

# ポリアミド酸エステルを出発物質としたビフェニル型 ポリイミド／ポリイミド分子複合材料

神奈川大工 川上 淳 中村 茂夫 静岡理工科大 古知 政勝  
宇宙科学研 横田 力男

## 【緒言】

剛直な化学構造を持つ高分子をフレキシブルな高分子のマトリックス中に分子状分散させる分子複合材料(Molecular Composite, MC)は新しい高強度、高弾性率材料を生むポリマーブレンドとして多くの注目を集めている。しかしながら強化成分となる剛直高分子は熱力学的に凝集構造を取りやすいため、分子状分散を達成することは容易ではなく、MC化を十分に達成した系に近いと見られるケースは実際には数例しかない。<sup>1) 2)</sup>

我々は剛直な化学構造を持つビフェニル型ポリイミドPI(BPDA/PDA)を前駆体であるポリアミド酸(PAA)の段階で一軸延伸したPIフィルムが高強度、高弾性率を発現することを見いだした。<sup>3)</sup> しかしながら、このフィルムの横方向の強度はフィブリル化のために大変脆い。そこでフレキシブルなPI(BPDA/ODA)とのブレンドによりMC化を行ったところ、フィルム特性の著しい向上が達成された。<sup>2)</sup> このPI/PIブレンドの最大の特徴は有機溶媒に可溶な前駆体PAA溶液を出発物質とするため、混合により容易に分子状分散を達成できる点にある。

しかしながら、PAAはFig.1に示すような平衡反応を起こすことが知られており、この方法によるブレンドにおいては異種PAAのアミド交換反応の存在が予測され、この系の分子状分散は共重合による影響を受けるかなどの指摘がされている。<sup>4) 5)</sup>

そこで、本研究ではアミド交換反応を起こさない系として知られるポリアミド酸メチルエステル(PAE)をPI前駆体として用いたブレンド系を調製し、その相溶性とブレンドフィルムの物性を調べた。また、これらの結果は対応するPAAブレンド系と比較し、アミド交換が相溶性と物性に与える影響について検討を行った。

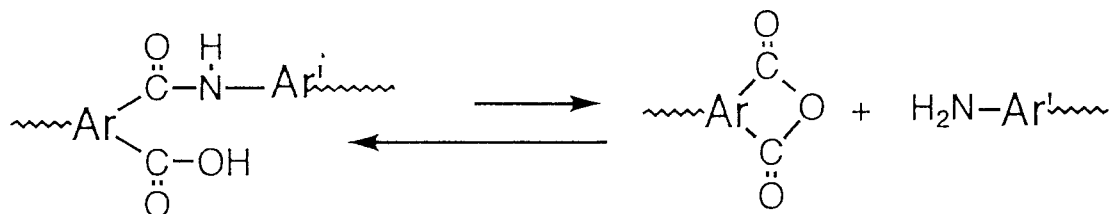
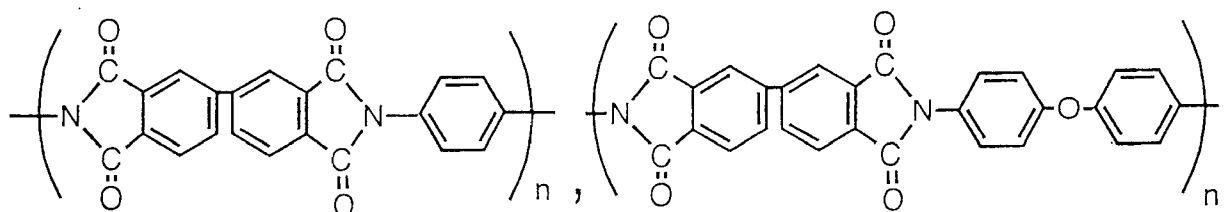


Fig.1 Equilibrium reaction of PAA



PI(BPDA/PDA) from PAA  
PI(BPDMe/PDA) from PAE

PI(BPDA/ODA) from PAA  
PI(BPDMe/ODA) from PAE

Fig.2 Chemical Structure and Symbols of PIs

## 【試料の調製】

前駆物質となるPAEの合成はビフェニル型酸無水物であるBPDAから二段階で誘導した酸クロリドモノマーと各ジアミンとの溶液重縮合により行い、再沈生成して、粉末ポリマーとした。PAEブレンドの調製は任意の組成比で各粉末PAEを秤量し、10wt%となるようにDMAcに溶解させ、混合することにより行った。PAAブレンドについては常法により合成した各10wt%DMAc溶液を混合して行った。ブレンド溶液はいずれも、ガラス板上で50°C/1hでキャストし、前駆体フィルムとした。また、熱イミド化条件はPIの高次構造に大きく影響するため、真空中、右に示した3種類条件下で行った。

standard: 150°C/1h+200°C/1h+250°C/2h  
 anneal: standard+380°C/1h  
 rapid: 380°C/1h

## 【結果と考察】

組成の異なるPAEを用いたブレンド系の調製結果をTable 1に示す。いずれの組成比においても溶液状態、及び相分離が進行すると予想されるキャスト後のフィルムについても均一透明であり、さらに熱イミド化したフィルムも熱イミド化条件によらず、全ての系で透明であり、光学レベルでの相溶が確認された。

Fig.3は各イミド化条件より得たPIブレンドフィルムの動的粘弾性の温度依存性を示したものである。PAA、PAEを出発物質としたPIブレンドとも、いずれの熱イミド化条件下においても、T<sub>g</sub>に対応する $\alpha$ 分散はシングルピークとなり、ミクロレベルでの相溶が実現していることが確認された。ここで、PAAとPAE両ブレンド系の間でのT<sub>g</sub>前後におけるE'の低下やE''の $\alpha$ 分散の形に見られる相違はホモポリマーの構造形成能が異なるためであると推測される。ここには示さないが、ブレンド比を変化させた試料についても、その $\alpha$ 分散は組成に応じてシフトし、且つシングルピークを与えることが明らかとなり、その相溶性が確認された。

Table.1 Preparation of Various PAE Blend System

PI(BPDMe/PDA)/ PI(BPDMe/ODA)	7 : 3	5 : 5	3 : 7
Solution	+	+	+
PAE Film	+	+	+
PI Film standard	+	+	+
PI Film anneal	+	+	+
PI Film rapid	+	+	+

+ : transparent    - : opaque

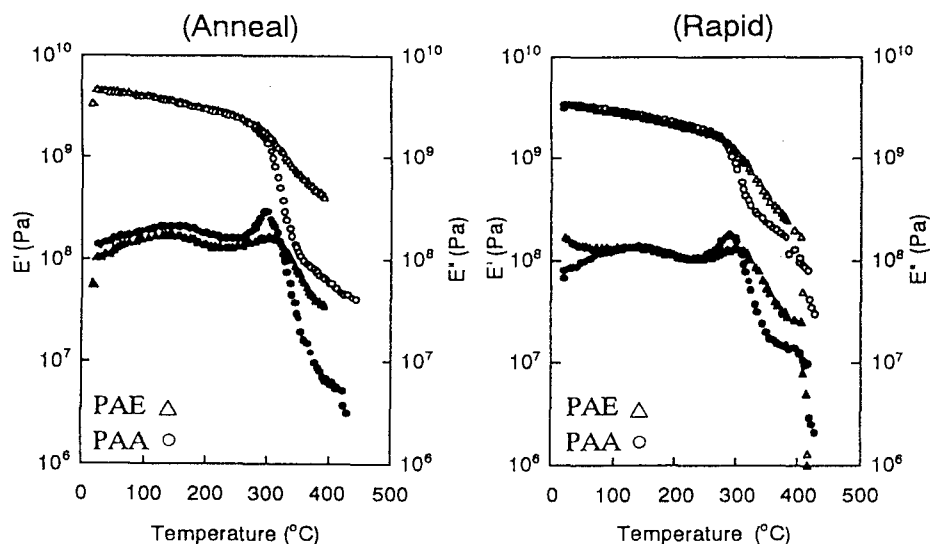


Fig.3 Dynamic Mechanical Properties of Various PI Blend Films (PDA/ODA 7:3 Blend)

次にPAEから得られた各PIブレンドフィルムのTMA曲線をFig.4に示す。各standard試料のTMA曲線は組成に応じ、250°Cから280°C付近にTgに対応する変曲点を示す。Tg以下の線膨張率は剛直成分が増すと大きくなることを示しているが、これはこの熱イミド化条件下では両成分ともホモポリマーの結晶化温度より低温側にあるため、混合系においてもPDA成分の多い方がパッキング状態がルーズなためであると思われる。結晶化が完結したanneal試料では、Tg以下における線膨張率、及びTgに相当する350°C付近の伸びの開始位置は組成に応じたものとなった。一方、これらブレンドフィルムの線膨張率はPAAからの対応する系と比較した場合、そのほとんどが高い値を示すことが明らかとなり、PAEから得られるブレンドフィルムのパッキングはルーズであることを示しており、高次構造に相違が存在することを示した。

また、Fig.4においてフレキシブル成分を多く含む5:5、3:7の系では260°C付近にも二段の伸びを示している。これらの系では、このフレキシブル成分のTgとも見える低温側の伸びは、PI(BPDMe/ODA)ホモポリマーと比較して、より著しくなることが示されている。Tgに対応するとされる伸びがホモポリマーより大きくなることについては、混合系では剛直成分がフレキシブル成分と分子レベルで絡み合うことにより、

フレキシブル成分の結晶化を阻害し、アモルファス領域の占める割合を増加させた結果と見られるが、伸びが二段になることについては現在のところ、はっきりとはしていない。

Table 2は各未延伸フィルムの引張試験によりその引張弾性率を求めた結果である。ジアミンにPDAを用いた面内配向し易い剛直なPIホモポリマーについては、PAE、PAA両者の系とも最終熱イミド化温度の高いanneal、rapid試料では、弾性率の顕著な向上が観察され、面内配向が増加することが推定された。しかしながら、PAEから得られる系はPAAからの系と比較し、全体的に弾性率は低く、PAEからのPIフィルムは面内配向性が低いことを伺わせた。TMA測定から得られた線膨張率がここでは示していないが、PAAからの系の方が小さいという事実からも支持された。一方、ODAを用いたフレキシブルな系については、PAE、PAA両者の系に弾性率の差はほとんど見られなかった。PAE7:3ブレンド系においては、PAAからの系と同様に弾性率は組成に応じて向上し、括弧内の各ホモポリマーの弾性率からの相加平均を求めた複合則に対して極めて良く一致していることがわかり、ミクロレベルでの混合が示された。

Table 3は各PIフィルムの密度測定の結果である。ジアミンにPDAを用いた剛直なPIホモポリマーでは一般的にPAEからの系の方がPAAの系と比較してその密度が低く、ここでも分子間パッキングが疎であることが示され、引張試験の結果を支持するものとなった。一方、ODAを用いたホモポリマーでは、結晶化が完結したanneal、rapid試料で、PAE系の方が対応するPAAの系と比較して、密度が高いことが明らかとなった。この理由については、PAEからの系ではDSC測定における450°C付近の結晶融解と見られる吸熱ピークがPAAの系と比較して顕著に観察されることなどから、PAEからの方が分子鎖が再配列し易く、結晶化度が高くなることによるものと考えている。

これに対しPAE、PAA両者のブレンド系については、括弧内に示した各ホモポリマーの密度の相加平均値に対して、バラつく結果となり、相溶性との関連を見ることは難しかった。この原因については、混合によるパッキング状態の変化や、前述した結晶化の阻害などの要因が複雑に関係していると思われる。

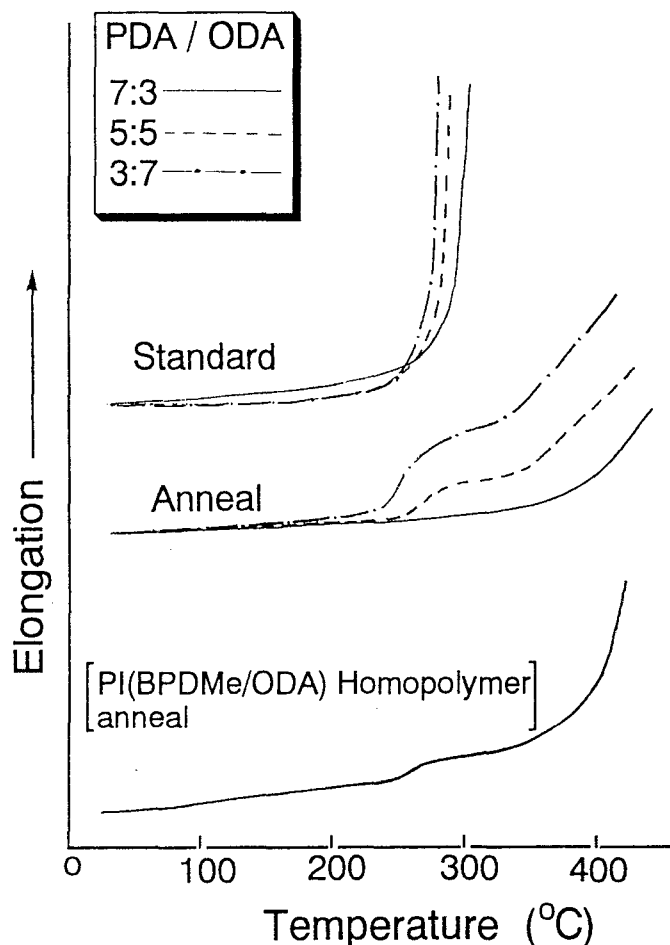


Fig.4 TMA Curves of Various PI Blend Films from PAE

### Fig.3 Tensile Modulus of Various PI Films

	standard		anneal		rapid	
	PAE	PAA	PAE	PAA	PAE	PAA
Diamine : PDA Homopolymer	4.22	6.14	5.75	7.13	5.57	8.21
Diamine : ODA Homopolymer	2.33	2.98	3.45	3.25	3.34	3.19
PDA/ODA 7:3 Blend	3.75 (3.84)	5.02 (5.19)	5.00 (5.06)	5.48 (5.96)	4.74 (4.95)	5.44 (6.70)
PDA/ODA 5:5 Blend	3.53 (3.28)	—	4.47 (4.60)	—	—	—
PDA/ODA 3:7 Blend	3.27 (2.90)	—	3.71 (4.14)	—	—	—

(単位 : GPa)

### Fig.4 Density of Various PI Films

	standard		anneal		rapid	
	PAE	PAA	PAE	PAA	PAE	PAA
Diamine : PDA Homopolymer	1.3930	1.4127	1.4425	1.4415	1.4493	1.4684
Diamine : ODA Homopolymer	1.3515	1.3668	1.4060	1.3977	1.4060	1.3898
PDA/ODA 7:3 Blend	1.3790 (1.3806)	1.4025 (1.4052)	1.4275 (1.4316)	1.4263 (1.4284)	1.4288 (1.4363)	1.4393 (1.4448)
PDA/ODA 5:5 Blend	1.3763 (1.3723)	—	1.4275 (1.4243)	—	1.4275 (1.4277)	—
PDA/ODA 3:7 Blend	1.3662 (1.3640)	—	1.4143 (1.4277)	—	1.4180 (1.4190)	—

(単位 : g/cm<sup>3</sup>)

以上、動的粘弾性、TMA、弾性率などの結果を総合すると、アミド交換を起こさない2種類のビフェニル型ポリアミド酸エステル(PAE)を出発物質とするポリイミドブレンドにおいては、少なくとも、PDA/ODA 7:3ブレンド系では、10nmレベルでの分子状分散が達成されていることが明らかとなった。このことを考慮すると、ポリアミド酸(PAA)を出発物質とした従来のPIブレンドが分子状分散をすることは、アミド交換反応によるものではなく、本質的な現象であることが強く示唆された。しかしながら一方で、アミド交換による共重合化がPIブレンドの高次構造や物性に与える影響については、PAE及びPAAから得られる各ホモポリマーの性質が著しく異なるため、直接的な検討を行うことは難しいと考えられる。

〈参考文献〉

- 1) S.J.Krause, T.Haddock, G.E.Price, P.G.Lenhart, J.F.O'brien, T.Helminiak, W.W.Adams, J.Polym.Sci., Polym.Phys., 24, 1911 (1986)
- 2) R.Yokota, R.Horiuchi, H.Soma, M.Kochi, I.Mita, J.Polym.Sci., Polym.Lett., 26, 215 (1988)
- 3) M.Kochi, T.Iizuka, T.Uruji, I.Mita, R.Yokota, J.Polym.Sci., Polym.Lett., 25, 441 (1987)
- 4) M.Hasegawa, Y,Shindo, T.Sugimura, K.Horie, R,Yokota, I.Mita, J.Polym.Sci., Polym.Chem., 29, 1515 (1991)
- 5) J.A.Kreuzer, D.L.Goff, Mat.Res.Soc.Symp.Proc., 227, 11 (1991)