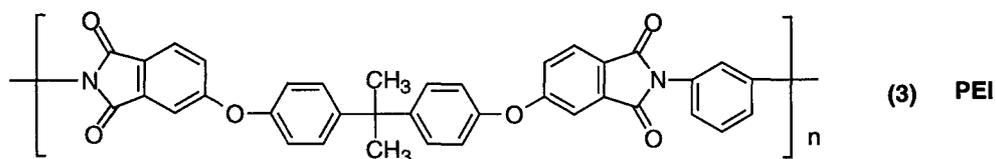
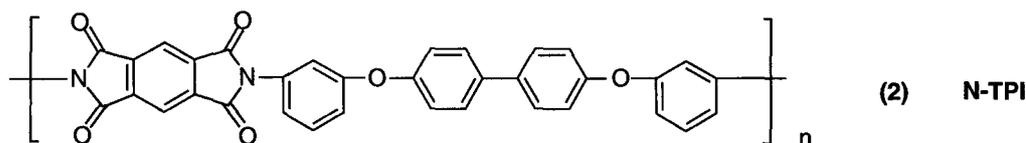
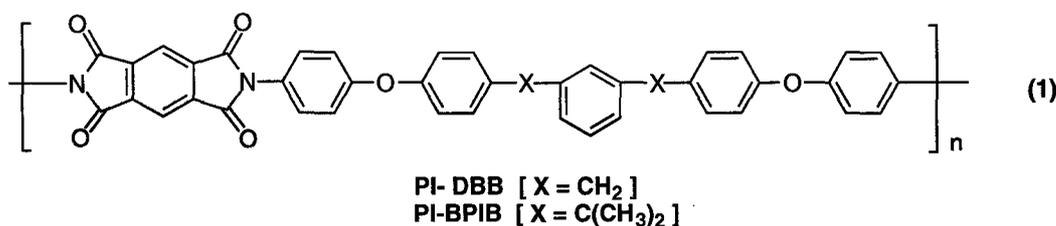


# ポリイミドのコンホメーションと状態変化 —液晶ポリイミドを一成分とするポリマーブレンドを中心に—

京都工芸繊維大学・繊維 近田英一、木村良晴

## 1) はじめに

これまでに、種々の主鎖構造を有するポリイミドが開発され、いろいろな分野に用途展開されてきた。そのなかで、式(1)で示される一連のポリイミドは、置換基Xの種類により、その固体構造に大きな違いが生ずることが知られている。例えば、置換基Xがメチレン基(-CH<sub>2</sub>-: PI-DBB)、オキシ基(-O-)、カルボニル基(-CO-)の場合には結晶性を示すのに対して、イソプロピリデン基(-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-: PI-BPIB)の場合にはサーモトロピック液晶性を示す。また、メタ結合を有する式(2)のポリイミドは熱可塑性でかつ結晶性であるのに対して、ピロメリトイミド単位を有しない式(3)のポリイミドは非晶性で熱可塑性である。我々は、式(1)の液晶性ポリイミド(PI-BPIB)と(2)の結晶性ポリイミド(N-TPI)および(3)の非晶性ポリイミド(PEI)とのブレンドについて検討するとともに、液晶ポリイミドのコンホメーション解析を行ない、ポリイミドの相溶性に対する構造の影響を評価した。汎用ポリマーの高性能化・高機能化がポリマーブレンドにより図られてきたように、ポリイミドにおいてもブレンド技術の導入により種々の物性制御が期待される。



## 2) 液晶性ポリイミドのブレンド特性

### <PI-BPIBの液晶性>

PI-BPIB、N-TPIは三井化学(株)より提供を受けた。前者の液晶性はDSC、X線回折(WAXS)等で確認した。Fig. 1にPI-BPIBのDSCカーブを示す。降温測定(10°C/min)で290°C、247°Cに液晶転移に基づく大きな吸熱ピークが現れている。またその中間の温度273°Cに小さな発熱ピークが認められ、これは他の液晶相への相転移に基づくものと考えられる。溶融押し出しによって得たPI-BPIB繊維のX線回折から液晶相はスメクチックA相あるいはスメクチックC相の形態を取ることが明らかとなった。また偏光顕微鏡観察から主としてネマチック相の形態をとることを確認した。この結果よりPI-BPIBが条件によりアイソトロピック相→ネマチック相→スメクチック相へと相転移することが示唆された。<sup>1)</sup>

### <ポリイミドの相溶性>

N-TPI および PEI を PI-BPIB と混合し熔融ブレンドを行った。得られた N-TPI / PI-BPIB および PEI / PI-BPIB ブレンドの相溶性は、エンタルピー緩和を利用した DSC 測定法で検討した。その判定結果から、PEI / PI-BPIB 系は非相溶であるが、N-TPI / PI-BPIB 系は熔融温度以上で相溶状態を示すことが明らかとなった。後者の相図を Fig. 2 に示す。この図より、PI-BPIB 組成が 50 wt% 以上の時、相溶することが分かる。

N-TPI と PI-BPIB のブレンドを一軸のスクリュウ押出機にかけて作製した繊維状のブレンドでは、1 回目の DSC 昇温測定で N-TPI の融解に基づく吸熱ピークと PI-BPIB の融解に基づく吸熱ピークが確認され、その後の降温では PI-BPIB の結晶化に基づくと思われる発熱ピークが確認できた。このことから N-TPI と PI-BPIB は冷却過程で相分離することが明らかとなった。また、SEM による破断面の観察から PI-BPIB のフィブリル化が確認され、相分離が支持された。

一方、非相溶の PEI/PI-BPIB ブレンド系においては、エクストルダから押し出した繊維（ブレンド比：90/10, 85/15, 70/30 wt%）の引張試験を行った。繊維の弾性率変化を Fig. 3 に示す。未延伸繊維では PEI 繊維の弾性率より低下したが、ブレンド比 PEI/PI-BPIB=85/15 の延伸繊維の弾性率は PEI の延伸繊維より向上することが分かる。繊維強度もほぼ同様の变化を示した。この結果より、非相溶状態にある液晶ポリマーの配向による補強効果がポリイミドのブレンドでも顕著に現れることが分かる。<sup>2)</sup>

### 3) 液晶ポリイミドのコンホメーション解析

ポリイミドの分子鎖構造を明らかにするために、種々のポリイミドモデル分子に対して分子力学 (MM) 計算を行い、コンホメーション解析を行った。<sup>3)</sup> 分子力学 (MM) 計算プログラムには、MM2 (91) を使用した。イミド基およびオキシ基に対する不足パラメータは、既知の関連物質の結晶構造をもとに、<sup>4-6)</sup> その結晶構造を再現するように新たに決定した。

計算の対象分子は、式 (1) の置換基 X がメチレン基の PI-DBB およびイソプロピリデン基の PI-BPIB とし、まず、両者の化学構造の異なる部分単位のモデル分子として 1,3-ジベンジルベンゼン (DBB) および 1,3-ビス(2-フェニルイソプロピル)ベンゼン (BPIB) について計算を行った。また、それらの結果をもとに式 (4) に示すような一つの以上繰り返し単位を含むオリゴマーモデル分子 (PI-DBB および PI-BPIB) について計算を行った。

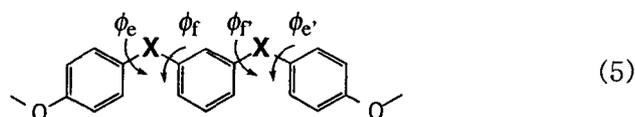
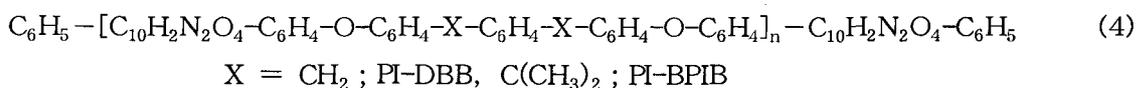


Fig. 4 に式 (4) の n=1 の場合のオリゴマーモデル分子について、式 (5) に示す 4 つの捻れ角  $\phi_e$ ,  $\phi_f$ ,  $\phi_r (= \phi_f)$ , および  $\phi_e' (= \phi_e)$  を  $-180^\circ$  から  $180^\circ$  まで  $10^\circ$  ごとに变化させた場合の立体エネルギーの変化を示す。どちらのモデル分子にも、高エネルギー領域が  $(\phi_e, \phi_f) = (0^\circ, 0^\circ)$ ,  $(0^\circ, 180^\circ)$ ,  $(180^\circ, 0^\circ)$ ,  $(180^\circ, 180^\circ)$  のを中心とする 4 領域に、低エネルギー領域が PI-DBB では  $(\phi_e, \phi_f) = (90^\circ, 90^\circ)$  な

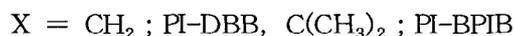
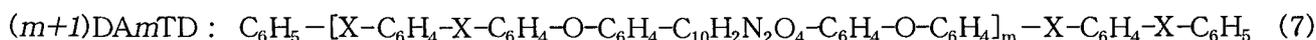
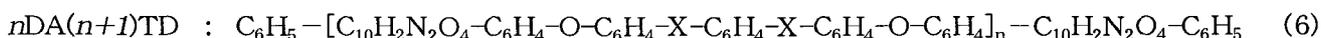
どを中心とする 4 領域に、PI-BPIB では  $(\phi_e, \phi_f) = (50^\circ, -130^\circ)$ 、 $(130^\circ, -50^\circ)$  のなどを中心とする 8 領域に存在する。この点では部分モデル分子 (DBB および BPIB) について計算した場合と同じである。また、低エネルギー領域間のエネルギー障壁は PI-DBB で 2~4 kcal/mol、PI-BPIB で 2~7 kcal/mol (後述の高エネルギー領域を経る場合を除く) で、これも部分モデル分子の場合とほぼ同じである。

しかし、両モデル分子とも  $\phi_e = -200^\circ - 40^\circ$ 、 $\phi_f = -50^\circ \sim 60^\circ$  の領域 (Fig. 4 の中央の高エネルギー領域から中央下の高エネルギー領域の間の領域) に、上記の高エネルギー領域よりも個々の範囲は狭いが、非常にエネルギーの高い ( $>100$  kcal/mol) 領域がある。また、これらの高エネルギー領域の近傍には、上記の低エネルギー領域よりもエネルギーの低い領域がある (PI-BPIB の場合は上記低エネルギー領域と重なっている)。これらの領域は部分モデル分子の場合には見られず、エネルギー最小でのモデル分子の構造は、両末端のピロメリトイミド基同士あるいはピロメリトイミド基とピロメリトイミド基に隣接する p-フェニレン基が互いに向かい合う構造となっている。従って、これらの低エネルギー領域は末端の環同士の非結合相互作用によって安定化が起こったことによるものであり、また、それに隣接した高エネルギー領域は末端同士の立体障害によるものと推察される。このことを確認するために、分子の屈曲の尺度となる末端間距離を両モデル分子について計算した (この場合には末端フェニル基の 4 位の C 原子間の距離を用いた)。得られた等高線図を Fig. 5 に示す。立体エネルギーの場合と異なり、末端間距離の等高線図は PI-DBB も PI-BPIB もほとんど同じで、3 つの短距離領域があり、それらを取り巻くような形で長距離領域がある。3 つの短距離領域の 1 つはエネルギー最小領域とほぼ一致しており、上記推察を裏付けている。このように、低エネルギー領域とエネルギー障壁の違いが、二つのポリイミドの液晶性の有無を決定しているものと考えられる。

#### 4) モデル分子の分子間相互作用

主鎖の構造による液晶性の有無をさらに検討するため、2 種のポリイミドの分子間相互作用による構造の変化について解析した。それぞれ孤立分子の安定構造としては、上述の MM 計算から得られたモデル分子のコンホメーションを用い、それを出発構造する 2 分子間相互作用による構造の変化を MM2 (91) により求めた。2 モデル分子間の相互作用を評価するためのサブルーチン、SIMPLEX は MM2 (87) から MM2 (91) へ移植した。

モデル分子には式 (6) および (7) に示す 2 種類のオリゴマーを用いた。



また、2 モデル分子間の相互作用を評価するために、構造最適化前後で個々のモデル分子についてその立体エネルギー ( $E_{intra}(n)$ ;  $n=1, 2$ ) を求め、その和 ( $E_{intra}$ ) を 2 モデル分子について得られた立体エネルギー ( $E_{total}$ ) から差し引くことで分子間相互作用の立体エネルギー ( $E_{inter}$ ) とした。さらに、2 つのモデル分子間の距離の指標としては、2 モデル分子の重心間距離 ( $D_M$ ) および 2 モデル分子間の最も近接した環同士

$$E_{inter} = E_{total} - E_{intra} \quad ; \quad E_{intra} = E_{intra}(1) + E_{intra}(2) \quad (8)$$

の距離 ( $\min D_R$ ) を用いた。なお、ピロメリトイミド基については、ピロメリトイミド環全体が歪む場合があったため、2つのイミド環とベンゼン環に分けて環距離の算出を行った。

表に 1DA2TD モデル ((6)式  $n=1$ ) の初期構造および初期分子間距離の異なる場合の代表的な計算結果を示す (上段が PI-DBB、下段が PI-BPIB)。構造最適化により  $E_{\text{total}}$  および  $D_M$ ,  $\min D_R$  は減少しており、また、 $E_{\text{inter}}$  が負であることから 2 モデル分子間には引力が働いていることがわかる。さらに、 $E_{\text{intra}}$  は、ほとんどの場合、僅かではあるが構造最適化後に増加していることから、2 分子が接近することによって起こる立体障害を避けるために、 $E_{\text{intra}}$  を多少増やしてでも  $E_{\text{inter}}$  を減少させることで全体の安定化が図られることが多い。

実際、Fig. 6 に示す 1DA2TD モデルの場合、分子両末端のピロメリトイミド基がそれぞれ向かい合う形になっている。このような変化は 2DA1TD モデル ((7)式  $n=1$ ) でも同じであるが、構造変化の主要因である捻れ角の変化は、PI-DBB の場合にはオキシ基と p-フェニレンの結合回りおよび DBB 部分の両方で起こっているのに対し、PI-BPIB の場合にはほとんどがオキシ基回りでのみ起こっている。即ち、PI-DBB は PI-BPIB と比べ、主鎖のメチレン基部分の回転に関するエネルギー障壁が低いため、分子が集合した状態でもより柔軟に捻れ角変化が起こるものと考えられる。従って、PI-DBB は分子が集合する際に分子全体で捻れ角の調整が起こりやすいので結晶性を、PI-BPIB は PI-DBB と比べて捻れ角の調整が起こりにくいので結晶性を示さず、またその性質が高温でも保たれるために液晶性を示すものと推察される。

#### 5) ピロメリトイミドの相互作用と相溶性

前項で明らかとなったように、ピロメリトイミド間の強い相互作用が、ポリイミドのコンホメーションだけでなく、その熱安定性をも支配している。そこで、ピロメリトイミド環がどのような距離にあるとき相互作用し始めるのかを計算で求めてみた。Fig. 7 にその結果を示す。ピロメリトイミドの面間隔が 5.5Å 以下に近づくと急にその距離が 4Å にまで縮小することから、5.5Å が強い相互作用の始まるしきい値と判断した。この相互作用により、ポリイミドの分子運動性は大きく低下し、耐熱性を生み出す原因となっている。この相互作用は、ピロメリトイミド単位を有するポリイミドのブレンドにおいても重要な役割を果たす。N-TPI / PI-BPIB 系で認められた相溶性は、まさしくそのピロメリトイミド単位同士の相互作用に基づいている。また、非相溶を示す PEI / PI-BPIB 系ではその相互作用が欠如していることも容易に説明される。Fig. 8 に N-TPI / PI-BPIB 系のブレンド状態の模式図を示す。緩やかに屈曲したポリイミド鎖同士がピロメリトイミド単位同士の相互作用を介して相溶している様子を示している。PI-BPIB が液晶→非晶転移点を越えても、偏光の透過が観測されるが、これもピロメリトイミドの相互作用に基づく秩序構造に由来するものと考えられる。このような相互作用の存在は一般に認識されていたものではあるが、具体的に捉えることによりポリイミドの分子・材料設計をより精密にできると期待される。

#### <参考文献>

- 1) M. Tanaka, M. Konda, M. Miyamoto, Y. Kimura, and A. Yamaguchi, *High Perform. Polym.*, 10, 147-153 (1998)
- 2) M. Konda, M. Tanaka, M. Miyamoto, Y. Kimura, and A. Yamaguchi, *High Perform. Polym.*, 10, 93-109 (1998)
- 3) 近田英一、西村伸子、宮本真敏、木村良晴、高分子学会予稿集、46 (5), 834 (1997)
- 4) N. Takahashi, D. Y. Yoon, W. Parrish, *Macromolecules*, 17, 2583 (1984)

- 5) J. P. LaFemina, G. Arjavakingam, G. Hougham, *J. Chem. Phys.*, 90, 5154 (1989)  
 6) J. Emsley, L. Y. Y. Ma, P. A. Bates, M. Motevali, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 527 (1989)

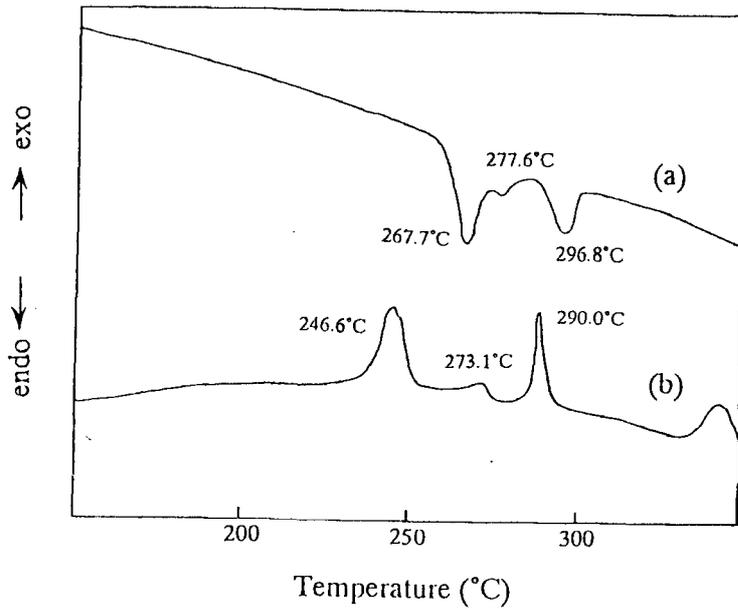


Figure 1. DSC curves of PI-BPIB in (a) heating and (b) cooling scans.

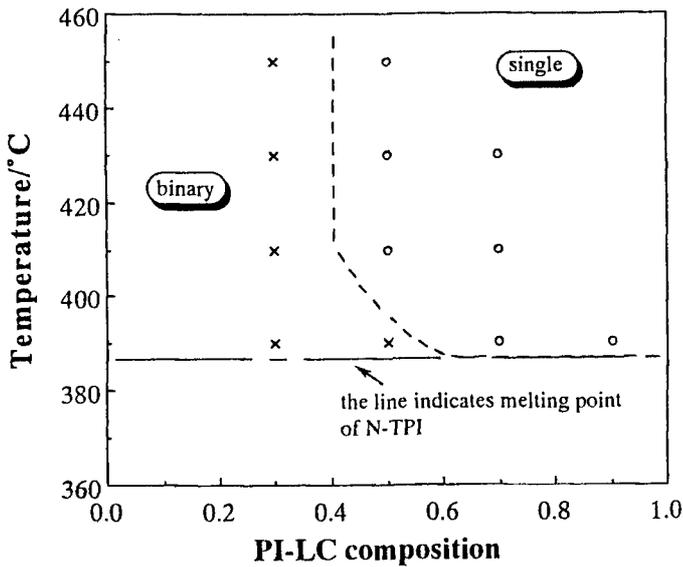


Figure 2. Phase diagram of N-TPI / PI-BPIB blend drawn by the enthalpy relaxation technique.

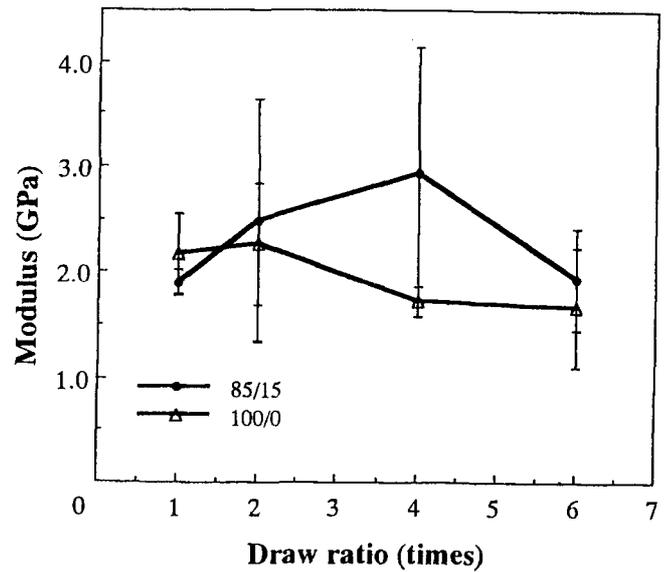


Figure 3. Tensile modulus as a function of draw ratio for the blend fiber of PEI / PI-BPIB.

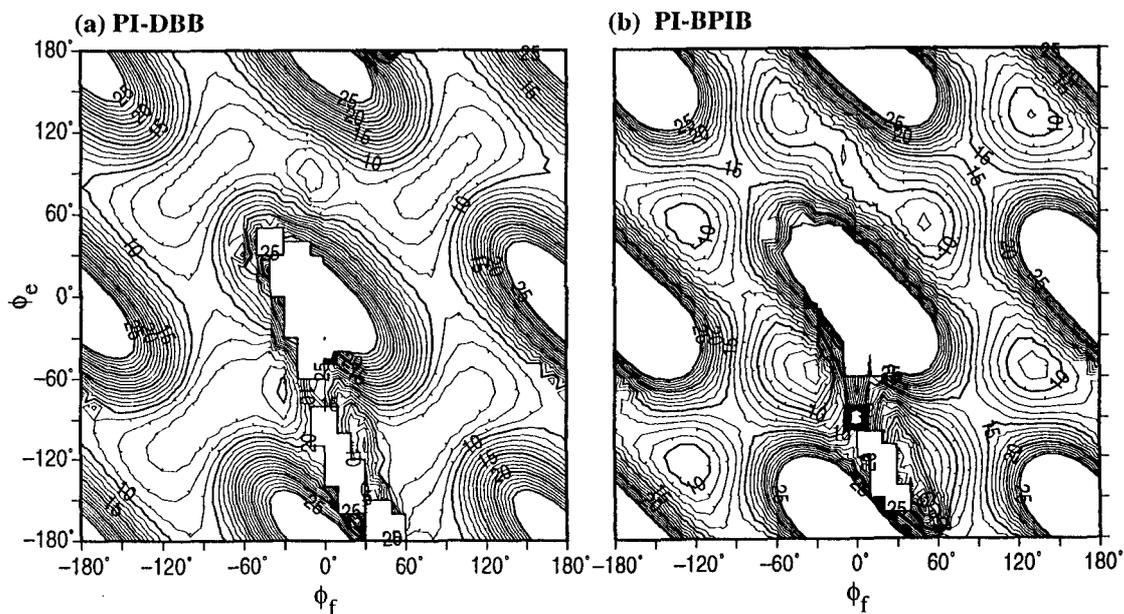


Figure 4. Energy contour with respect to  $\phi_e$  and  $\phi_f$  for PI-DBB and PI-BPIB. The relative value to the minimum energy is shown in every 1.0 kcal/mol. The region over 25 kcal/mol is not indicated.

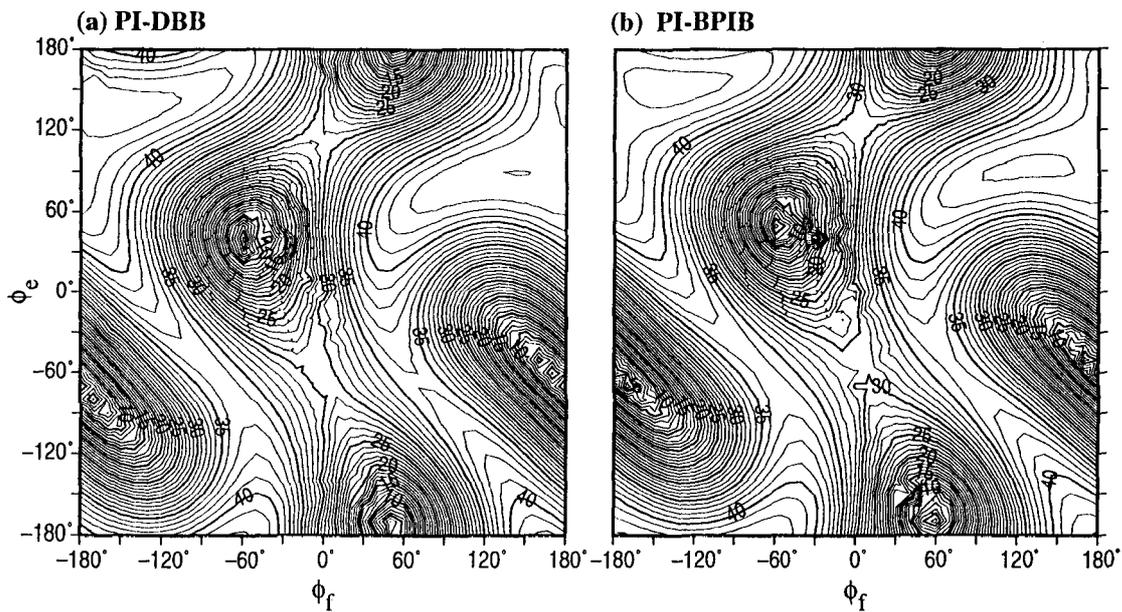


Figure 5. Contour of terminal distance as to  $\phi_e$  and  $\phi_f$  for PI-DBB and PI-BPIB. The line width is 1 Å.

表 PI-DBBおよびPI-BPIBの1DA2TD2分子モデルの立体エネルギーと分子間距離

Model	Steric energy (kcal/mol)					Distance (Å)			
	Initial		Optimized			Initial		Optimized	
	$E_{total}$	$E_{intra}$	$E_{total}$	$E_{intra}$	$E_{inter}$	$D_M$	min $D_R$	$D_M$	min $D_R$
zb211a	80.31	94.98	49.79	95.42	-45.64	5.385	5.385	4.080	3.609
zb213a	84.60	93.98	67.21	97.39	-30.10	7.810	5.618	7.017	3.676
zb217a	90.56	95.11	59.65	96.87	-37.23	7.810	6.161	5.557	3.723
zb211b	93.82	94.98	55.62	96.79	-41.16	5.759	5.499	4.412	4.446
zb217b	87.23	95.11	86.58	94.97	-8.388	8.079	6.832	8.024	6.753
ib211a	342.3	114.8	109.1	116.4	-7.274	7.810	7.631	7.989	7.641
ib213a	102.4	111.3	99.53	111.2	-11.63	9.434	3.290	9.471	3.486
ib217a	1490	117.8	82.09	121.9	-39.81	5.385	5.385	5.005	3.527
ib211b	321.0	114.8	111.1	116.0	-4.929	8.662	7.978	8.857	8.253
ib217b	1147	117.8	92.32	119.8	-27.47	5.947	5.609	5.099	4.307

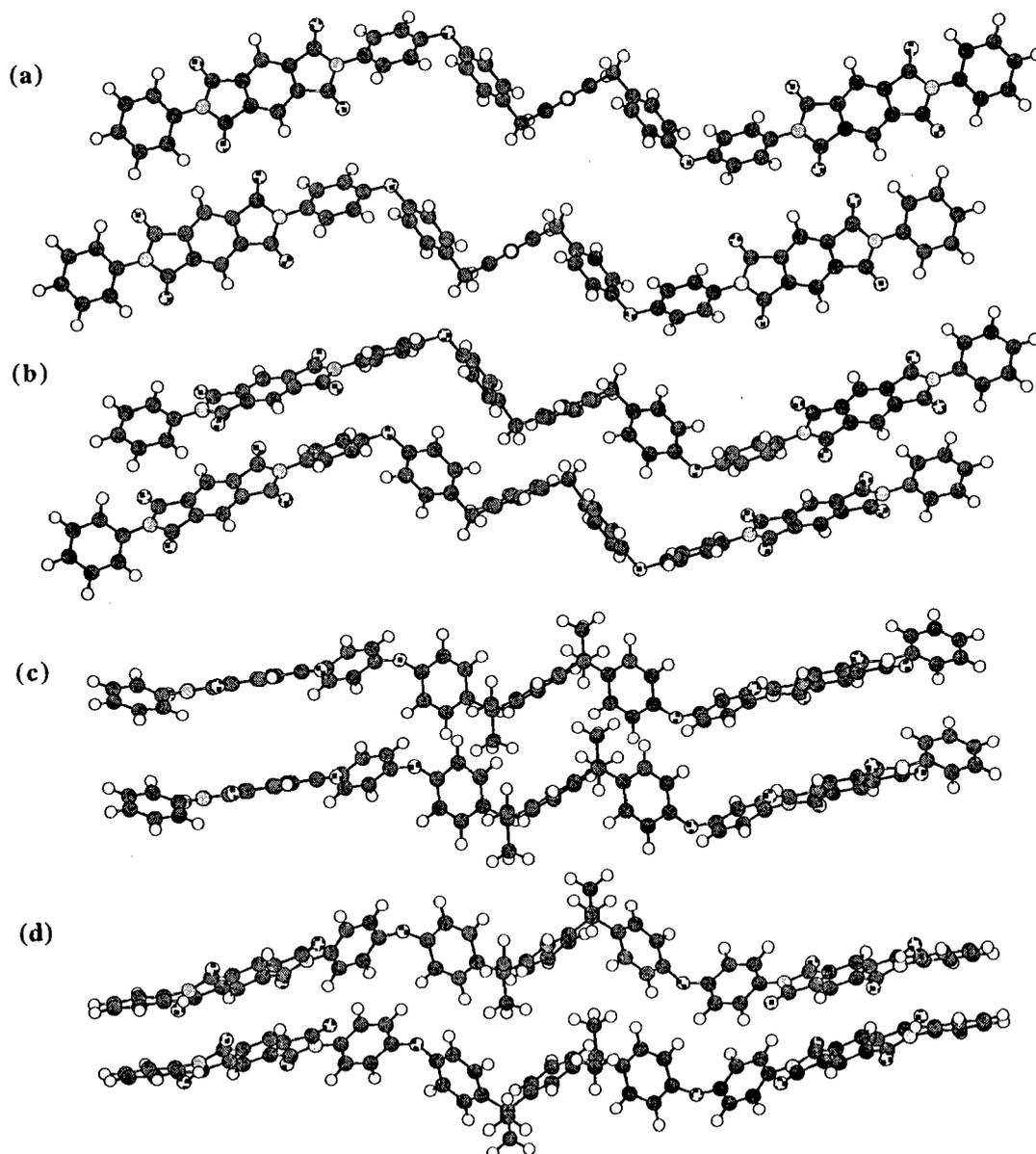


Figure 6. Conformations of the model molecules 1DA2TD ; for PI-DBB (a) before and (b) after optimization and for PI-BPIB (c) before and (d) after optimization.

Model molecule

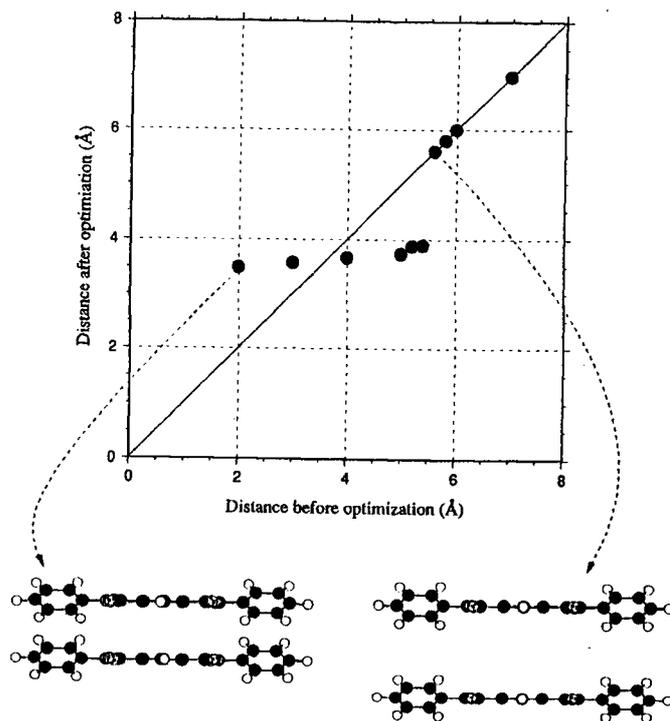
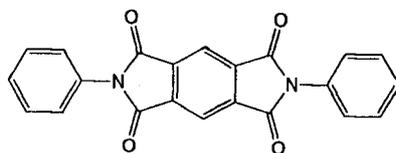


Figure 7. Change in the molecular distance between the two pyromellitimides.

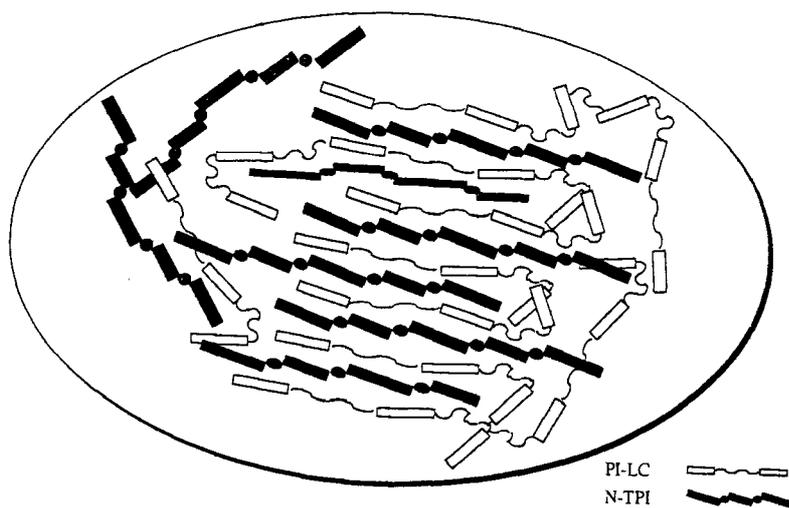


Figure 8. A possible local nematic ordering of N-TPI / PI-BPIB blend system.