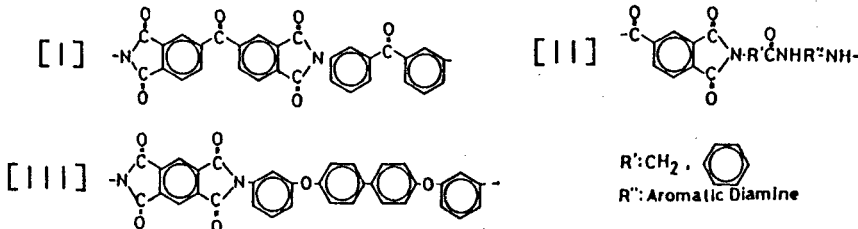


### 3.3 熱可塑性ポリイミドの高次構造

福井大学工学部  
高橋利禎

#### 3.3.1 はじめに

優れた耐熱性高分子であるポリイミドの多くは不溶・不融であるから、成形するためには対応するポリアミック酸が用いられることが多い。しかし、近年有機極性溶剤に溶解可能か分解しないで溶融可能なポリイミドの開発が進展してきている。結晶性で熱可塑性のポリイミドとしては、[I]ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物系のポリイミド[LARC-TPI]<sup>1) - 2)</sup>や[II]トリメリット酸より合成されるポリイミドイミド<sup>3) - 4)</sup>の他に、[III]ピロメリット酸に新規な全芳香族ジアミンを組み合わせるタイプのポリイミド[TPI]<sup>5) - 10)</sup>等がある。



一般に結晶性高分子材料は与えられた条件に依存して多様な高次構造を発現するが、材料物性、特に力学的性質はその高次構造に強く依存することはよく知られている。全芳香族系の熱可塑性ポリイミドについても、伸張鎖結晶を形成するのか、または折りたたみ鎖結晶を形成するかどうかも含め、その高次構造を解明することは学問的にも興味があり、その特性を利用した材料設計を行うためにも不可欠であると考えられる。

ここでは、主に[III]のタイプの[TPI]について、①ポリリン酸上で溶液キャストした超薄膜、②分子量の異なる試料の溶融結晶化物、③溶融成形膜（無配向膜と延伸膜）等の高次構造を広角X線散乱(WAXS)法、小角X線散乱(SAXS)法、透過電子顕微鏡(TEM)、偏光顕微鏡(POM)法等を用いて得た結果について述べる。なお[II]のタイプの[LARC-TPI]についても[TPI]との比較のために若干ふれる。

#### 3.3.2 熱可塑性ポリイミドの超薄膜の高次構造

その高分子材料に特有の高次構造を解明するには、先ず超薄膜に発現する構造をTEM法で直接観察してみることが非常に有効である<sup>6)</sup>。[TPI]の熱溶液を150℃のポリリン酸上にキャストして得た薄膜及びその熱処理試料のTEM写真と電子線回折(ED)図を図1に示す。図1(a)が示すように、キャストした原試料及びT<sub>g</sub>以下で熱処理した試料のTEM写真には細長い、または楕円状の不定形な構造が見られる。明確な高次構造はまだ発現していないが、この試料を集めて測定したWAXS強度曲線にはブロードではあるが繊維周期の(001)面や二三の(hk0)面に対応する回折ピークが数個見られる。このことは図1(a)の不定形な構造の中に非常に微細な結晶が含まれていることを示している。

図1(b)は355℃で熱処理した[TPI]のTEM写真であり、フィブリル状の結晶(F-結晶)が発現している。F-結晶の長軸及びそれと垂直な方向に[TPI]の結晶のb-軸及びc-軸が対応していることがED図より分かる。フィブリル状結晶の幅(c-軸方向の長さ)は約13nmであり、分子鎖長よりはるかに短いのでF-結晶は折りたたみ鎖結晶であると結論される。この結晶の幅は熱処理温度が高いほど厚くなる。図1(b)の中央付近には同じ方向に積層されているF-結晶が見られる。この構造はポリエチレン等の柔軟な結晶性高分子の配向結晶化物に特徴的な構造である。ポリリン酸上にキャストする際、溶液層に流れが起こり分子鎖がその方向に配向したまま溶剤が蒸発して固化する。この状態が図1(a)の細長い不定形な領域に

相当する。熱処理により結晶化する過程で、この領域の中にF-結晶の積層構造が発現したことになる。なお、[LARC-TPI]は結晶性が低いため、同様の手法によっても図1に示したような明確な高次構造は発現しないことも明らかにされた<sup>7)</sup>。

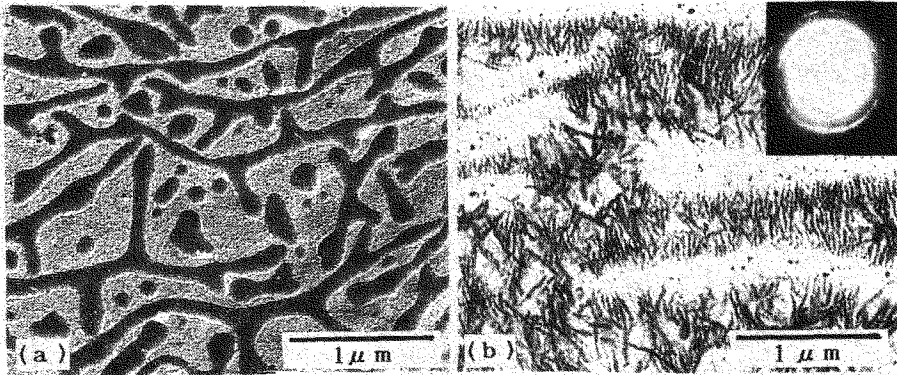


図1 ポリリン酸上にキャストした薄膜の透過電子顕微鏡写真

### 3.3.3 分子量の異なる熱可塑性ポリイミドの高次構造<sup>8)</sup>

[TPI]の折りたたみ鎖結晶の形成機構や熔融成形の際の結晶化挙動を明らかにするため、分子量の異なる下記の試料の分子鎖凝集状態や熔融結晶化物の高次構造を検討した結果について述べる。

TPI-1 : Mw=3,490 TPI-2 : Mw=6,050 TPI-3 : Mw=6,500 TPI-4 : Mw=23,900

TPI-5 : Mw=35,100 TPI-6 : Mw=55,600 TPI-7 : Mw=85,800

#### <熔融結晶化物の高次構造の分子量依存性>

図2は[TPI]の原試料と420℃で熔融後、各試料の融点より30℃低い温度で1時間結晶化させた試料のWAXS強度曲線である。原試料は溶液中における重合とイミド化の際に析出したものであり、いずれも結晶性である。熔融結晶化物はTPI-1からTPI-5までは結晶性であり、 $2\theta = 3-40^\circ$ に[TPI]の斜方晶に特有の反射が数個存在している。ここで $2\theta = 3.5^\circ$ 付近の反射は(001) ( $d=2.51\text{nm}$ )面に由来するものである。

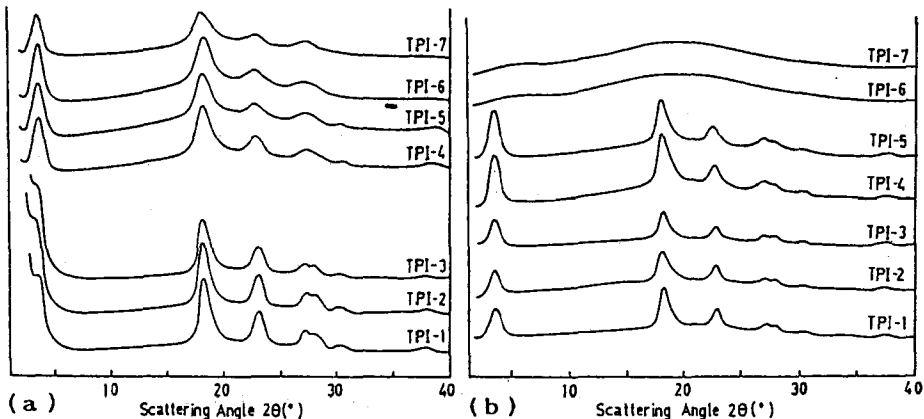


図2 [TPI]の原試料(a)及び熔融結晶化物(b)の広角X線回折強度曲線

図2より分子量が約5.5万以上の[TPI]はいったん熔融すると通常のタイムスケールでは結晶化しなくなることを示している。このことは材料工学的にも興味深い。分子量が大になるにつれて熔融状態におけ

る絡み合いが増大し、結晶成長面への分子鎖の拡散が阻害されるためと考えられる。

図3は熔融状態より定温結晶化させた[TPI]のPOM写真である。この図は[TPI]の高次構造が分子量の影響を鋭敏に受けることを示している。TPI-1のPOM写真に見られる菱形の結晶はヘドライト(Hedrite)であり、単結晶的構造がらせん転位により結晶学的にはほぼ方位を揃えて積層された構造である。後述するように、TPI-1の分子鎖長は構成要素である板状結晶の厚さに対応しており、ほぼ伸張鎖結晶である。このヘドライトの長軸がa軸にそれぞれの晶癖は{110}面に対応している。ヘドライトはクロスニコルの状態でPOMの光路においても消光せず、a軸方向に屈折率が大きい。このことは、分子鎖は板面に垂直でなく、分子鎖末端(芳香族基)を収容するためa軸に沿って傾斜していることを示している。分子量が大になるにつれてらせん転位が多発するようになり、ヘドライトは晶癖を失って楕円状の結晶になり(TPI-2)、次には球晶的構造が形成されるようになる(TPI-3)。さらに分子量が大になると球晶は微細化し(TPI-4)、ついには明確な高次構造は形成されなくなる(TPI-5)。

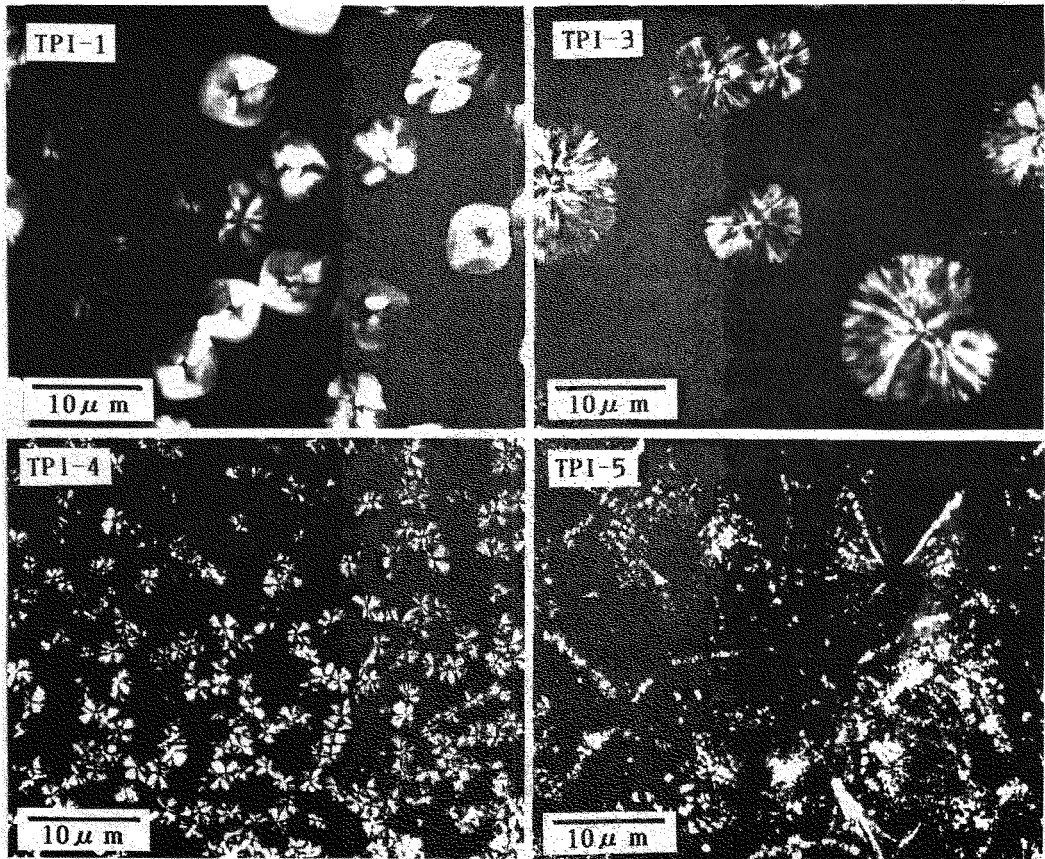


図3 分子量の異なる[TPI]の熔融結晶化物の偏光顕微鏡写真  
〈熔融結晶化物の長周期と分子鎖長の関係〉

どの程度の長さの[TPI]の分子鎖より折りたたみ鎖結晶を形成し始めるのかを明らかにするため、定温結晶化させた分子量の異なる[TPI]の長周期をSAXS法で求め分子鎖長と比較した<sup>8)</sup>。代表的なSAXS図

を図4に、またそれより評価された長周期、分子鎖長の一覧表を表1に示す。以上の結果より次のことが分かる。

①TPI-1の長周期は平均分子鎖長よりやや大である。1個の伸張鎖結晶の中にいろいろの鎖長の分子鎖が共存していると仮定すると、短い分子鎖は埋没されるので、結晶の厚さは長い方の分子鎖によって支配されるためと考えられる。結晶表面に明確な非晶領域が存在しないのでSAXS強度も弱くブロードになる。

②TPI-2,3の長周期は明らかに分子鎖長より長い。これらの試料の結晶には伸張鎖と折りたたみ鎖(約19nm以上の分子鎖)が共存していると考えられる。

③TPI-4,-5の長周期は明らかに分子鎖よりはるかに小であり、全体としてはほぼ一定の厚さの折りたたみ鎖結晶が形成されている。結晶表面には折りたたみ鎖が存在しており、結晶-非晶領域の境界も明確であるので、比較的シャープなSAXS極大を与え、その散乱強度も強い。

以上のような考え方は、低分子量の[TPI]の融解ピークは非常にブロード(TPI-1では70℃の温度範囲で融解する)であるが、分子量が大きい[TPI]になるにつれてむしろ融解ピークがシャープになるという実験結果によっても支持される。

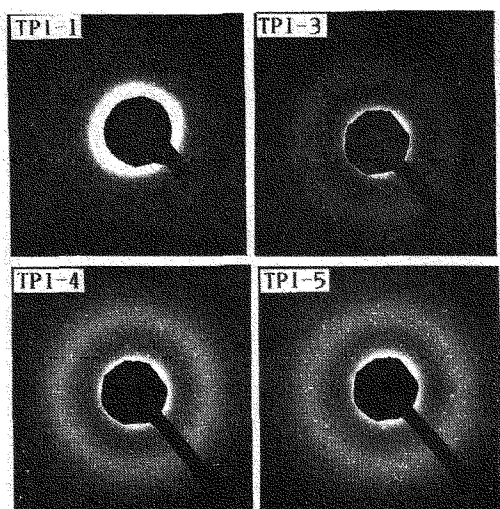


図4 分子量の異なる[TPI]の溶融結晶化物の  
小角X線散乱図

表1 分子量の異なる[TPI]の分子鎖長と  
長周期の関係

試料名	分子鎖長 (nm)	長周期 (nm)
TPI-1	15.6	17.5
TPI-2	27.0	18.9
TPI-3	29.0	19.6
TPI-4	106.7	19.7
TPI-5	156.8	20.0
TPI-6	248.3	—
TPI-7	383.2	—

#### <分子鎖の折りたたみについて>

ピロメリットイミド基やビフェニール基を含みかなり剛直な[TPI]の分子鎖が通常の柔軟高分子と同様に折りたたみ鎖結晶を形成することは興味深い。[TPI]の結晶構造(斜方晶) 9)によれば、①(110)面内での<110>方向の折りたたみと②(100)面内でのb軸に沿った折りたたみが予測される。

規則正しい隣接位置への折りたたみ(adjacent reentry)を仮定すると、①では隣接する分子鎖間距離は0.5nmであるが、1.5個の繊維周期でフォールドバックすればよい(中央の分子鎖はコーナのそれに比べてずれたレベルにある)。②では分子鎖間距離は0.65nmであるが、1個の繊維周期でフォールドバックしてくる必要がある。同様の斜方晶を持つポリエチレンの結晶における(100)面内でのb軸に沿った折りたたみとの類似性を考慮すると②のタイプの折りたたみが想定される。

上記のいずれの場合も、1個の繊維周期中に含まれる2個のエーテル基が折りたたみに関与している。

規則的な折りたたみの場合、[TPI]の繊維周期は2.5nmであるから、結晶の表面に2.5nmまたは3.8nmにも達するセグメントが折りたたまれて配列することになる。このような状態では折りたたみ鎖間の反発力が生じるので、長いループも共存していると考えるのが妥当であろう。

最近、[TPI]は溶液状態で糸まり状であるという結果が得られており、分子鎖が予想外に柔軟であることが報告されている<sup>10)</sup>。この結果も[TPI]が折りたたみ鎖結晶を形成するという事実をサポートする結果であると理解される。また、[TPI]の単鎖鎖が上記の①のタイプで折りたたみ可能であることを分子力学的な計算により示した報告もある<sup>11)</sup>。

### 3.3.4 溶融成形膜の高次構造

#### 3.3.4.1 無配向膜の熱処理過程における高次構造の発現

[TPI]の溶融押出成形によって得られる非晶性の膜をガラス転移点以上の各温度で熱処理（異なる過冷却度で結晶化）させたとき発現する構造について述べる。溶融成形後熱処理した膜の高次構造も分子量に依存し、分子量が55,000以上の[TPI]は強い処理によっても結晶化せず、高次構造も発現しない。ここでは、分子量が28,000の[TPI]についてのみ述べる。

[TPI]の原試料は図5のWAXS曲線が示すように非晶性であるから、SAXS図には散乱極大は検知されない。ガラス転移点より約30度高い280℃以上で熱処理したとき、WAXS曲線に(hk0)及び(001)反射が出現し始め、SAXS図にはじめて弱い散乱極大が出現する。熱処理温度が高くなるにつれてSAXS散乱極大はシャープになり散乱強度が増大するとともに、散乱極大に対応する散乱角は低角側にシフトする。この結果は熱処理温度が高くなるほど、より厚い折りたたみ鎖結晶がより規則正しく積層された長周期構造が発現する（図6の長周期の熱処理温度依存性を参照）。この長周期の増加率は次項で述べる延伸膜の熱処理の際の長周期の増大に比べて大きい。[LARC-TPI]は結晶性であるがSAXS図に散乱極大は出現しなかった。これは[LARC-TPI]が結晶性が低いことや結晶と非晶領域の密度差が小であるためである。

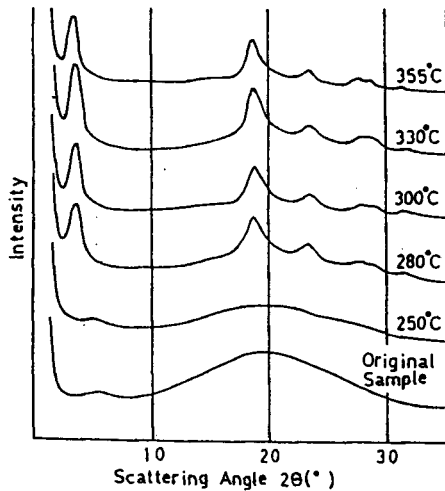


図5 溶融成形後熱処理した膜の广角X線回折強度曲線

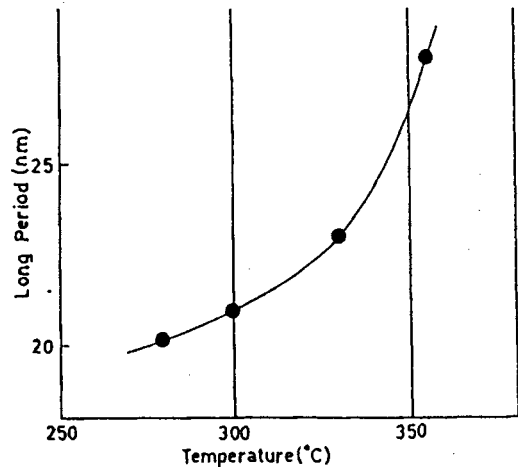


図6 溶融成形後熱処理した膜の長周期の熱処理温度依存性

#### 3.3.4.2 延伸・熱処理過程における高次構造の発現

図7に[TPI]の押し出し成形膜を3.5倍延伸後、強熱処理した膜のWAXS図とSAXS図を示す。WAXS図には赤道上に6個、子午線上に7個、第1-4層線上に8個の反射が存在しており、いずれも斜方晶の結晶構造\*に基ずいて指数付けされる。SAXS図には子午線上に明確な散乱極大が存在しており、多くの柔

軟高分子と同様に結晶領域と非晶領域が交互に積層された長周期構造を持つフィブリルが延伸・熱処理膜を構成していることを示している。

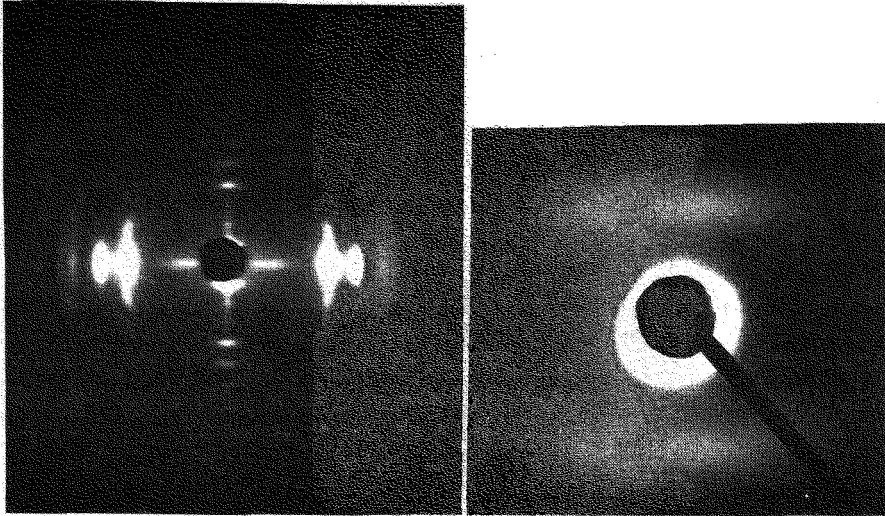


図7 延伸熱処理した[TPI]の広角・小角X線散乱図

図7に示したような延伸構造が発現する過程を検討した結果を示す。図8は熔融成形された[TPI]の原試料( $\lambda = 1.0$ )及びそれを270℃で1.5-3.5倍( $\lambda = 1.5-3.5$ )延伸した試料を355℃で8時間熱処理した膜のSAXS 2次元マップ (SAXSマップ) である。この図より次のような経過を経て延伸構造が発現していることが分かる。

- ①  $\lambda = 1.0-2.0$  :  $\lambda = 1.0$ のSAXSマップの散乱極大に対応する長周期は27nmである。  $\lambda = 1.5-2.0$ では散乱極大が次第に子午線上に集中しはじめるが、この間長周期の変化は少ない。この段階では板状結晶がその間隔をあまり変化させないまま、板状結晶の法線が次第に延伸方向に平行に近づいていく。
- ②  $\lambda = 2.5-3.0$  : SAXマップでは散乱極大が子午線上に集中し2点像になる。この延伸段階では、長周期の変化が大であり、元の板状結晶の破壊や折りたたみ鎖の解きほぐしと、そのフィブリル構造への再編成 (新しい長周期を持つ構造) が起こったことを示している。この過程では結晶のc-軸の配向度が急激に上昇することはWAXS法で確かめてある。
- ③  $\lambda = 3.5$  : SAXマップが示すように、散乱強度が急に低下するとともに散乱極大が層線上に広がってくる。散乱強度の減少は結晶間のタイ分子の増加による結晶-非晶領域の密度差の減少による。散乱強度の層線に沿った広がり、(1)フィブリルの裂断によるフィブリルの幅の減少と(2)延伸構造が全体として4点像を与えるような組織に移行していることに帰せられる。このような延伸物の組織の変化は他のエンジニアリングプラスチックの延伸物においても観察されている。

$\lambda = 3.5$ の試料を強く熱処理したときの高次構造の変化をSAXSマップに基づいて検討した。図8が示しているように、散乱極大が層線上における広がっている角度範囲は熱処理してもほとんど変化しないが、散乱強度は著しく増大する。このSAXSマップを近似的に2点像と仮定し、子午線に沿った強度分布より長周期、半価幅を評価した結果を図10と図11に示す。

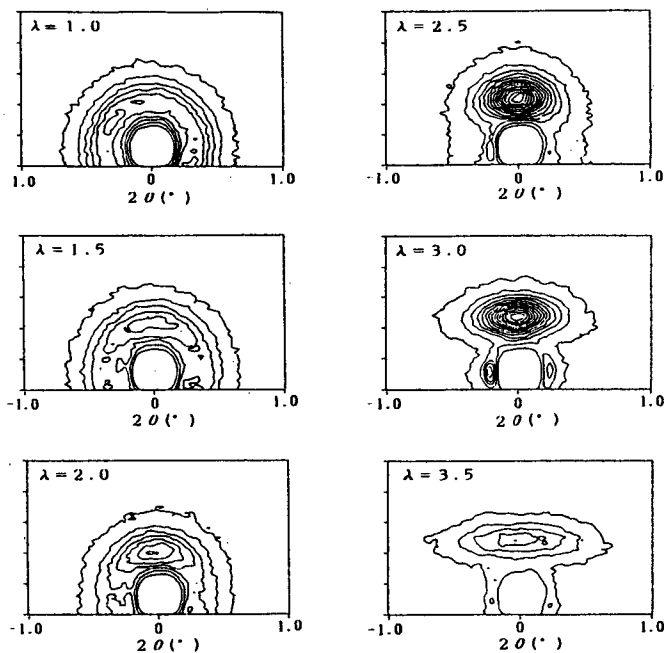


図8 延伸倍率の異なる[TPI]の熱処理試料の小角X線散乱強度の2次元マップ

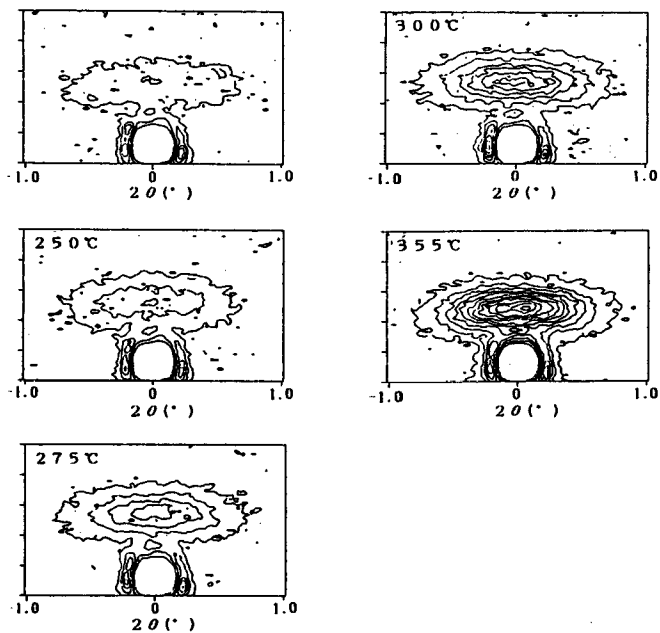


図9 延伸・熱処理した[TPI]の小角X線散乱強度の2次元マップ

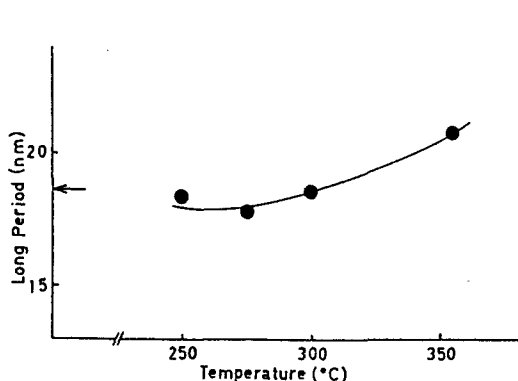


図10 [TPI]延伸・熱処理膜の長周期の熱処理温度依存性

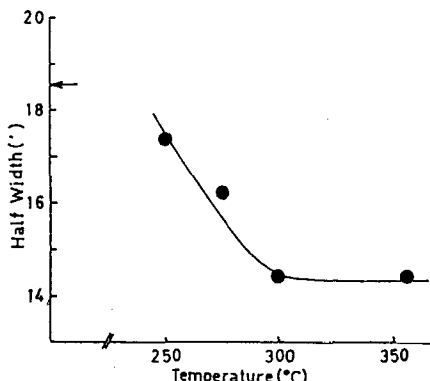


図11 [TPI]の延伸・熱処理膜の子午線上の散乱強度曲線の半価幅

長周期は最初の熱処理の段階で18.5nmから17.9nmへと僅かに減少しているように見える。SAXS図における散乱極大に対応する散乱角にブラッグ式を適用して得られる見かけの長周期は、結晶-非晶領域の積層のゆらぎが大きい系では散乱極大が低角側にシフトして見かけの長周期は大になる傾向がある。延伸した原料がこのような状態にあるとすると、熱処理の初期段階で上記の構造の規則性が向上するにつれて、見かけの長周期がいったん減少する現象も説明される。実際、図9が示すように、SAXSマップの子午線に沿った散乱強度曲線の半価幅はこの熱処理段階で急激に小になる。

延伸した[TPI]の長周期はさらに強い熱処理により17.9より20.9nmへと大になる。この長周期の増大は無配向膜を熱処理したときのそれに比べてかなり小であり、延伸膜では長周期構造の変化が起こりにくいことがわかる。散乱強度は熱処理温度が高くなるにつれて強くなる。これは結晶間のタイ分子の減少と折りたたみ分子鎖の増大による結晶-非晶領域間の密度差の増大に由来するものである。

[LARC-TPI]をガラス転移点以上で延伸・熱処理しても、[TPI]のような高配向試料は得られず、長周期構造も発現しない。[LARC-TPI]は低結晶性であるため分子鎖間すべりで変形に対応しているためと考えられる。

## 文献

1. NASA, U. S. Pat., 4,094,862(1978), 4,543,295(1985)
2. N. T. Wakylun, J. R. Pratt, J. Polym. Sci., Part A. Polym. Chem., 27, 2833(1989)
3. S. Maiti, A. Ray, J. Appl. Polym. Sci., 28, 225(1983)
4. V. P. Privalko, A. V. Pedosenko, L. I. Zamulina, V. I. Shtompel, Vysokomol soyd., A31, 2603(1989)
5. 田中耕三・湯川安子・大須賀博・大島一史・大江 浩・中村昌利・標 公重  
Polymer Preprints, Japan, 38, 3341(1989)
6. 湯浅伸二、辻正晴、高橋利禎、Polymer Preprints, Japan, 40, 2905(1991)
7. 伊藤達朗、高橋利禎、未発表
8. 青山かおり、佐々木隆、高橋利禎、田中耕三、Polymer Preprints, Japan, 41, 4298(1992)
9. K. Okuyama, H. Sakaitani, H. Arikawa, Macromolecules, in press
10. 森峰寛、前田重徳、田中耕三、Polymer Preprints, Japan, 41, 1302(1992)
11. K. Kobayashi, S. Maeda, S. Hosonuma, K. Ohshima, CAMSE '92, No.M-3 (1992)