

# PAA膨潤延伸フィルムを用いたPI(PMDA/PDA)の高強度化 に及ぼすビフェニルイミド成分の影響

神奈川大工 ○増田晃良、中村茂夫 東邦大理 押田昭智  
静岡理工科大 古知政勝 宇宙科学研 横田力男

## 緒言

高分子の高強度・高弾性率化を図るには、特定の方向に分子鎖を配向させる必要があり、多くの高強度・高弾性率高分子は、一軸延伸の技術により分子配向させ、伸びきり鎖を実現した異方性の高い高次構造をとっている。分子鎖が剛直で直線性の高い芳香族ポリイミド (PI) は高強度化に有利で、その分子配向法は、PIのガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) 前後で延伸を行い配向させる熱延伸法<sup>1)</sup>、PI前駆体のポリアミド酸 (PAA) を延伸し、固定後熱イミド化し配向させる冷間延伸法<sup>2)</sup>に代表される。なかでもPAAが有機溶剤に可溶である特徴を生かした延伸方法が、数多く用いられているが、とりわけ膨潤延伸法は、最も効果的な延伸配向法として期待されている。

すでに我々は、最も高強度・高弾性率の期待される完全棒状ポリイミドPI(PMDA/PDA)の前駆体フィルムを用い膨潤延伸、高強度化を試み、弾性率112Gpa (延伸率300%) のフィルムを得た<sup>3)</sup>。しかし、この値は理論弾性率505.3Gpa<sup>4)</sup>に比較すると十分ではなく、理由としてPI(PMDA/PDA)の高結晶性が配向を阻害すると推測した。

そこで本研究では、この完全棒状ポリイミドPI(PMDA/PDA)の高い力学的特性を引き出すために、直線性を崩すことなく結晶性を低下させる目的で、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA) を導入した共重合体やブレンドを用い膨潤延伸一方向延伸配向を試み、PAA膨潤延伸フィルムを用いたPI(PMDA/PDA)の高強度化に及ぼすビフェニルイミド成分の影響について調べた。

## 実験

PAAフィルムの膨潤延伸には、常法により作製したsemi-dry PAAフィルムを用いた。Fig.1に化学構造と略号を示す。膨潤溶媒は、コポリマー及びコポリマーを用いたブレンドフィルムでは、エチレングリコール (EG) を、ホモポリマー及びホモポリマーどうしのブレンドの場合については、EGにDMAcを混合したものをを用いた。膨潤延伸は、自作の膨潤延伸装置に、90mm×10mmのPAAフィルムを取り付け、膨潤溶媒に5分間浸漬後、40~65℃の温度範囲で、最高250%まで行った。延伸したフィルムは、2-プロパノールで洗浄・乾燥後、金枠に固定し、減圧下で下記の条件で熱イミド化した。熱イミド化条件; 150℃/1h + 200℃/1h + 250℃/2h + 330℃/2h + 400℃/1h + 450℃/1min

## 結果・考察

### 1. 膨潤状態の検討

高分子の膨潤延伸において、最適膨潤状態すなわち、膨潤溶媒や膨潤温度等の把握が前提となる。そこで本研究では、始めに各々の組成のPAAフィルムにおける膨潤状態を調べた。膨潤率の

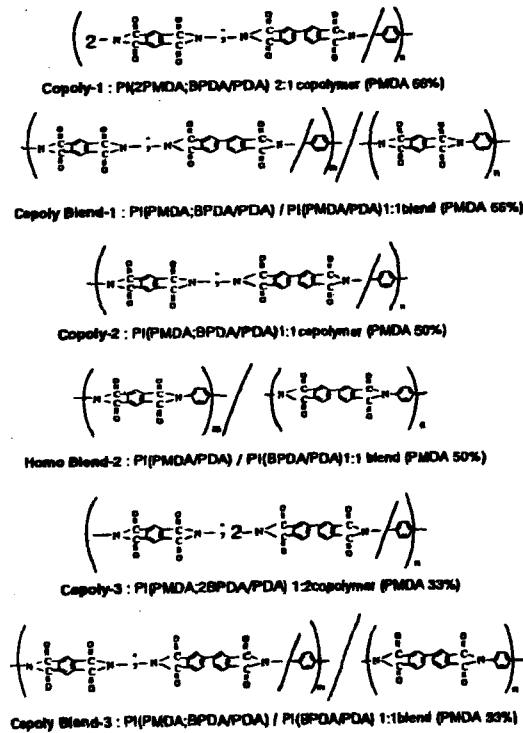


Fig.1 Structure Formula of PI blends and PI copolymers

測定は、PAA試験片を10mm×10mmに切り出し、EGに50°Cで5分間浸漬させた後、表面に付着した膨潤液をろ紙でふき取り、すばやく秤量して求めた。初期重量 $W_0$ と膨潤後の重量 $W$ として、膨潤率 ( $W/W_0$ ) とした。

膨潤溶媒EG(100%)の膨潤温度50°Cにおける膨潤率をPMDA含有率との関係でプロットしたものをFig.2に示す。コポリマー及びコポリマーブレンドについては、いずれも280%前後の膨潤率を示し、PMDAの割合が増しても良く膨潤していることを示す。これに反して、ホモポリマー1:1のブレンドであるHomo Blend-2は、他の系とは、異なり低い膨潤率となっている。

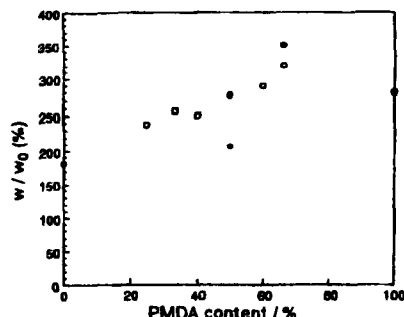


Figure 2 Dependence of  $w/w_0$  on PMDA contents for swollen PAA blend and copolymer films  
Swelling Temp.: 50 °C, Swelling Solvent: EG(100%)  
●: Copolymer and Homopolymer, ○: Copoly Blend, □: Homo Blend

## 2. (1:1)コポリマーと(1:1)ホモポリマーブレンドの膨潤延伸

Fig.2のホモポリマーブレンド (Homo Blend-2) の膨潤率は、Fig.2から他の系よりも低い。この理由として同組成のコポリマーに比べホモポリマーブレンドの溶解性は各ホモポリマーの中の低溶解性の成分に支配されると思われる。特にここでは、PAA時のHomo Blend-2フィルムは、不透明で、Homo Blend-2を形成するPAA(PMDA/PDA)とPAA(BPDA/PDA)が非相溶であることが示され、この理由から均一膨潤できずに低い膨潤率になると推測される。

Fig.3はHomo Blend-2及び同組成の共重合体、Copoly-2の膨潤延伸によるPIの弾性率と延伸率の関係である。均一に膨潤するCopoly-2は、100%延伸までの低延伸率で弾性率は直線的に上昇し、その後は緩やかに上昇し200%延伸で最高110Gpaの高弾性フィルムとなる。これに比べ、不均一膨潤し白化したHomo Blend-2は、弾性率の増加が低く200%延伸でも40Gpaに止まる。Fig.4にこれに対応する破断強度と延伸率の関係を示す。一見して明らかなように、延伸Homo Blend-2の破断強度は、未延伸フィルムよりも低く、欠陥を多く含むことを示す。一方、Copoly-2の破断強度は、弾性率に比例して向上し100%延伸で1.3Gpaの高い値を示し、200%延伸では1.4Gpaとなり、このフィルムが均質なことを伺わせる。

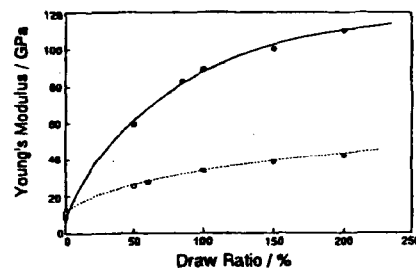


Figure 3 Dependence of Young's modulus on draw ratio for drawn PI blend and PI copolymer films  
●: Copoly-2 ○: Homo Blend-2

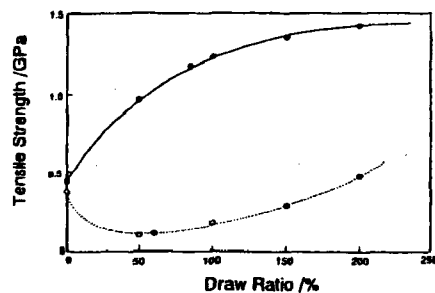


Figure 4 Dependence of tensile strength on draw ratio for drawn PI blend and PI copolymer films  
●: Copoly-2 ○: Homo Blend-2

以上のことから膨潤延伸による一方向配向化には、均一膨潤が前提でありホモポリマーブレンドではHomo Blend-2のように、条件達成が難しくコポリマーあるいはホモポリマーの成分を含有するコポリマーを一成分として用いたブレンドが、有利であることが明らかとなる。従って本研究では、組成比を細かく変えられるという利点を含むPI(PMDA;BPDA/PDA)1:1copolymer (Copoly-2)を一種の相溶化剤としたPI(PMDA/PDA)、PI(BPDA/PDA)ホモポリマーとのブレンドを作製し、膨潤延伸一方向配向に及ぼす完全棒状構造(PMDA/PDA)の関係を調べた。

## 3. 膨潤延伸フィルムの機械的性質

Fig.5にFig.1で示したコポリマー及びコポリマーブレンドの延伸率と弾性率の関係を示す。はじめにPMDA66%を含むCopoly-1は、PMDA50%含むCopoly-2に対してより高い機械的特性が期待されるが、実際は250%延伸で40Gpaと低い弾性率に止まり、分子鎖配向が進みにくいことを示し注目される。Copoly-1と同組成の相溶Copoly Blend-1についても同様に低い弾性率になっている。

またCopoly Blend-1については、延伸率に対する弾性率の上がり方が低い延伸率から直線的で既に、報告したPI(PMDA/PDA)単独の膨潤延伸率と弾性率との関係<sup>3)</sup>とよく似ていることからこのCopoly Blend-1中も主としてPI(PMDA/PDA)の成分が反映していると予想される。一方、屈曲鎖の含有率が多く延伸配向効率が低いと思われるCopoly-3 (PMDA33%)は、予想に反して100%延伸で100GpaとCopoly-2を大きく上まわる低延伸率からの急激な弾性率の上昇を示し、250%延伸で120Gpaになるまでなだらかに弾性率が上昇していることを示している。この傾向は、Copoly-3と同組成のCopoly Blend-3についても、同様に延伸配向性に顕著な組成依存性があることを示している。

Fig.6は、これに対応した延伸率と破断強度の関係である。PMDA66%のCopoly-1は、低い弾性率の増加挙動と同様に200%延伸で0.7Gpaと低い値に止まり、Copoly Blend-1については、未延伸試料と変化が見られず、延伸配向効率が低いことを改めて示す。一方、PMDA33%のCopoly-3については、高い弾性率を反映して、85%延伸で1.9 GPaと急激な上昇を示している。ここで100%延伸以降についてのデータは、あまりにフィルムが強靱で、測定するに至らなかったことが注目される。Copoly-3と同組成のCopoly Blend-3については、Copoly-3に及ばないものの250%延伸で1.8Gpaの破断強度を示した。コポリマーが、ブレンドに比べ高い強度特性を示す理由としては、コポリマーブレンドの方がよく相溶しているとはいえ各々のポリマーの膨潤状態がミクロなレベルで不均一で統計的な欠陥を含む可能性が高く、破断強度を下げる原因となると考えられる。このことは他の組成でも、コポリマーの方が破断強度が高くなる傾向からも示されている。

Fig.7は、弾性率とPMDA含有率の関係を示す。ここでは、Fig.1の試料に加え、BPDA成分の最適値を調べる目的で、Copoly-3のPMDA含有率付近のCopoly Blend-4 (PMDA40%)、Copoly Blend-5 (PMDA25%)を試みた。その結果、(PMDA25%)になると弾性率は下がり、PMDA含有率33%が極大値を示すことがわかった。このことから高弾性フィルムを得るには、単にPMDA成分を増やすのではなく、剛直鎖と屈曲鎖のバランスをとり、分子配向のための分子鎖再配列がしやすい状態をつくることが重要であると判明した。

#### 4. 延伸配向性

Fig.8は、最も弾性率の増加が激しいCopoly-3の延伸率と密度の関係を示す。分子鎖の充填状況と密接に関係する密度測定は、配向を知る有力な手段であるがこの図は、弾性率と比例し低延伸率から急激な上昇を示している。これはCopoly Blend-3が低延伸率から一軸延伸によ

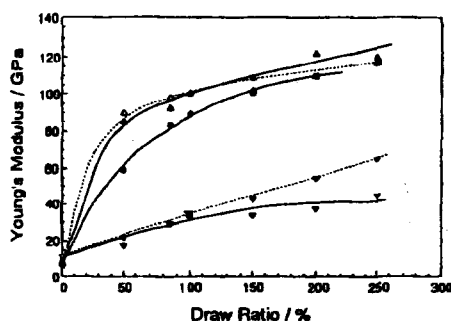


Figure 5 Dependence of Young's modulus on draw ratio for drawn PI blend and PI copolymer films  
▽:Copoly-1, ▽:Copoly Blend-1, ●:Copoly-2, ▲:Copoly-3, △:Copoly Blend-3

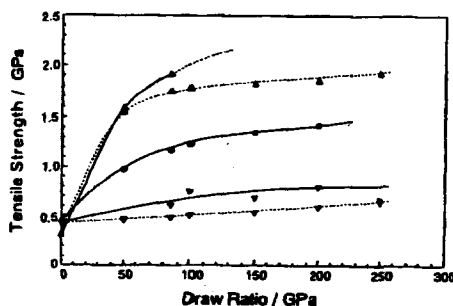


Figure 6 Dependence of tensile strength on draw ratio for drawn PI blend and PI copolymer films  
▽:Copoly-1, ▽:Copoly Blend-1, ●:Copoly-2, ▲:Copoly-3, △:Copoly Blend-3

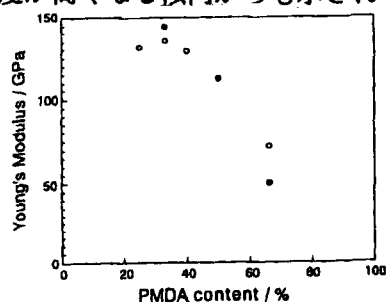


Fig.7 Maximum Young's modulus of the uniaxially oriented PI copolymer and blend films v.s. their PMDA contents  
●:copolymer ○:Copoly Blend

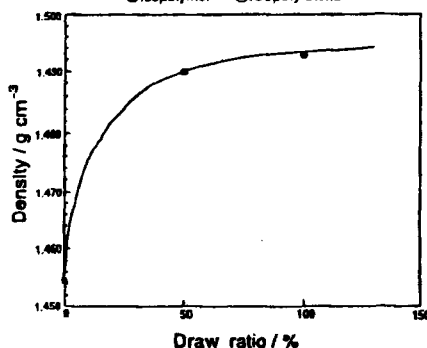


Fig.8 Dependence of density on draw ratio for Copoly-3 (PMDA33%) films

り高配向し、異方性の高い凝集構造をとることを裏づけている。

Fig.9は、相溶Copoly Blend-3の延伸および未延伸フィルムのTMA曲線を示す。一見して明らかのように、未延伸フィルムの曲線は一般的な正の熱膨張率を示している。一方、100%延伸フィルムの曲線は、負の熱膨張率を示している。この延伸フィルムに見られる挙動は、高強度・高弾性率高分子に類似する挙動で、このことから高強度・高弾性率化が図られたことを示す。

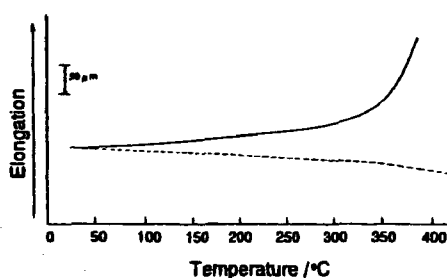


Figure 9 TMA curves of Blend-3 films  
— Draw Ratio 0% , --- Draw Ratio 100%



Figure 10 WAXD pattern of swollen drawing Copoly-2 (PMDA50%) film

Fig.10は、Copoly-2 (PMDA50%) の広角X線写真を示す。広角X線写真は、異方性の高い結晶パターンを示しており、実際に分子の配向が進行し、異方性の高い凝集構造が形成されたことを改めて示す。また、広角X線回折の結果については、別項にゆずる。

## 結論

1. 膨潤延伸一方向配向に際しホモポリマーブレンドでは、PI(PMDA/PDA)とPI(BPDA/PDA)は、非相溶で共通する膨潤条件を見出すのに困難であり、これを解決する手段として双方の成分要素を含むコポリマーPI(PMDA;BPDA/PDA)1:1copolymer (Copoly-2)を相溶化剤として用いるコポリマーブレンドが有効であることが判明した。
2. 分子鎖の一方向配向のしやすさには、PMDAの含有率と密接な関係があり、予想に反して屈曲性を多く含む、PMDA含有率33%のとき最も高い強度特性を示すことが明らかとなった。
3. PIフィルムの弾性率と破断強度は、Copoly-3 (PMDA33%) で、弾性率 $E=145\text{Gpa}$ 、破断強度 $\sigma_b=2.38\text{Gpa}$ の高い値となった。
4. 均一膨潤するフィルムを膨潤延伸するとき、分子鎖配向は、低延伸率で顕著なことが弾性率のデータから明らかにされた。

## 参考文献

- 1) a: T.Kaneda, T.Katsura, K.Nakagawa and H.Makino, J.Appl.Polym.Sci.,**32**,3133- 3149(1986)  
b: T.Kaneda, T.Katsura, K.Nakagawa and H.Makino, J.Appl.Polym.Sci.,**32**,3151-3176(1986)
- 2) M.Kochi,R.Yokota,T.Iizuka and I.Mita, J.Polym.Sci., Part B, Polym.Phy.,**28**, 2463-2472(1990)
- 3) R.Yokota,A.Oshida and M.Kochi, 8th CIMTEC Intern.Conf.1994,FAENZA,Italy
- 4) K.Tashiro and M.Kobayashi, SEN-I GAKKAISHI,**43-2**,79-91(1987)