

# ポリイミドの自発的分子配向挙動

東邦大理 長谷川匡俊・堀本順人・奥田健治・進藤洋一  
宇宙科学研 横田力男, 静岡理工科大理工 古知政勝

**【緒言】** 半剛直性ポリイミドPI(BPDA/PDA) (BPDA:3,4,3'4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride, PDA: *p*-phenylenediamine)の前駆体ポリアミド酸(PAA) フィルムを室温で約50%一軸延伸(この段階ではあまり配向していない( $f=0.1$ )) した後、金属枠に両端を固定して熱イミド化すると分子配向が顕著に高くなることを見出した。**[1]** また同様に、基板上にキャストされたこのPAAフィルムを熱イミド化するとポリマーセグメントがフィルム面に対して平行に並ぶ即ち面内配向が起こることもわかった。**[2]** 通常のポリマー系では、配向フィルムの高熱処理は一般に配向緩和を引き起こすので(結晶化のようなローカルな分子配向は別にして)、特定のPI系に見られる熱処理による巨視的配向の増加を我々は自発的分子配向と呼ぶことにする。イミド化反応に伴う自発的配向のメカニズムを調べることはより精密な物性制御のために重要である。本研究では主にBPDA型PI系に焦点を絞り、棒状の可視吸収二色性色素をPAA主鎖中に共有結合(ラベル化)することにより、剛直および屈曲成分から成る二成分系PI/PI分子複合体中の各々の成分ポリマーおよび各ホモポリマーの一軸分子配向挙動を比較しPI/PI二成分ブレンドの相溶性と自発的配向の程度との関係について述べる。

**【実験】** 共有結合性のジアミンプロープ(PEDI)は酢酸亜鉛無水物(触媒)の存在下キノリン中180℃, 4時間, よく乾燥したペリレンテトラカルボン酸二無水物と10倍モルのオルトトリジンから合成した。900モノマー単位当たり1分子の割合でこのプロープをPAAの主鎖中に共重合した。この二色性色素の $S_0 \rightarrow S_1$ 吸収帯の遷移モーメントの方向は分子長軸と平行であるので(ポリマーセグメントと遷移モーメントのなす角度はゼロとみなせる)、その吸収二色比測定からポリマー鎖の配向状態を広範囲の膜厚のフィルムについて調べることができる。PAA(BPDA/PDA)/PAA(BPDA/ODA) (ODA: oxydialinile)ブレンドにおいて前者のみ及び後者のみをラベル化した二つのブレンド系を設定した。PAA/PAAブレンドフィルムはアミド交換を避けるため、各々のPAA溶液(10wt%)を10分間機械的によく混合して脱泡後、すぐ60℃でキャストして作製した。一軸配向ブレンドフィルムのPEDIの可視吸収二色性スペクトル測定(垂直入射)からPAA及びPI両段階での配向度 $F=(D-1)/(D+2)$ , ここで二色比 $D=A^{\parallel}/A^{\perp}$ をPAA段階での延伸率の関数として求めた。金属枠に両端を固定した延伸PAAフィルムの熱イミド化は特に断わらない限り150℃1h, 200℃1h, 250℃2h窒素中で行った。

**【結果と考察】** **(1) BPDA型PIホモポリマー系の自発的配向挙動**  
図1にジアミン成分が異なる3種類のBPDA型PI系の延伸率に対するF値を示す。F-DR曲線はPAA段階では鎖構造に殆ど依存しない。また当然のことながらわずかに40%程の一軸延伸では殆ど分子配向していない。しかしながら熱イミド化後では強い鎖構造依存性が見られた。DR=40%と比較すると、半剛直性BPDA/PDA系では熱イミド化による顕著な自発的配向が見られたが、屈曲性BPDA/ODA系では熱イミド化によって逆に配向緩和が起こった。先に述べたように熱処理に対する配向挙動は後者の系の方が一般的であり、前者の系で見られた挙動は極めて珍しい現象である。なぜならイミド化によってポリマー鎖が剛直化したからといって必ずしも巨視的な配向が進行する必然性はなく、前駆体と同じセグメントの配向分布のまま硬化することは可能であるからである。図1においてバルキーな側鎖を有するが主鎖の直線性はBPDA/PDA系と同じである

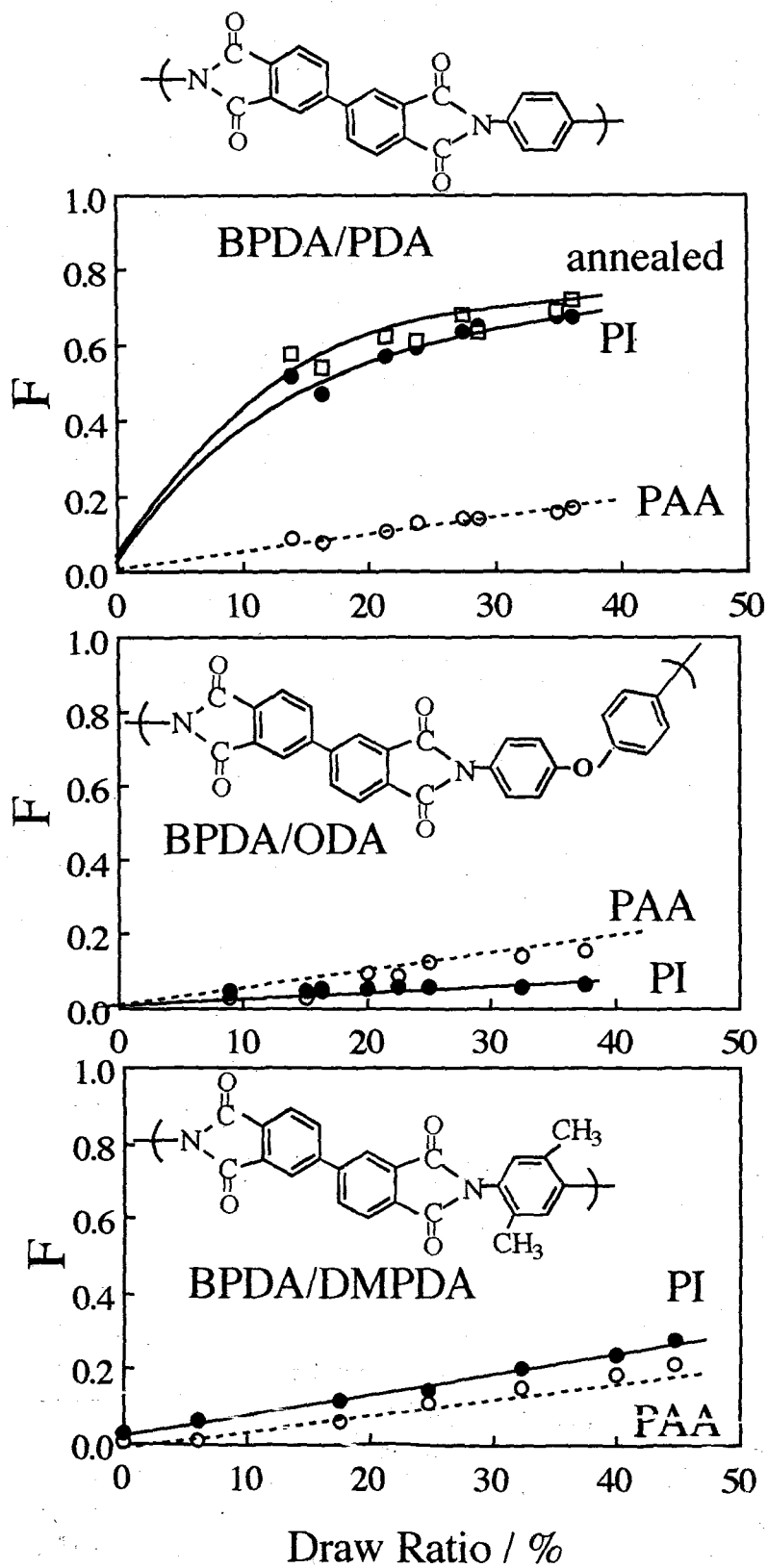


Fig.1 Orientation function of PAAs and PIs as a function of draw ratio for BPDA/PDA, BPDA/ODA, and BPDA/DMPDA systems.

BPDA/DMPDA系(DMPDA: 2,5-dimethyl-p-phenylenediamine)では意外にも熱イミド化に伴う顕著な自発的配向が起こらなかった。このPIフィルム(step 250°C)の密度(1.3097 g/cm<sup>3</sup>)はPI(BPDA/PDA)のそれ(1.4260 g/cm<sup>3</sup>)と比べてはるかに小さく分子パッキングがルーズであることが伺える。以上のように主鎖の剛直性以外にポリマー鎖間パッキング(相互作用)も自発的配向に影響を及ぼす重要な因子であることがわかった。室温から250°Cまで1°C/minおよび6°C/minの昇温速度で熱イミド化した場合後者の方が幾分高いF値が得られた。また一定延伸率のPAAフィルム中の残存溶媒量が減少すると共にイミド化後のF値がわずかに低下した。これらの結果はイミド化反応時の分子運動性も(上述の構造因子ほどではないが)自発的配向に若干影響を及ぼす因子であることを示している。

## (2) PI/PI二成分ブレンド中の各々の成分ポリマー鎖の自発的配向挙動

相溶性ブレンドであるBPDA/PDA/BPDA/ODA系[3]をとりあげる。まず始めにBPDA/PDA成分のみをラベル化し、この二成分ブレンド中の剛直鎖成分のみの配向を調べた。相溶性がよいということは異種ポリマー鎖間でよく接触(相互作用)していることを意味する。図2に混合比=10/0, 7/3, 5/5, 3/7について、PAAとPI両段階でのFを延伸率に対してプロットした。PAA段階ではDRの関数としてのFは混合比に殆ど依存せず低い値を示すが、PI段階即ち熱イミド化による自発的配向は混合比に大きく依存した。BPDA/PDAホモポリマーでは顕著な自発的配向が見られることを先に示したが、ブレンド中の屈曲性BPDA/ODA量が増加するにつれて剛直成分(BPDA/PDA)の自発的配向が抑制された。

一方、屈曲成分のみをラベル化した同一の二成分ブレンド系では剛直分量が増えるにつれて逆にBPDA/ODA鎖の自発的配向が促進された(図3)。BPDA/ODAホモポリマーでは自発的配向が観測されるどころか若干配向緩和してしまう事実と比較すると、これらの結果から、熱イミド化時の自発的分子配向はその鎖を取り巻く他の鎖の配向挙動に強く影響を受ける、一種の“協同現象”であると推測される。この結論は、分子間相互作用の弱いBPDA/DMPDAホモポリマー系では自発的配向が殆ど起こらないが、剛直鎖同士が十分に接触しあえるBPDA/PDAホモポリマーではそれが顕著に起こる事実からも支持される。

次にラベル化BPDA/PDAとラベル化していないBPDA-PMDA/ODAコポリマーとの相分離ブレンドをとりあげる。前者とPMDA/ODAの二成分ブレンドは相分離系であり[4]、そのフィルムは強く白濁する。マトリックスとしてのBPDA-PMDA/ODAコポリマー中のPMDA量を調節することにより、この二成分ブレンドの相溶性をコントロールできることがわかった。一例として図4にBPDA/PDAと上述のコポリマー(BPDA:PMDA=5:5)とのブレンド(5/5)のF-DR曲線を示す。このブレンドは相分離系であるがフィルムの濁りがわずかであるので分光学的測定が可能である。図4に見られるように先に示した相溶性ブレンドと比べて相分離系の方が熱イミド化に伴う自発的分子配向の程度が明らかに顕著であり、しかもBPDA/PDAホモポリマー系と同程度のF値を示した。このように、分子複合材料の機械的強度を決定づける剛直成分の自発的配向度が剛直成分PIの化学構造(直線性)だけでなくマトリックスとしての屈曲成分との相溶性にかなり支配されることがわかった。即ち、相溶性が良すぎるとかえって弾性率を犠牲にする結果をまねく。これらの結果は熱イミド化に伴う自発的配向挙動が隣接ポリマー鎖間で分子配向を誘発しあう協同効果によるメカニズムによることを支持している。

## 【文献】

- [1] M.Hasegawa, Y.Shindo, T.Sugimura, R.Yokota, M.Kochi, I.Mita, *J.Polym.Sci.: B*, **32**, 1299 (1994).
- [2] M.Hasegawa, T.Matano, Y.Shindo, T.Sugimura, submitted to *Macromolecules*.
- [3] R.Yokota, R.Horiuchi, M.Kochi, H.Soma, I.Mita, *J. Polym. Sci.: C*, **26**, 215 (1988).
- [4] M.Hasegawa, I.Mita, M.Kochi, R.Yokota, *Polymer*, **32**, 3225 (1991).

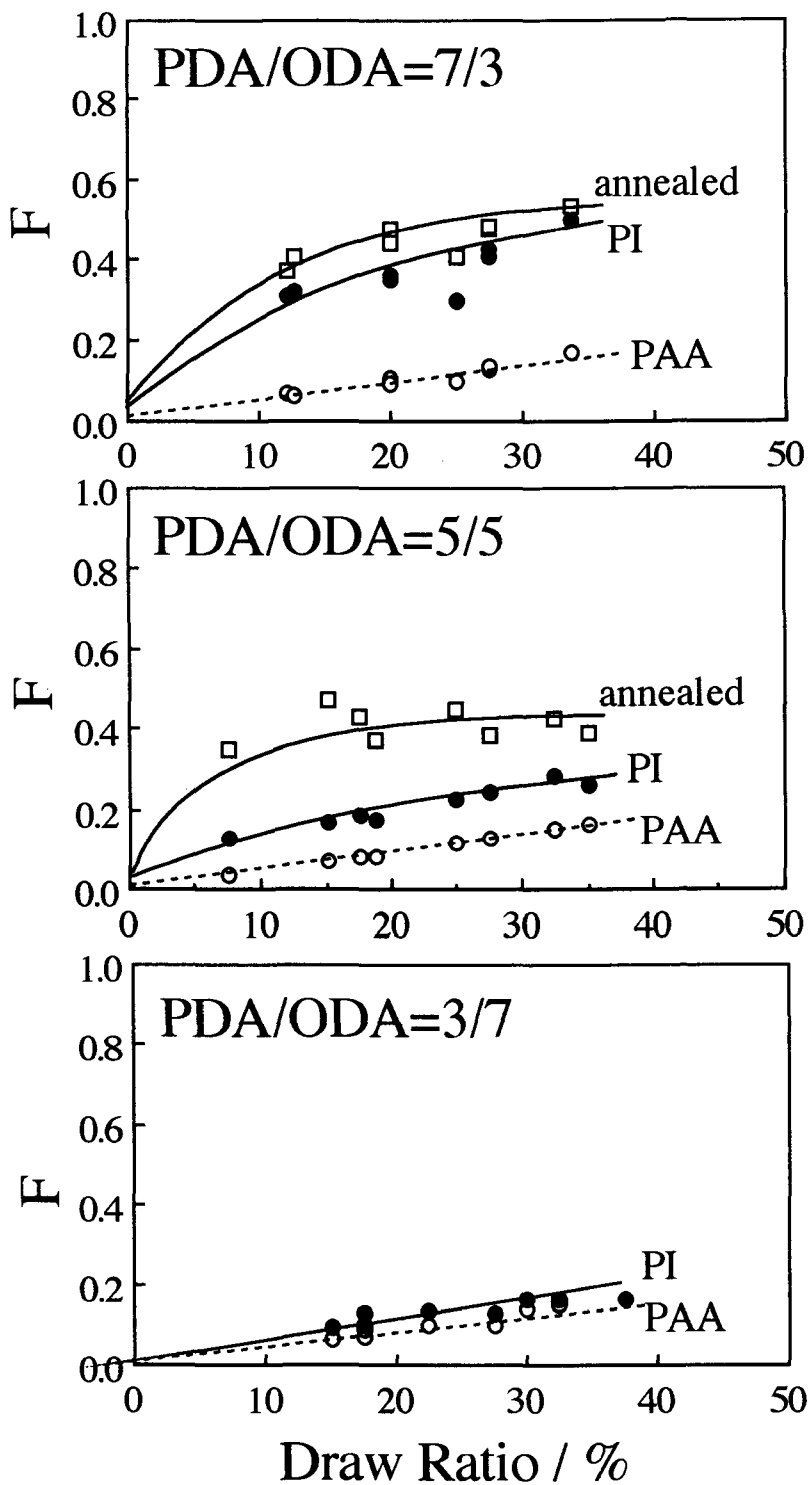


Fig.2 Orientation function of labeled BPDA/PDA chains in binary blend of BPDA/PDA with BPDA/ODA as a function of blend ratio.

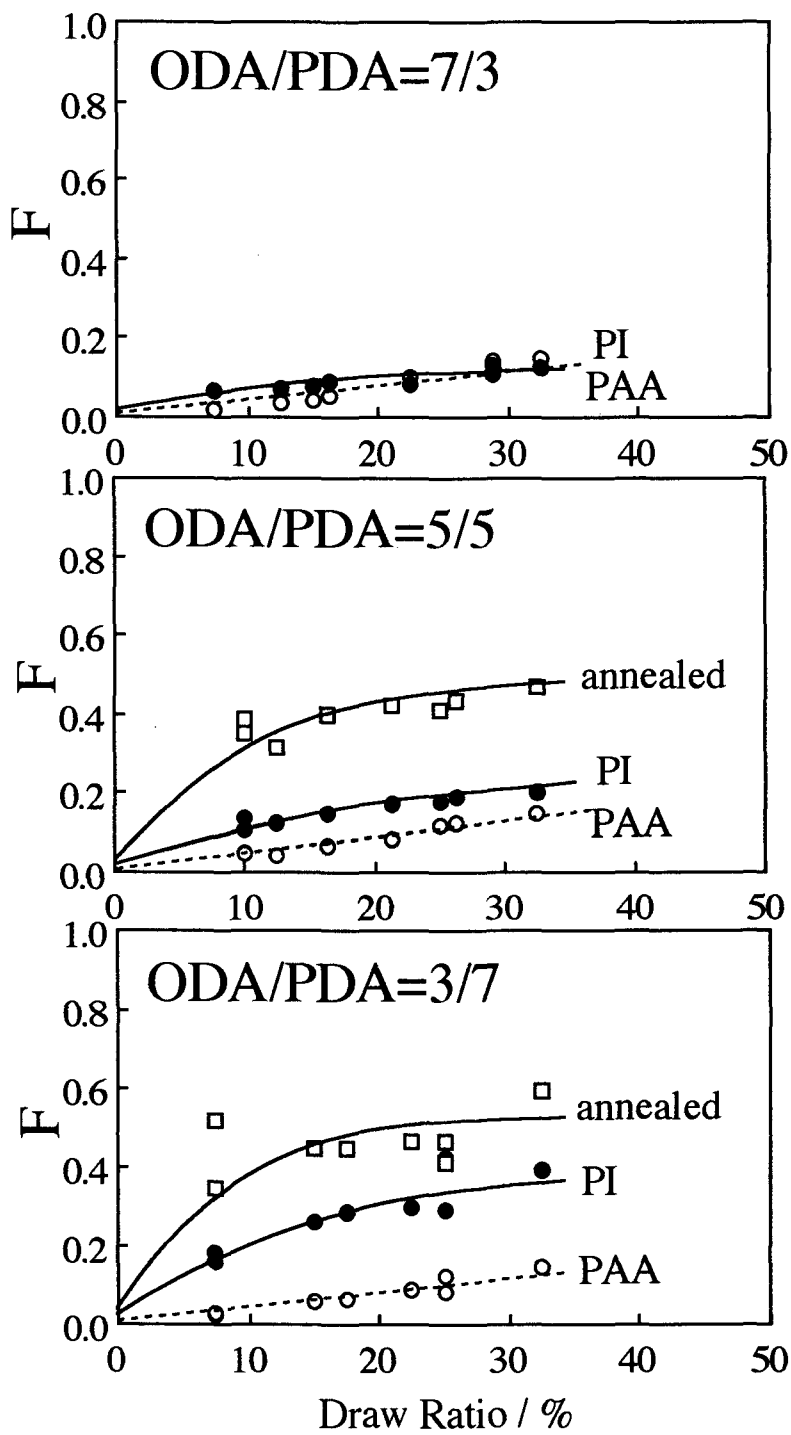


Fig.3 Orientation function of labeled BPDA/ODA chains in binary blend of BPDA/PDA with BPDA/ODA as a function of blend ratio.

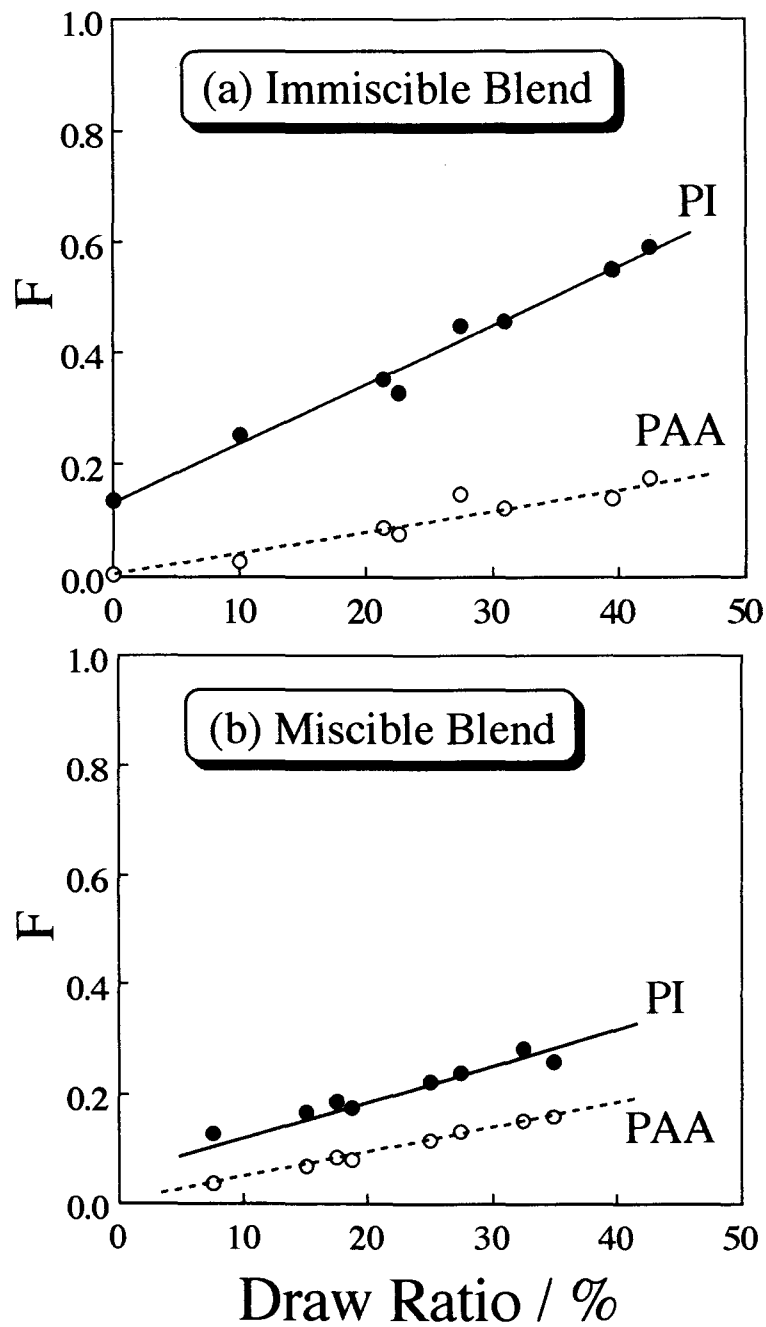


Fig.4 Orientation function of labeled BPDA/PDA chains in binary blend (5 / 5) systems:

(a) BPDA/PDA / BPDA-PMDA/ODA

(b) BPDA/PDA / BPDA/ODA.