

# 接触角測定によるポリイミド表面構造の解析

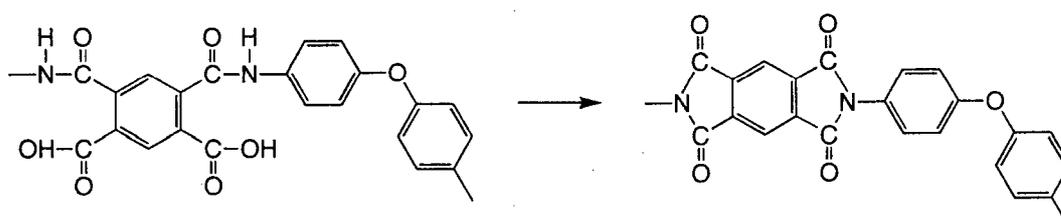
豊橋技科大 竹市 力、左 敏、松本明彦、堤 和男

## 要 旨

代表的な耐熱性高分子であるポリイミドの表面構造を解析することを目的として、イミド化率の異なるポリイミドフィルムを合成し、表面自由エネルギーを測定した。ポリイミドフィルムはポリアミド酸をガラス板上にキャストした後、50~300°Cで加熱処理することにより調製した。フィルムのガラス板に接していた面ならびに空気に接していた面について、種々の液体を用いた接触角測定を行い、表面自由エネルギーを決定した。イミド化の進行に伴い、表面自由エネルギーの分散成分はガラス側、空気側ともにほぼ一定であったが、極性成分はいずれの場合も大きく減少した。イミド化に伴う極性成分の減少は、ガラス側と比較して空気側で顕著であった。これはガラス表面のシラノール基とポリアミド酸の極性基との相互作用の影響でイミド化が妨げられているためと考えられる。

## 緒 言

ポリイミドは優れた耐熱性と力学的特性を有する高分子であり、繊維強化プラスチック (FRP) のマトリックス樹脂としての利用が期待されている。FRPの物性や耐熱性には、樹脂の構造や、繊維と樹脂との界面の性質が大きく影響することが知られている。本研究では、イミド化率の異なるポリイミドフィルムを調製し、それらの表面自由エネルギーを接触角測定により求め、イミド化率と表面自由エネルギーの相関、ポリイミドの表面構造などについて検討した。



## 実 験

### 1. イミド化率の異なる試料の調製

ポリイミドには代表的なカプトンタイプ(PMDA/ODA)を合成して用いた。ポリアミド酸のN,N-ジメチルアセトアミド溶液をガラス板上にキャストし、50°Cで16時間真空乾燥した。次いで、100°Cで1時間真空加熱処理を行なった後、130°C~200°Cの間の温度で1時間真空加熱処理した。その後、空气中300°Cで1時間加熱処理した。

## 2. 接触角の測定<sup>1)</sup>

接触角は液滴法（一液法）により測定した。測定する液体の飽和蒸気で満たされた容器内に水平に置いたフィルム上に微量注射器を用いて液滴を作り、その接触角を読み取り顕微鏡で測定した。測定は液滴の左右について各 10 回行い、平均値を採用した。液体としては、水、グリセロール、ヨウ化メチレン、エチレングリコールの四種類を用いた。

### 結果と考察

各液体の接触角を空気側とガラス側について測定した結果を表 1、2 に示す。これらの値を用い、表面自由エネルギーの低い固体の場合に用いられる Kaelble の方法<sup>2)</sup> によって、表面自由エネルギー ( $\gamma_s$ ) とその分散成分 ( $\gamma_s^D$ ) ならびに極性成分 ( $\gamma_s^P$ ) を求め、表 3、4 に示した。その際、付着仕事の分散成分および極性成分ともに、幾何平均則によるものと仮定した。

表面自由エネルギーの分散成分は空気側、ガラス側ともに、加熱処理温度によらず 30 mJ/m<sup>2</sup> 程度でほぼ一定であった。一方、極性成分は空気側で 18 mJ/m<sup>2</sup> から 5.4 mJ/m<sup>2</sup> に、ガラス側で 19 mJ/m<sup>2</sup> から 13 mJ/m<sup>2</sup> 程度にそれぞれ減少した。これは、加熱温度の上昇に伴ってイミド化が進行し、極性官能基であるカルボキシル基やアミド基が減

Table 1 Contact angles of PMDA/ODA polyimide ( air side )

Treatment (°C)	50	100	130	150	170	200	300
Water	54.3	57.1	66.4	74.0	77.3	81.9	75.8
Glycerol	40.5	43.5	56.2	61.0	62.3	67.8	61.2
Methylene iodide	32.8	34.2	36.7	38.4	40.3	40.7	31.8
Ethylene glycol	30.4	31.3	44.6	49.7	50.1	54.8	48.6

Table 2 Contact angles of PMDA/ODA polyimide ( glass side )

Treatment (°C)	50	100	130	150	170	200	300
Water	53.3	53.9	61.3	64.4	63.0	68.6	68.3
Glycerol	37.9	40.3	47.2	49.8	52.2	52.5	52.4
Methylene iodide	31.3	31.9	33.9	30.6	31.9	34.0	49.5
Ethylene glycol	29.2	30.2	37.3	39.9	42.7	43.9	38.0

少してイミド基になり、表面が疎水的になったためと考えられる。300°Cで加熱処理したフィルムをイミド化率100%とみなし、各温度で加熱処理した試料のIRスペクトルの1776cm<sup>-1</sup>の吸収帯の吸光度の比からイミド化率を求めた。イミド化率に対する、 $\gamma_s$ 、 $\gamma_s^D$ ならびに $\gamma_s^P$ の変化を図1、2に示す。ガラス側が空気側に比べて極性成分の減少が少ないのは、ガラス表面のシラノール基とポリアミド酸のカルボキシル基やアミド基が水素結合してイミド化を妨げているためと考えられる。極性液体である水との付着仕事 $W_w$ は表3、4に示すようにイミド化の進行とともに低下している。

また、空气中 300°Cで熱処理したフィルムでは、200°Cまでの熱処理試料の傾向と一転して、表面自由エネルギーが増大している。これは、空气中 300°Cで熱処理することにより、イミド化の進行とともに、表面が空气中の酸素で酸化あるいは分解されているためと考えられる。

Table 3 Surface free energy of PMDA/ODA polyimide ( air side )

Treatment (°C)	$\gamma_s^D$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_s^P$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_s$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$W_w$ (mJ/m <sup>2</sup> )
50	30.5	18.1	48.6	115.3
100	30.6	16.4	47.0	112.3
130	30.1	11.2	41.3	102.0
150	31.0	7.1	38.1	92.8
170	31.3	5.5	36.8	88.8
200	31.6	3.8	35.4	83.1
300	34.2	5.4	39.6	90.6

Table 4 Surface free energy of PMDA/ODA polyimide ( glass side )

Treatment (°C)	$\gamma_s^D$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_s^P$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_s$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$W_w$ (mJ/m <sup>2</sup> )
50	31.1	18.5	49.6	116.3
100	30.7	18.2	49.0	115.7
130	31.2	13.6	44.8	107.2
150	32.8	11.2	44.0	104.3
170	31.3	12.6	44.9	105.2
200	32.5	9.2	41.7	99.2
300	27.1	12.5	39.6	99.3

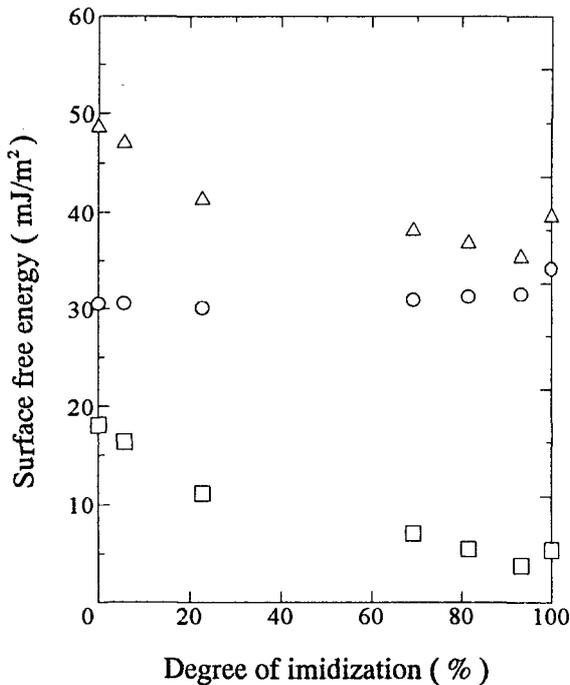


Fig. 1 The surface free energy of PMDA/ODA polyimide ( air side )  
 $\Delta \gamma_s$  ,  $\circ \gamma_s^D$  ,  $\square \gamma_s^P$ .

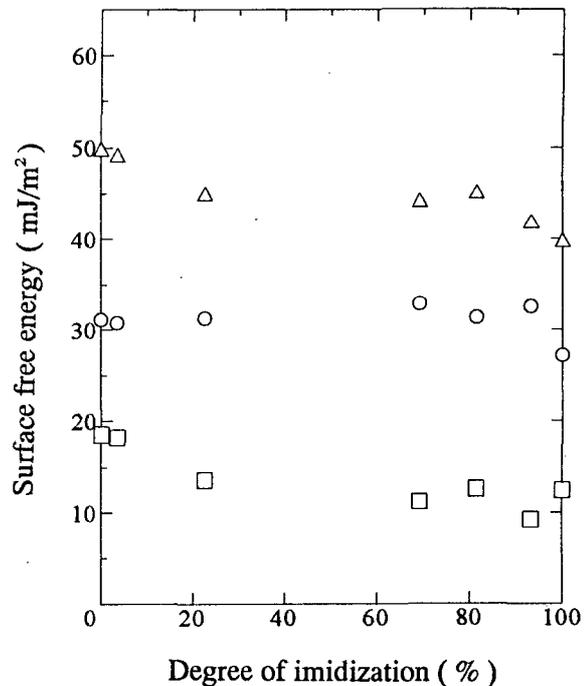


Fig. 2 The surface free energy of PMDA/ODA polyimide ( glass side )  
 $\Delta \gamma_s$  ,  $\circ \gamma_s^D$  ,  $\square \gamma_s^P$ .

## 結 論

- ・ ポリアミド酸からポリイミドへの化学反応に伴う表面官能基量の変化と表面自由エネルギー変化の相関を、接触角法を用いて明らかにすることができた。
- ・ 表面自由エネルギーの極性成分がイミド化に伴って大きく減少することが定量的に解析できた。一方、分散成分はほとんど変化しなかった。
- ・ フィルムの空気側に比べ、ガラス側では表面自由エネルギーの極性成分の減少が少なかった。これはガラス表面のシラノール基とポリアミド酸の極性官能基との水素結合によって、イミド化が妨げられているためと考えた。
- ・ 空气中 300°Cで 1 時間加熱処理すると、一転して、空気側の表面自由エネルギーが増大した。これは、ポリイミドフィルムの空気側表面が空气中的酸素により酸化され、極性の官能基が生成しているためと考えられる。

## 参考文献

1. Z. Kessaissia, E. Papirer and J-B Donnet, J. Colloid and Interface Sci. **82**, 526 (1981).
2. D. H. Kaelble, "Physical Chemistry of Adhesives" Wiley Interscience, New York, 149-170, 1967.