

## 高次構造と物性

### 2.1 剛直鎖ポリイミドを原料とするキャストフィルムの機械的物性について

三菱化成 高分子研  
向井誠一

#### 2.1.1 始めに

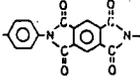
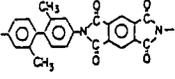
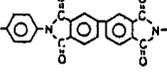
高強度、高弾性率高分子材料について考察する時に、ポリイミドからの情報は貴重である。それはこのもの有する剛直な骨格が、非剛直な中間段階を経由してかたちづくられるという二面性から来ている。ここでは主にポリイミドキャストフィルムの力学的物性を評価していく過程で得られた興味ある知見について述べて見たい。キャストフィルムは周知の様にポリイミド前駆体溶液を平板の上に流延し熱処理イミド化してつくられるが、その間特に意識的に延伸操作は加えられていない。従って閉環していく過程が高次構造形成へ及ぼす本質的部分を考察するに極めて適切な材料といえる。

#### 2.1.2 キャストフィルムの機械的物性

Table.1 は代表的な三種類の剛直鎖ポリイミドからのキャストフィルムの物性を比較したものである。成膜の処法としては単純に熱のみで焼き上げる熱閉環法と無水酢酸/ピリジンの様な閉環剤を併用し、より低温側からイミド化を進行させながら焼き上げていくいわゆる化学閉環法とがある。ここでの結果は化学閉環法によるものである。このなかで特に注目されるのが、P-フェニレンジアミン/無水ピロメリット酸からなるポリイミド (PPPI) に関する結果である。このものについては理論弾性率が505 GPaときわめて高い力学的ポテンシャルが予測されている<sup>1)</sup>。しかしキャストフィルムに関する限り正確には機械的物性を評価出来ない程にもろいものしか得られていない。問題はこの極めてもろい

フィルムの弾性率水準である。そこで若干の靱性成分をブロック共重合させた系について外挿する形で推定したのがFig.3. に示される結果である。靱性を付与させる成分としてはp-フェニレンジアミン/ピフェニルテトラカルボン酸無水物からなるポリイミドが用いられている。図に示される様に弾性率は組成に対しS字カーブを描くことから、PPPI単独の弾性率は10GPa程度であろうと推定される。この値は剛直性という点ではPPPIよりマイナーに位置する2, 2-ジメチルピフェニレンジアミン/無水ピロメリット酸ポリイミドからなるポリイミド(PBPPI-2, CH<sub>3</sub>)にはるかに及ばないものとなっている。この様にマクロな弾性率が本来の力学的ポテンシャルと一義的に相関しないといった現象は一体何故起こるのであろうか。以降この点を中心に考察を加えてみたい。

Table 1. Film Properties ( Cast Films )

			Film		
			Thickness μ	TS GPa	TM GPa
I	PPPI <sup>1)</sup>		very brittle		
II	PBPPI-2, CH <sub>3</sub>		30	0.6	25.9
III	PPDA/BPDA		32	0.4	11.5

<sup>1)</sup> Theoretical Modulus 505GPa

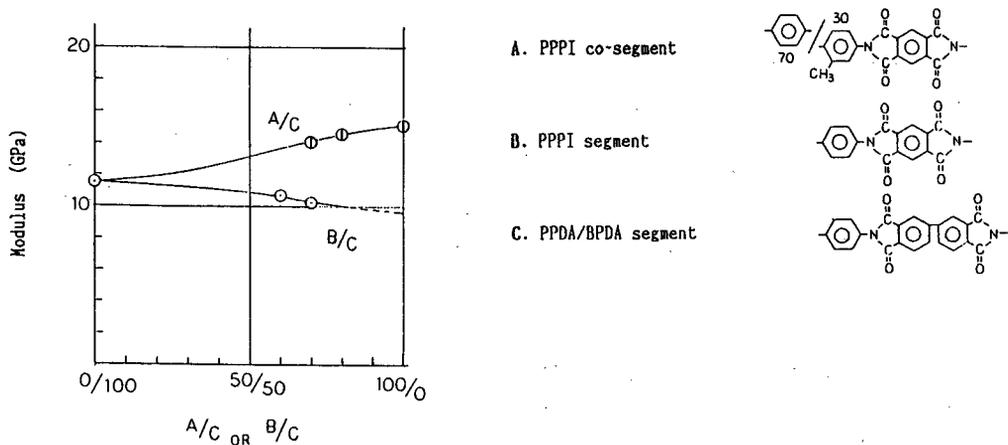


Fig. 3 Film modulus for various block co-polyimides.

### 2.1.3 キャストフィルムのWAXD観察

このなかで良好な結果の得られたPBPPI-CH<sub>3</sub>を例にフィルム組織の出来上がる経過をWAXD

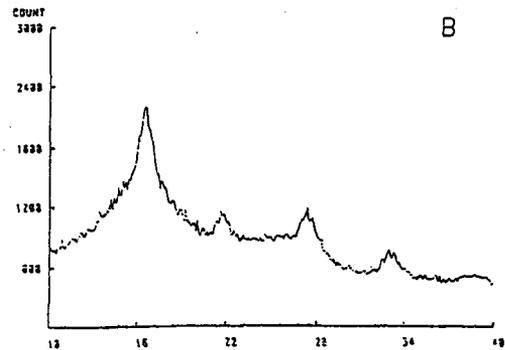
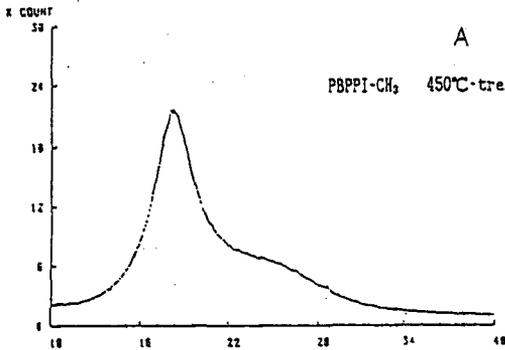
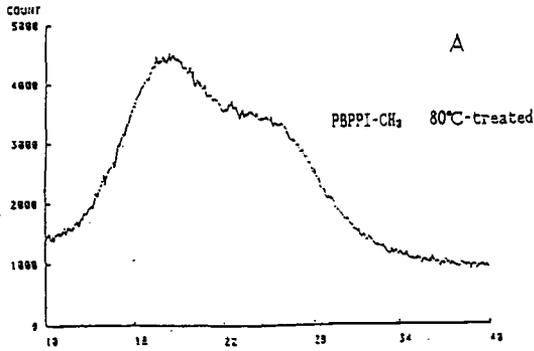


Fig. 1 WAXD profiles for Polyimide films Edge - View.  
 A. Perpendicular to film surface  
 B. Parallel to film surface

を通して考察してみたい。Fig.1. はエッジ（フィルム断面）方向からX線を入射させ、それぞれフィルム面に平行及び直角方向の回折プロファイルを見たものである。フィルム面に対し垂直方向のパターンから、イミド化の初期の段階である80℃熱処理（ポリマー濃度約70%）の時点で既にポリマー鎖間の距離に関する秩序化即ちバックングに関する秩序化の傾向を見ることが出来、それが400℃以上の熱処理と共に更に発達していく経過がわかる（図中-A）。それと同時にフィルム面に平行方向のパターンのなかに繊維周期に伴うピークをみいだすことができる（図中-B）。つまりポリマー鎖方向の秩序化も始まっていることが示される。このことは厚み方向にネマチックな組織が発達すると伴に面内にもそれぞれに特定方向を志向するドメインの形成が一部認められるということの意味している。キャストフィルムの弾性率等の機械的物性が面内配向に依存していることは良く知られていることである。Fig.4. はこのポリイミドについて、中間体及び成膜処法を変えることにより得られる弾性率の種々異なるフィルムに関してWAXDパターンより求めた面内配向度を比較したものであるが、（図中においてPAEはポリアミド酸メチルエステルの、そしてPAAはポリアミド酸の略である）この傾向をはっき

りみる事が出来る。化学閉環法は熱閉環法に比べ弾性率に優れるが、これは閉環の途中で溶解性の低下に伴って形成されるゲルネットワークがその後発生する収縮を緊張応力に効果的に転化せしめ面内配向度を高めるためである。この様な秩序化傾向の中で、PPPIはどの様に位置づけられるであろうか。Fig.2. はPPPIキャストフィルムとPBPPPI-CH<sub>3</sub>の1.3倍延伸フィルム(延伸方向における弾性率4.5GPa)の同様のWAXDパターンを示したものである。ここで注目したいのは両者の繊維周期に対応するピークがFig.1.のものに比べるとシャープなことである。このピークは分子鎖方向に秩序性があることを示すも

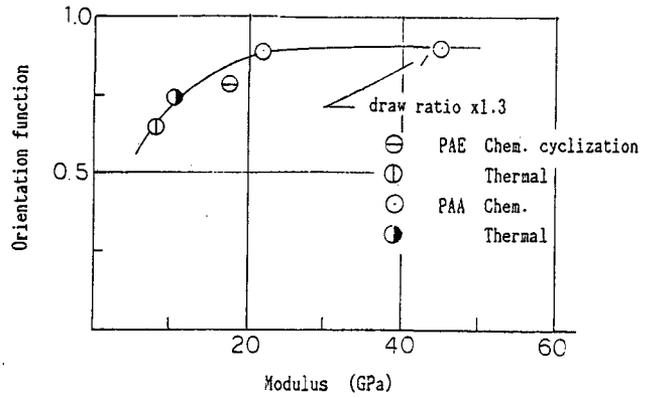


Fig. 4 Orientation function for various films of PBPPPI-CH<sub>3</sub>.

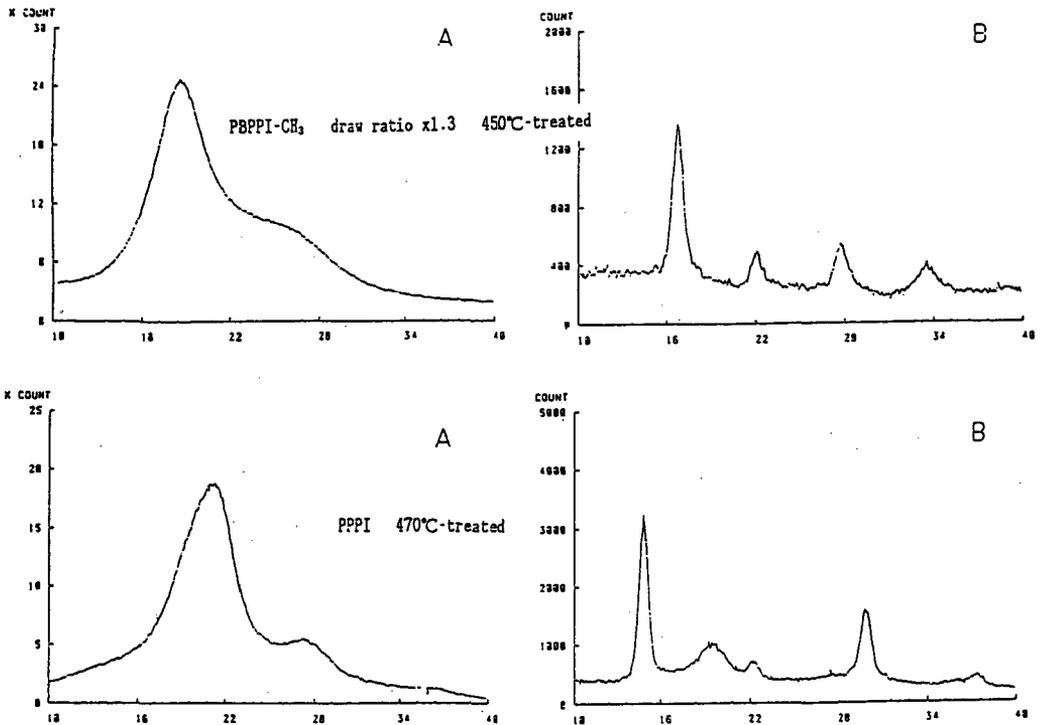


Fig. 2 WAXD profiles for Polyimide films Edge-view.  
A. Perpendicular to film surface, B. Parallel to film surface

のであるが、キャストフィルムの場合力学的に等方性であることを想定すると、それぞれに特定方向を志向するドメインが存在し且全体では等方性を成していることを意味している。この様な異方性ドメイン構造が顕著となればそれだけ力学的に弾性率の方向依存性を生じ又ベクトルの方向を異にするドメイン間における力学的欠陥をより顕在化させる原因となる。PPPIの繊維周期にかかわるピークは延伸フィルム並に発達していること

から弾性率の伸びない原因をこの様な異方性ドメイン構造に求めるのは極く当然のことと思われる。又この様な繊維周期に関わる秩序化傾向はPPPIと置換基を有するPB P P I - C H <sub>3</sub>の一次構造を比較してみれば当然過ぎるともいえよう。その意味においてはPB P P Iの系でも当然現れて然るべき現象である。弾性率の伸び悩みは Fig.5. に示される様に面内配向度と弾性率との間にずれとなって端的に現れるが、事実以上の様な事柄を裏づける様にPB P P Iの系でも例えばFの様な置換基の小さな系で見いだされることを

ここで指摘しておきたい。つまりこの様な弾性率の伸び悩みが無置換ないしは置換基の充分に小さな系で普通に見られる所の行き過ぎた自己秩序化に伴う異方性ドメイン形成によるということである。言い換えればキャストフィルムの様に二次元方向に等しく高弾性率が求められる系においては自己秩序性に適性範囲が存在することを意味している。そしてこの自己秩序性を制御する要因は今の所置換基の大きさということも出来る。そこでこの自己秩序化に及ぼす置換基の影響について更に興味ある知見を述べてみたい。

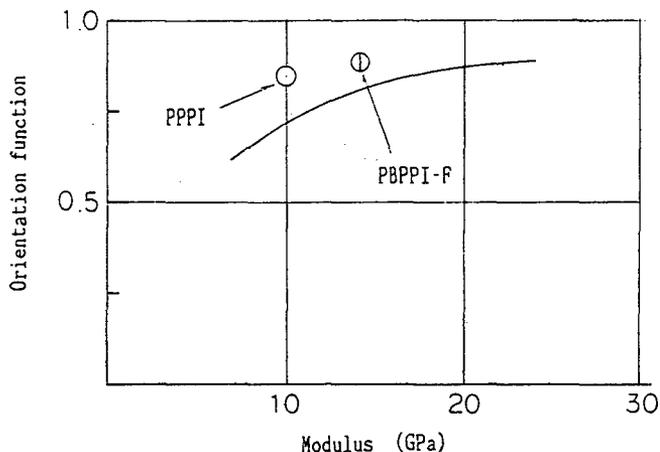


Fig. 5. Orientation function for PPPI and PB P P I - F cast films.

#### 2.1.4 置換基の影響と剛直鎖ポリイミドの熱・機械的性質

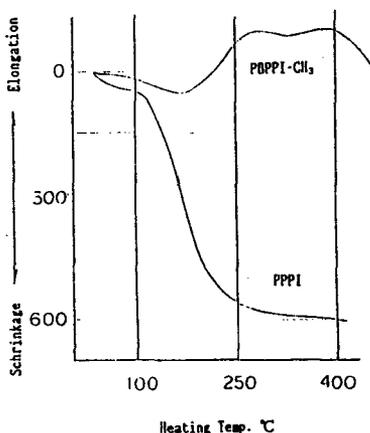


Fig. 6 TMA curves for PPPI and PB P P I - C H <sub>3</sub> Film 80 °C x 1 hr treated 3mm x 20 mm at load 10g.

これまで述べてきたWAXDの結果はPPPIの自己秩序化性能が適当に制御されるならばPPPI系でも本来有るべき力学的ポテンシャルが出て来る可能性を示唆するものであった。このことと関連すると思われるので、まずこれら一連の剛直鎖ポリイミドの成膜過程を追って、置換基の有無がどの様にそれぞれに特徴的挙動を生み出しているか考察してみたい。Fig.6.はPB P P I - C H <sub>3</sub>とPPPIの80°C処理後の部分閉環段階のフィルムに10gの荷重をかけた場合のTMAカーブを示している。PB P P I - C H <sub>3</sub>の場合150~250°Cの間に荷重に負けて伸長が観察される。この温度

領域はちょうどイミド熱閉環の立ち上がりの領域にあっており、この変形は部分閉環物のみかけのガラス転移温度を反映したものとされている。そしてそのガラス転移温度のベースとなるものが動的粘弾性における、側鎖置換基に基づくとされる200℃付近に見られる緩和である。Fig.7. はPB P P I-CH<sub>3</sub>の動的粘弾性カーブであるが、この図に示される様なTan δピークはPPPIやPB P P I-Fにおいては観察されない。それと同時にこれらの系ではTMA上においても伸長領域は消失し一貫して収縮傾向となる。次にFig.8. は固定長下で両者の挙動を比較したものである。これは先の一定荷重下での挙動を別の角度から眺めたものであるが、この方が成膜時の挙動をより端的に把握することが出来る。100℃近辺に溶媒蒸発に伴う収縮応力の発生が見られるが、PB P P I-CH<sub>3</sub>においては200℃以降伸長緩和のためこの様な内部応力は消滅している。つまりPB P P I-CH<sub>3</sub>の場合この温度以降一切の応力のない全くのフリーの状態での熱処理が行われていることになり、PPPIが終始緊張

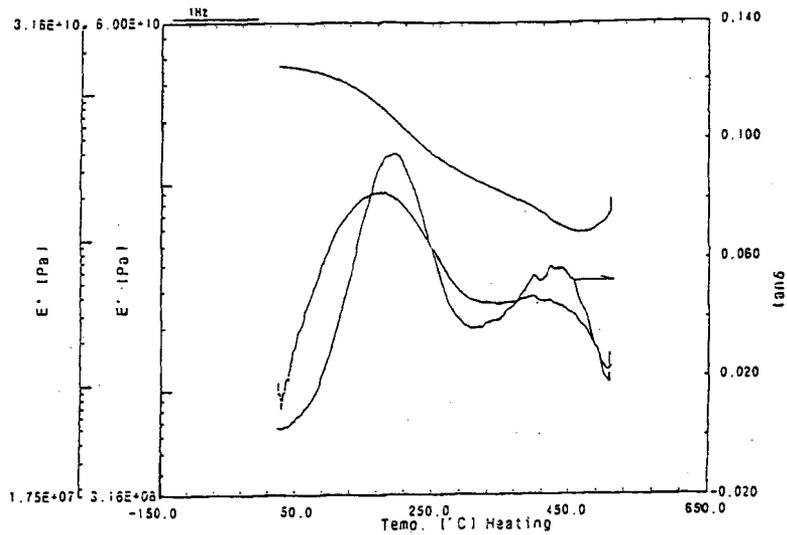


Fig. 7 Dynamic mechanical properties PB P P I-CH<sub>3</sub>.

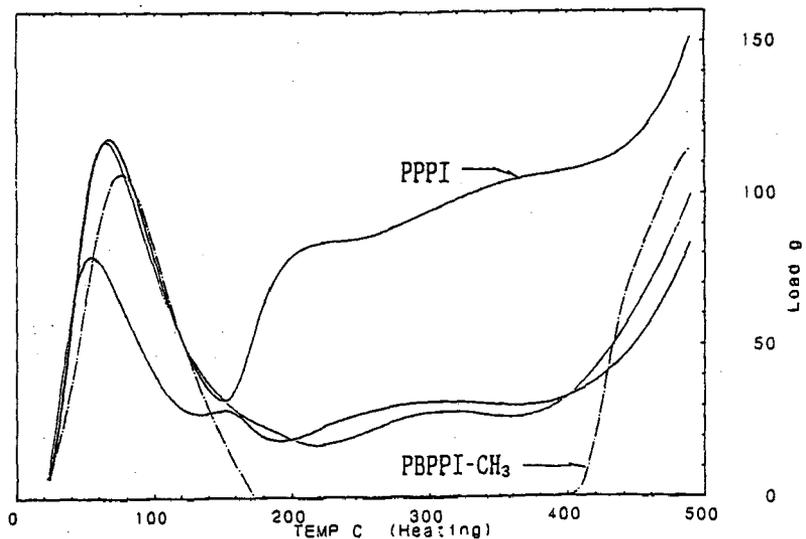


Fig. 8 TMA curves for PPPI and PB P P I-CH<sub>3</sub> Film 80 °C x 1 hr treated 3mm x 20mm at constant length.

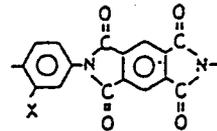
下で成膜されているのとは極めて対照的な経過をたどっている。

これと関連して考察の対象となるのがPPPI系にCH<sub>3</sub>基を核置換した形のPPPI-CH<sub>3</sub>である。これはいわばPBPPIのCH<sub>3</sub>置換 (PBPPI-CH<sub>3</sub>) に対応するものである。Table.2. にこのものの結果が示されるが、PPPIより明かに高い弾性率が得られている。そしてこの場合今述べた

Table 2 Polyimide Cast-films.

No	2-PPPI-X	Molar Ratio	$\eta_{inh}$ dl/g	Thickness $\mu$	TS GPa	TM GPa
I	PPPI	1.000/0.995	2.93	—	—	10 ?
II	2-PPPI-CH <sub>3</sub>	1.000/1.005	5.13	20	0.4	20.1
III	-Cl	1.000/1.005	1.49	19	20.1	
IV	-/-CH <sub>3</sub> =7/3		5.15	19	0.2	15.1

2-PPPI-X



様な熱・機械的挙動においてPBPPI-CH<sub>3</sub>とほぼ同様の緩和傾向を示すという事実がある。しかしWAXDについて見てみると、CH<sub>3</sub>基で核置換されているというもののPPPIの骨格を反映して

繊維周期に関するピークはPPPI側にシフトしてシャープなものとなっている。このような結果を総合すると置換基はただ単にWAXDで説明される以外の領域で力学物性を左右する要因を作りだしている可能性を否定できなくなる。その場合以上述べてきた様な緩和現象もそれに一役かっている可能性もでてくる。更に注目されるのはメチル置換P-フェニレンジアミンをマイナー成分として共重合したPPPIをベースとするブロック共重合体に関する結果である。これは類似構造のモノマーを用いることにより出来るだけPPPI骨格を乱さずに自己秩序化性能を制御させることを意図したものである。この結果はFig.9. に示される。しかし図からわかる様に置換基の入った分だけ弾性率が向上することを示しているに過ぎず、この中にはPPPIの本来持っているとされている力学的ポテンシャルをうかがわせるものは何も実現されていない

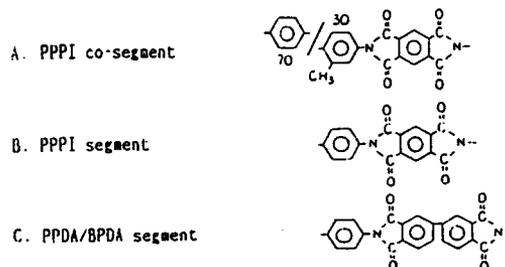
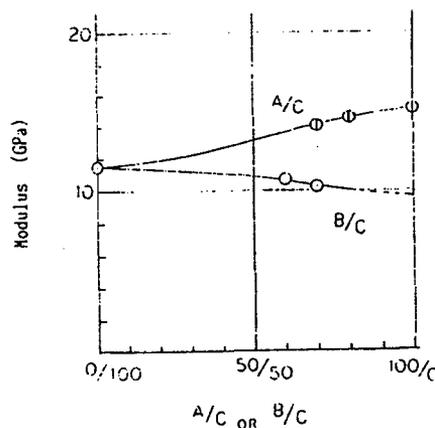


Fig. 9 Film modulus for various block co-polyimides.

い。即ちWAXDの結果を採用するならば、自己秩序性能を適度に制御することでドメイン内の一方向志向性を弱めることが出来、その結果として本来の力学的ポテンシャルを充分期待できるはずであった。しかしこの結果では依然としてPPPIが弾性率的にマイナーな成分としての役割を演じたままとなっている。

### 2.1.5 まとめ

以上何故PPPIが本来の力学的ポテンシャルとは裏腹に充分高い弾性率を出し得ないのかについてキャストフィルムを通して考察してきた。WAXDから推定される異方性ドメイン構造は確かにPPPIの弾性率を下げる方向に作用する重要なファクターと思われる。しかしその他にも力学物性を左右し得る構造ファクターを分析的に未だ見だし得ていない可能性を否定出来ない。

### 文献

- 1) K. Tashiro, M. Kobayashi, Senn-i Gakkaishi, 43, 78, 1987