(BPDA/ODA)の還元粘度2.748 dl^g⁻¹

(黒塗りは、濁ったフィルム、白塗りは透明フィルム)

(4) ポリアミド酸ブレンド溶液の貯蔵時間・温度変化による相溶性

PAAブレンド溶液を室温で貯蔵することで相溶性が良くなることが報告されている²⁾³⁾。この条件による相溶性変化をPEDIプローブを用いて追跡してみた。結果を図6に示す。

図6(a)はラベル化PAA(BPDA/PDA)/PAA(PMDA/ODA)の5/5ブレンドの貯蔵時間・温度条件を經由して得られたPIブレンドフィルムのPEDI蛍光のI値変化である。-20℃貯蔵の全てのサンプルにおいて、I値の変動は、見られなかった。つまり、ポリアミド酸ブレンドにおける化学的・物理的変化は無いことを意味している。しかし、+20℃貯蔵については、5日までに劇的にI値が減少してくる様子がわかる(この変化は、動的粘弾性測定の結果と一致している)。この期間でブレンド溶液中で後で示すような何らかの変化が起っていることが考えられる。また、ブレンドフィルムの密度を測定した結果を、図6(b)に示す。密度は、ブレンドフィルムの加成型から算出した値(1.418g/cm³)からは、下方にずれているが、密度変化を見ると4日目までは、目だつた変化はみられなかった。しかし、5日目で密度が急激に低下した。その変化は、凝集構造の変化をとともなっていることが伺える。図6のI値の変化は以下のような原因が考えられる。

- [1] 各ポリアミド酸の分子量低下に伴う相溶性向上
- [2] ホモポリマーの一部がアミド交換反応を経て共重合化しコンパティライザーとして働いたため。
- [3] 大部分のホモポリマーがアミド交換反応で共重合化した。そして(3)のところでも示したように成分ポリマーの分子量が相溶性にかなり影響を与えることから[1]の効果は重要なことがわかる。

【結論】

以上のことから、PEDIプローブ法による相溶性の評価が有効であることが確認された。また、この測定方法を用いた実験からポリイミドブレンドの相溶性を制御する方法は以下の4種類であり、その因子としては、ブレンド溶液状態の凍結(三成分[溶媒・PAA・PAA]相図上での均一相から熱力学的非平衡の状態凍結する)、ポリアミド酸の化学構造変化(解重合反応からのアミド交換反応による共重合化または分子量低下)、成分ポリマーの分子量(混合エントロピーの効果)などが考えられる。ポリアミド酸の貯蔵時間・温度条件による相溶性変化は、これらの要因が複雑に関わりあった結果である。現在、これらの要因(特に分子量効果とアミド交換による効果)を分離して議論するため、新たな手法(励起エネルギー移動法)を用いて検討中である。

- [1] ポリアミド酸ブレンド溶液のキャスト温度による相溶性
- [2] ポリアミド酸ブレンドの各成分ポリマーの化学構造による相溶性
- [3] ポリアミド酸ブレンドの貯蔵時間・温度による相溶性
(-20℃貯蔵でキャスト温度60℃以下であるなら交換反応は、あまり起きていない様に思われる。)
- [4] ポリアミド酸ブレンドの各成分ポリマーの分子量による相溶性

【参考文献】

- (1) M. Hasegawa, I. Mita, M. Kochi and R. Yokota, *Polymer*, 32, 3225 (1991)
- (2) M. Ree, D. Y. Yoon and W. Volksen, *J. Polym. Sci. Part B*, 29, 1203 (1991)
- (3) R. Yokota, Horiuchi, M. Kochi, C. Takahashi, H. Soma, and I. Mita, in *Polyimides: Materials, Chemistry, and Characterization*, Elsevier, Amsterdam(1989), p.13.

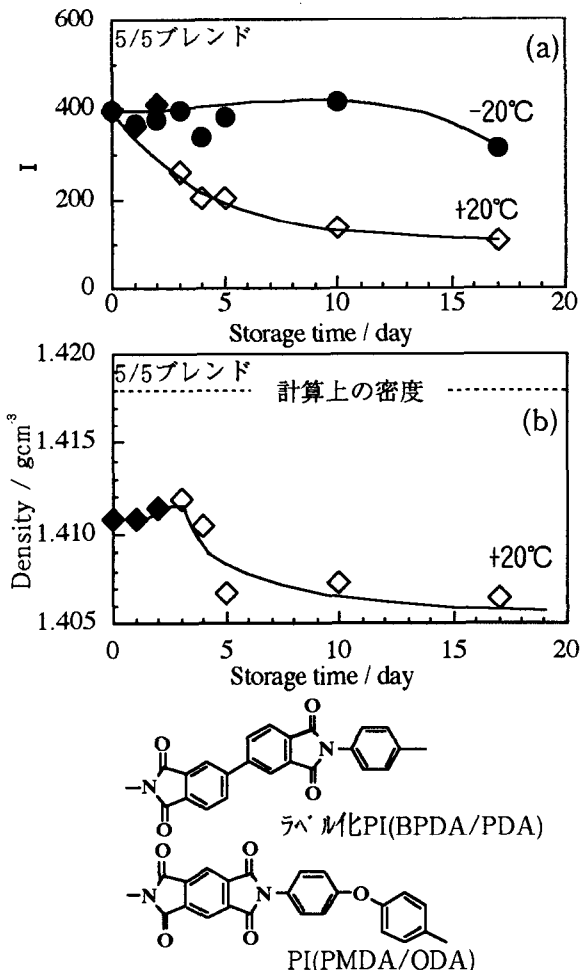


図6 貯蔵時間・温度の効果
(a)PEDIのI値変化; ○-20℃貯蔵, ◇+20℃貯蔵
(b)密度変化 ; ◇+20℃貯蔵
(濁りフィルムは、黒塗り。透明フィルムは白塗り)