

# ビフェニル型ポリイミドブレンドの 相溶性と高次構造形成

宇宙科学研 川上淳 横田力男 静岡理工大 古知政勝  
東邦大理 長谷川匡俊 ロシア科学アカデミー L.Vladimirov

[緒言] 前回、我々はアミド交換反応を起こさないポリイミド前駆体であるポリアミド酸(メチル)エステル(PAE)を出発物質としたビフェニル型ポリイミドブレンドについて、その相溶性を検討し、この系が容易に分子状分散を達成することを明らかにした。その結果から、ポリアミド酸(PAA)を出発としたPI/PIブレンドも同様な挙動となり、その相溶性は、本質的な現象であることを報告した<sup>1)</sup>。そこで、今回はPAE及びPAAを出発としたビフェニル型PIブレンド系について、結晶化を中心とした高次構造形成挙動を調べ、両者の比較を行うと共に相溶性との相関性について検討した。

[試料] ポリイミドは前回同様、Fig.1に示した2種のタイプを用いた。PIフィルムの熱イミド化は150°C/1h + 200°C/1h + 250°C/2hで行ったもの(standard)と、さらに380°C/1hの熱処理を加え、結晶化を完結させたもの(anneal)の2種類を作製した。

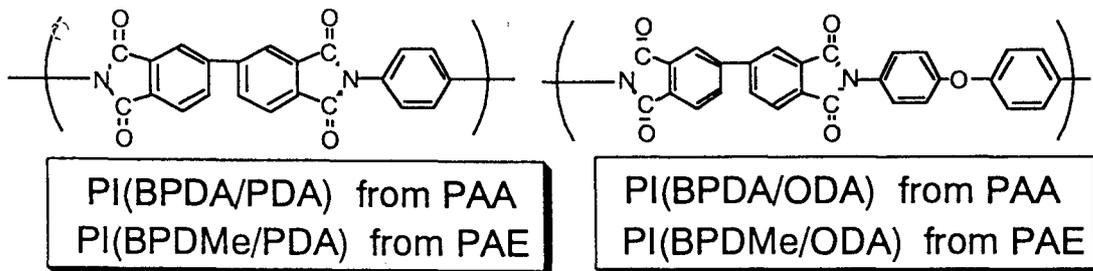


Fig.1 Chemical Structure and Symbols of Polyimides

## [結果と考察]

### 1. 動的粘弾性による検討

初めに、annealイミド化によるPIブレンドフィルムの貯蔵弾性率 $E'$ の温度依存性をFig.2(PAA系)、Fig.3(PAE系)に示す。

Fig.2より、剛直成分であるPI(BPDA/PDA)ホモポリマーに対して、ODA成分の増加に伴い、 $E'$ の変曲点( $T_g$ )は低温側にシフトし、その低下の割合も大きくなり、PDA/ODAブレンド比が30/70付近でその低下が最大となり、フレキシブル成分であるPI(BPDA/ODA)と比較しても、より顕著となっていることが明らかとなった。一般に、動的粘弾性変化の $T_g$ に対応する $E'$ の低下の大きさは、系の架橋密度や結晶化度等の高次構造に大きく影響され、非晶域が系全

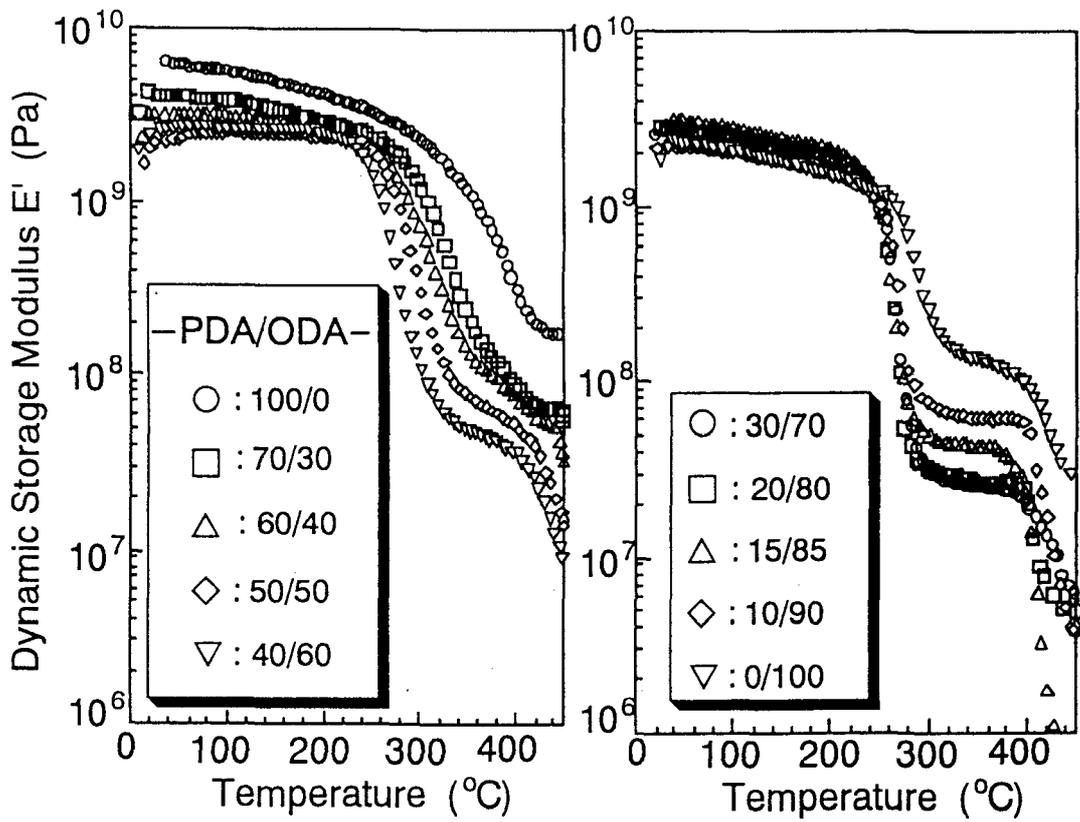


Fig.2 Temperature Dependence of Dynamic Storage Modulus  $E'$  vs. Blend Composition on Various PI Blend films (PAA System).

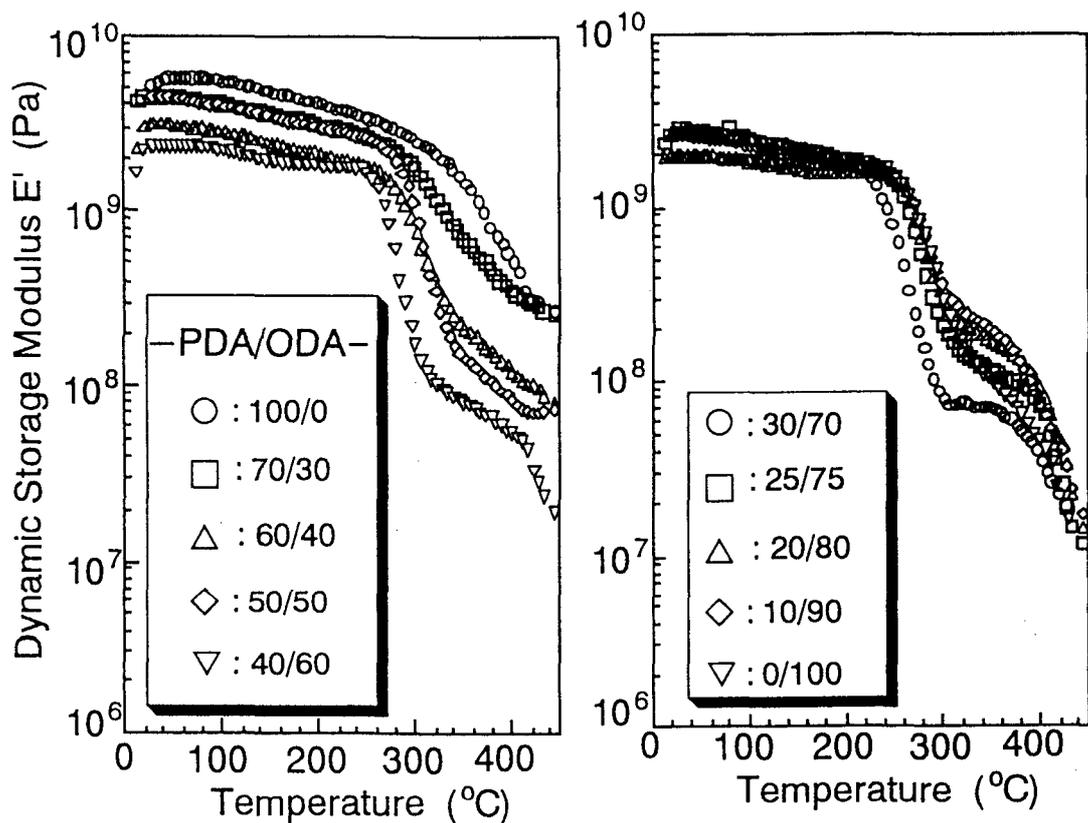


Fig.3 Temperature Dependence of Dynamic Storage Modulus  $E'$  vs. Blend Composition on Various PI Blend films (PAE System).

体に対して占有する割合に比例して大きくなると考えられる<sup>2)</sup>。このことより、この組成ではフレキシブル成分の結晶化が混合により妨げられ、非晶域が占める割合が増加した結果と考えられ、この組成域付近で最も分子レベルでの相溶化が最も進行していることが明らかとなった。

同様に、PAE系(Fig.3)においても、PDA/ODA 30/70付近でE'の低下が最大となっていることがわかった。しかしながら、この系ではODA成分を僅かに含む組成域(PDA/ODA 10/90~20/80)ではODAホモポリマーと比較して、E'の低下が小さくなることが観察され、PAA系との相違を示した。

Fig.4には、これらをまとめた、E'の低下の大きさとブレンド組成比の関係を示した。これより、ブレンドによる結晶化の阻害はPAA、PAE系共にPDA/ODA 30/70付近で最大となっていることが良くわかる。PAE系におけるPDA/ODA 10/90~20/80で一時的に結晶化が促進する理由については、PI(BPDMc/ODA)中における極僅かのPI(BPDMc/PDA)の存在が、結晶核としての作用をしていると考えられるが、PAA系との挙動の違いについては現在のところわかっていない。また、Fig.4より、PAAとPAEの系を比較すると、E'の低下の大きさはPAA系と比較して、大部分の組成で小さいことがわかり、全体的にPAE系の結晶化度が高いことも明らかとなった。これは前回、説明したように、ホモポリマーの性質の違いによる影響が大きいと考えている。

## 2. DSCによる検討

PI(BPDA/ODA)及びPI(BPDMc/ODA)においては分子構造が比較的、屈曲性であるため、standardイミド化状態からのanneal過程で結晶化と考えられる明瞭な発熱ピークがDSCにより観察される。そこで、standardイミド化フィルムの結晶化挙動を調べるため、DSC測定を行った。得られたDSC曲線をFig.5に、結晶化発熱量とブレンド組成比の関係をFig.6にそれぞれ示した。

まずFig.5より、両者の系ともにPDA成分を僅かに含む組成域(PAA系ではPDA/ODA 10/90~30/70、PAE系ではPDA/ODA 15/85~25/75)でその結晶化発熱ピーク

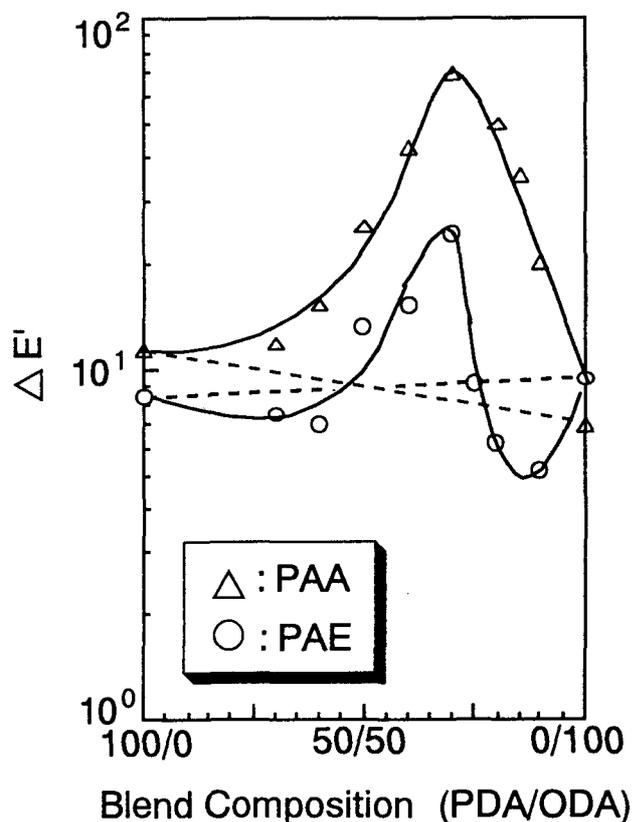


Fig.4  $\Delta E'$  vs. Blend Composition on Various PI Blend Films (anneal).

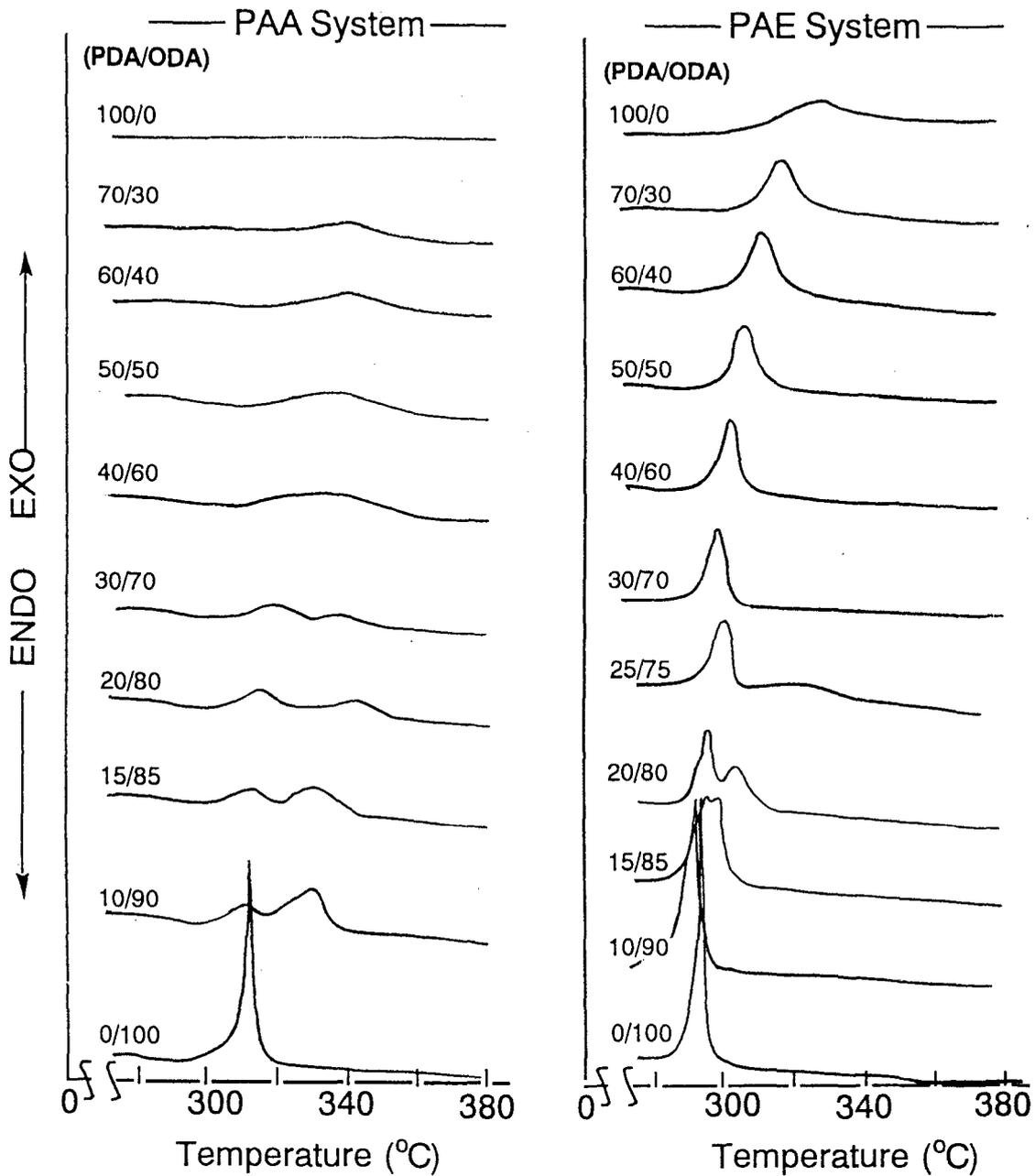


Fig.5 DSC Curves of Various PI Blend Films (standard).

両ホモポリマー成分が独立して結晶化し、相分離をしている様にも見える。しかしながら、PAA系のPDA/ODA 10/90~15/85組成に着目すると、高温側のPDAホモポリマーの結晶化とも思われる発熱ピークは、PDA成分が全組成の10~15%しか含まれていないのに対し、低温側のODAホモポリマーと思われるピークより明らかに大きく観察されることからして、このスプリットするピークが相分離による両ホモポリマーの独自の結晶化発熱ピークとは考えられない。動的粘弾性の項で述べたように、PAE系において、PDAを僅かに含む組成で  $E'$  の低下が減少し、系の結晶化度が増加することは、このような単一系に僅かな第二成分が添加された組成における結晶化挙動の特殊性と密接な関係があると考えられる。

次に、このときの結晶化発熱量を見るとFig.6より、PAA系ではPDA/ODA

30/70~40/60付近で、PAE系でも30/70付近の組成域において、点線で示す組成より求めた各ホモポリイミドに対する発熱の計算値に比べ、最もズレが大きいことが明らかとなった。これより、PAA、PAE両系ともにこの組成域付近で最も結晶化が阻害される傾向にあることが明らかとなり、動的粘弾性の結果と対応するものとなった。また、この傾向は特にPAE系で顕著であるが、これはPAE系では剛直成分

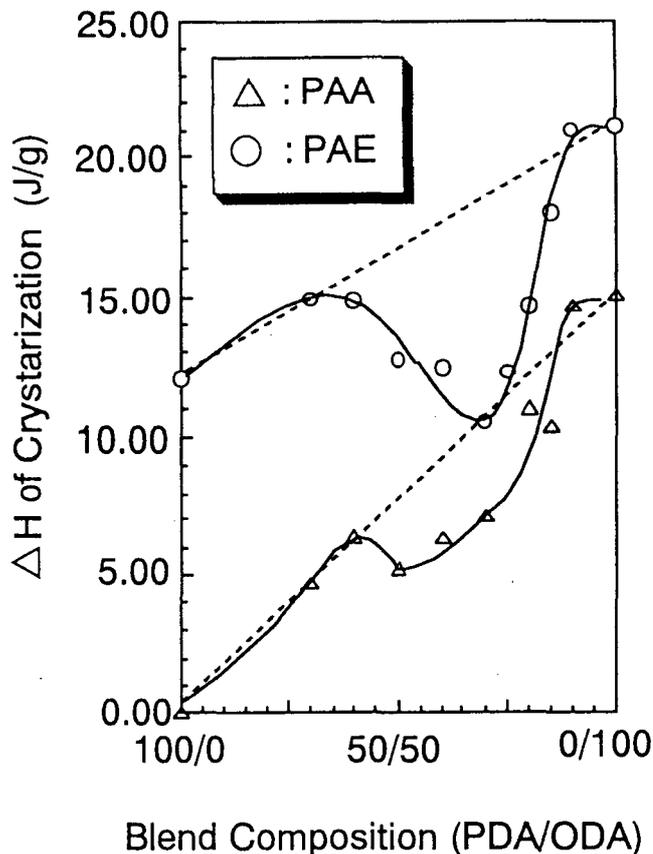


Fig.6 Calorific Value of Crystallization by DSC vs. Blend Composition on Various PI Films (standard)

であるPDAホモポリマーもDSCにより結晶化発熱が観察されることからして(PAA系ではPDAホモポリイミドは結晶化発熱は観察されない~Fig.5参照)、両ホモポリイミドが結晶化に寄与するため、図中の縦軸(発熱量)の差が大きくなったと考えられる。

### 3. 赤外線吸収スペクトル (IR) による検討

近年、FT-IRの発達により、これまで測定困難であった微細なスペクトルの検出、定量が可能となり、これを用いた高分子の構造解析が行われてきている。一般に、多相系高分子の構造解析は各々のホモポリマーの吸収が重なるなどして困難な要素が多いが、本項では高分子ブレンドの新しい構造解析として、FT-IRを用いたPIブレンドフィルムの結晶性の検討を試みた。Fig.7に一例としてPI(BPDMc/PDA)のIRスペクトルを示した。図中、P1で示した $739\text{cm}^{-1}$ の吸収(Ar変角)は熱処理による変化を起こさず、これを標準ピークとした。一方、 $768\text{cm}^{-1}$ の吸収はPDA、ODA両ホモポリイミドに共通するビフェニル構造(酸無水物成分)の非晶部分に相当するstructure-sensitiveな吸収であり<sup>3)</sup>、これをP2として、系全体に対する非晶部分の占有割合 $P2/P1$ を求めた。Fig.8には $P2/P1$ と組成比の関係を示した。この図では、縦軸 $P2/P1$ が上にいくほど非晶部が占める割合が多いことを示す。

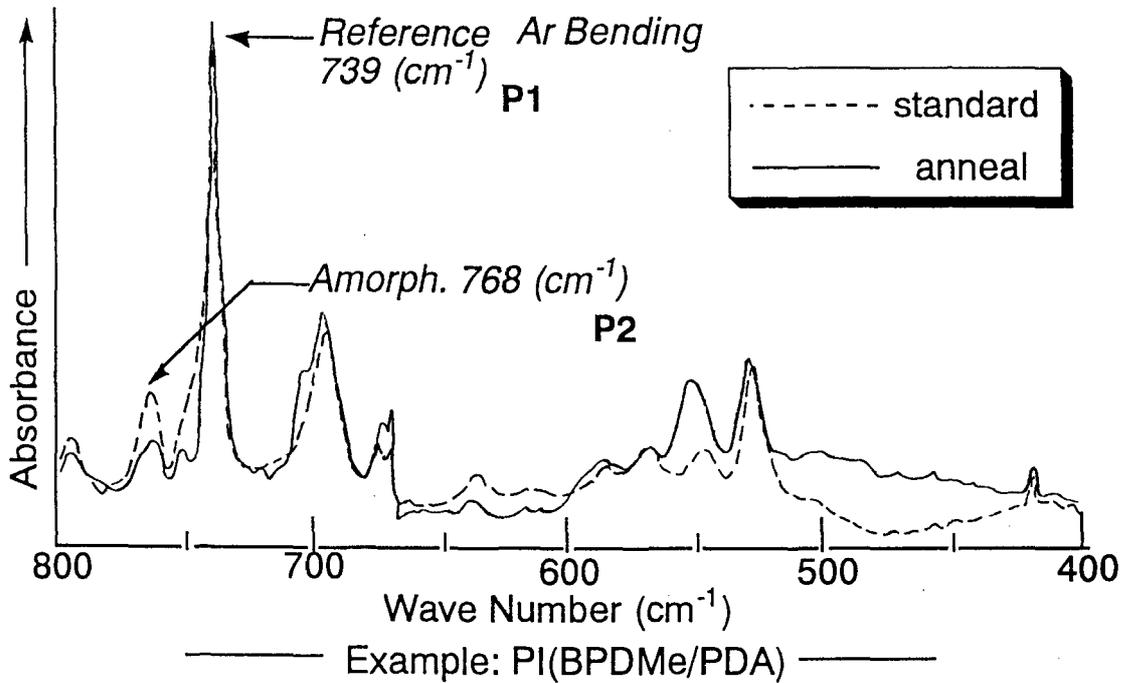


Fig.7 Spectral Changing by Annealing on IR Spectra.

Fig.8より、結晶化の完結したanneal試料において、PAAとPAEの両系を比較すると、全体的にPAA系の方が非晶部分を多く有することがわかる。即ちPAE系の方が結晶化が完結した場合の結晶化度が高いこと示すもので、先の動的粘弾性の項で述べた結果と良く一致した。一方、図中のstandardからannealへのP2/P1変化量はDSCによる結晶化発熱量に対応するものと思われるが、ここではその相関性ははっきりしなかった。anneal試料のP2/P1は点線で示すホモポリイミドからの計算値に比べ、PAA系でPDA/ODA 25/75、PAE系でPDA/ODA 40/60付近で最もズレが大きく、非晶部を多く有していることを示し、この組

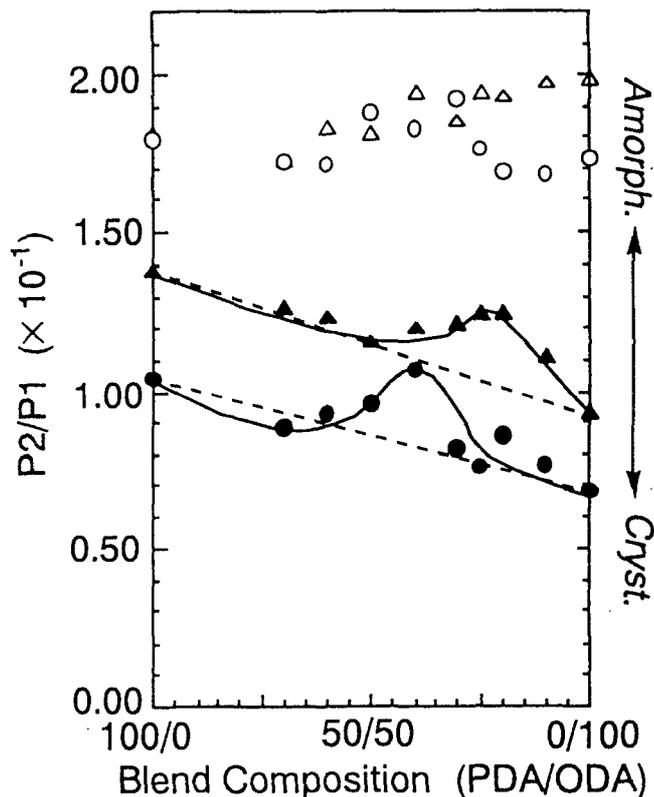
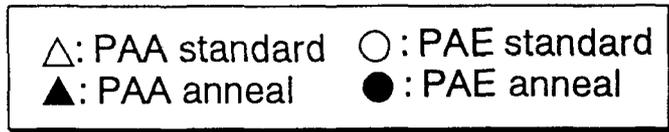


Fig.8 P2/P1 by IR Spectra on Various PI Blend Films.

成域で最も結晶化が阻害されていることがわかった。動的粘弾性の結果と、横軸（組成）にややズレがあるが、この方法からも構造形成挙動が調べられることが明らかにされた。

以上に示したように、結晶化を中心としたビフェニル型ポリイミドの高次構造形成挙動を熱的、動力学的、分光学的に検討したところ、相溶ブレンド系における高次構造形成は特異な挙動を示すことが明らかとなった。

—参考文献—

- 1)川上淳, 中村茂夫, 横田力男, 古知政勝, ポリイミド最近の進歩1995, 81 (1996)
- 2)L.E.Nielsen, 高分子と複合材料の力学的性質, 化学同人, 87 (1976)
- 3)L.Vladimirov, 長谷川匡俊, 横田力男, 古知政勝, ポリイミド最近の進歩1996 in Press.