(昭和 59 年 5 月 15 日受理)

全芳香族ポリイミドからの高強度・高弾性率繊維

東レ株式会社繊維研究所 神田拓馬・松田敏和・坂本正典

HIGH TENACITY AND HIGH MODULUS FIBERS
FROM WHOLLY AROMATIC POLYIMIDES

By Takuma Jinda, Toshikazu Matsuda and Masanori Sakamoto

(Toray Industries, Inc. Fiber and Textile Research Labs.
Sonoyama, Otsu 520)

Poly(amic-acids) were synthesized from pyromellitic dianhydride (PMDA) and aromatic diamines, of which the resultant C-N bonds are coaxial and oppositely directed (rigid diamines), using N-methylpyrrolidone as polymerization solvent. Random copolymers composed of rigid diamine, PMDA and 3,3',4,4'-diphenylethertetracarboxylic dianhydride (DTDA) were also synthesized. These poly(amic-acids) were partially imidized by adding an appropriate amount of acetic anhydride (15~30 mole% based on amic-acid unit) into their solutions and then wet-spun, since it was found that partially imidized polymer solutions gave more transparent and void-free coagulated fibers than poly(amic-acid) solutions as polymerized. These fibers were then chemically converted to polyimides by immersing them in an acetic anhydride-pyridine mixture and heat-drawn.

Relatively lower crystalline polyimides such as polypyromellitimides of aromatic diamines bearing chlorine substituent on the nuclei or random copolyimides had better drawability and gave fibers having higher tensile strength than higher crystalline polymers. For example, poly[2,2'-dichloro-4,4'-biphenylene/p-phenylene (70/30) pyromellitimide] gave a fiber having tenacity (T) 16.3 g/d, elongation (E) 2.0% and initial modulus (M_i) 960 g/d. Another random copolymer composed of benzidine/PMDA/DTDA (100/40/60) yielded a fiber with the following tensile properties: T 19.7 g/d, E 1.7% and M_i 1310 g/d.

(Received May 15, 1984)

1. 緒 言

全芳香族ポリイミドは有機ポリマーの中で最高級の耐熱性を有しており、その特徴を生かして以前からフィルムなどの成型物で実用化されているが、ポリマー構造によっては耐熱性以外の特性も期待することができる。すなわち、 p -フェニレンジアミンのような、鎖伸長結合が同軸で逆向きに伸びている、いわゆる剛直性の芳香族ジアミンと無水ピロメリト酸(PMDA)からなるポリイミドはポリマー鎖が棒状であり、高強度・高弾性率繊維素材としての可能性をもっている。にもかかわらず、この種の研究はソ連の研究者によってわずかに行なわれているにすぎない^{1,2)}。かかるポリイミドは一旦つくってしまうとそれを溶かす溶剤がないので、前駆重合体であるポリアミド酸の段階で湿式紡糸し、ついで熱水延伸後、

熱環化することによってポリイミド繊維が得られている。このような製糸法では、対称性のよい、したがって結晶性の高いポリイミドは高弾性率繊維にはなっても、高強度にはならないだろうと予測されたが、事実、そのとおりであり、たとえば、比較的高強度の得られたポリ(4,4'-ビフェニレンピロメリトイミド)でも6.9 g/dにすぎない。このことはアラミド系の高強度・高弾性率繊維の製法をふりかえてみれば理解しやすい。すなわち、高結晶性のポリ(p -フェニレンテレフタルアミド)からは、現在のKevlar®の製法である、ポリマー濃度約20%の光学異方性硫酸溶液の乾湿式紡糸によってしか、20 g/d以上の高強度繊維は得られない。等方性溶液の湿式紡糸ついで熱延伸という、従来からの製糸法では、構造の対称性を乱し、結晶性のある程度低下させ延伸性を向上させたポリマーを用いることによって始めて高強度繊維

がつくられる。

筆者らは全芳香族ポリアミド系の高強度・高弾性率繊維を目標に、剛直性ジアミンとPMDAからなるポリマーの重合および製糸について検討した。この場合、前記のソ連の研究者が非核置換のホモポリマーしか取扱っていないのに対し、適度に結晶性を低下させて延伸性の向上を図るべく、単位長の異なるジアミンのランダム共重合、ジアミン成分への核塩素置換基の導入あるいは両者の併用などの手段を用いた。さらに、高性能繊維の得られやすい製糸方法についても検討した。なお、上記のソ連の研究者は、屈曲した基をもつが、とりうる立体配置によってはポリマー鎖が剛直になるポリアミドからかなり弾性率の高い繊維を得ている。たとえば、ベンジジンと3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物(DTDA)あるいは3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA)からなるポリアミドがそれである^{1,2)}。我々はこれらのホモポリマーの他に、PMDAを第三成分として添加したランダム共重合体についても合わせて検討した。そして、得られた繊維の引張特性、結晶性、動的粘弾性などを測定した。

なお、本報告で取扱ったモノマーの略号と化学構造式を以下に記す。

また、ポリマーは略号の組合わせで示した。一例を挙げるとBz・PMDAは次式のポリアミドをあらわす。

2. 実験方法

2.1 薬品類

2-クロル-*p*-フェニレンジアミン(Cl-P) : 日本化薬(株)製品を用いた。

ベンジジン(Bz) : ヒドラゾベンゼンからベンジジン転位によって合成した。

2-クロルベンジジン(Cl-Bz) : ニトロソベンゼンと*m*-クロルアニリンから3-クロルアゾベンゼンをつくり、ついで塩化第一錫-塩酸-エタノール系で還元とベンジジン転位を行なって合成した³⁾。

2,2'-ジクロルベンジジン(Di-Cl-Bz) : *m*-クロルニトロベンゼンの亜鉛未還元で3,3'-ジクロルヒドラゾベンゼンをつくり、ついでベンジジン転位させて合成した。

4,4'-ジアミノ-*p*-ターフェニル(Ter) : ニトロベンゼン中、*p*-ターフェニルを発煙硝酸でニトロ化して4,4'-ジニトロ-*p*-ターフェニルを合成し⁴⁾、ついで*N*-メチルピロリドンで溶媒に用い塩化第一錫-塩酸系で還元して得た。

4,4'-ジアミノ-2'-クロルベンズアニリド(AP-Cl) : 2-クロル-4-ニトロアニリンと*p*-ニトロ塩化ベンゾイルから2'-クロル-4,4'-ジニトロベンズアニリドをつくり、ついで塩化第一錫-塩酸-エタノール系で還元して合成した。m.p. 202-4°C。

無水ピロメリト酸(PMDA) : ヒュルス社製品を無水酢酸-キシレン混合溶媒を用いて再結晶精製した。

3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物(DTDA) : つぎの経路で合成し^{5,6)}、無水酢酸-キシレン混合溶媒を用いて再結晶精製した。

3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (BTDA): ガルフ社製品を無水酢酸を溶媒に用いて再結晶した。

N-メチルピロリドン (NMP): 三菱化成 (株) 製品をモレキュラーシーブで脱水して使用した。

その他の薬品は試薬品をそのまま用いた。

2.2 重合方法

標準的な重合処方を以下に記す。

乾燥窒素をゆるく通じている、ステンレス製攪拌羽根、塩化カルシウム管付の 300 ml 四口フラスコにジアミン類と NMP 約 70 ml を入れて溶解させ、20℃の水浴に浸漬し、激しく攪拌しながら粉末状の酸無水物 (ジアミンの 1.005 倍モル) を加えた。ついで室温で約 5 時間重合を続けてポリアミド酸溶液を得た。ポリマー濃度は重合開始時に約 17% であり、高粘度の場合は NMP で適宜、希釈した。

2.3 ポリアミド酸の溶液中部分環化

3.1 で後述するように、湿式紡糸原液としては 2.2 で得たポリアミド酸溶液そのままよりも、ポリマー鎖中のアミド酸単位の一部を溶液中で化学的に環化させてイミド基に変えたポリマー溶液を用いる方が、ボイドの少ない透明な凝固糸を与えることがわかり、通常、この方法を採用した。以下、その処方を示す。

2.2 で得たポリアミド酸溶液を氷水で冷却し、攪拌下にアミド酸単位の 0.15~0.3 当量の無水酢酸とピリジン、さらに適量の NMP からなる混合物を約 30 分かけて滴下し、ついで室温で 4 時間反応を続けた。

2.4 製糸方法

2.4.1 湿式紡糸

標準的な紡糸条件を以下に記す。

口金: 0.08 mm ϕ $\times$ 20 ホール, 吐出力: 0.7 ml/min,

凝固浴: 室温の NMP/水 (容積比 25/75)。

紡糸速度 10 m/min で巻きとり、ついで室温の水中で延伸した。延伸倍率は 1.3~1.5 倍。

2.4.2 凝固糸の化学環化

3.1 で記すように、最終のポリイミド繊維の引張特性は、2.4.1 で得たポリアミド酸繊維を熱処理してイミドに環化させるよりも、化学的手段によってあらかじめ環化させ、ついで熱処理する方がはるかに上がりやすく、ほとんどのポリマーでこの方法を採用した。以下、その処方を示す。

2.4.1 で得た凝固糸をガラスボビンに巻いたまま、ただちに室温の無水酢酸/ピリジン (容積比 70/30) に浸漬し、そのまま一夜放置した。ついで室温のトルエン中に 90 分漬けて環化剤を抽出後、90℃で真空乾燥した。

2.4.3 熱延伸および熱処理

窒素をゆるく通じた、長さ 30 cm の二重のガラス管 (内管は 5 mm ϕ) を用いて行なった。給糸速度は 3 m/min。

2.5 測定

固有粘度 (η_{inh}): ポリアミド酸の固有粘度は、重合溶液をポリマー 0.5 g / NMP 100 ml の割合になるように NMP で希釈し 25℃で測定した。ポリイミドの場合は、ポリマー 0.3 g / 硫酸 100 ml の濃度に溶解させ、25℃で測定した。

引張特性: 東洋ボールドウィン (株) 製テンシロンを用いヤーンについて測定した。試長 100 mm, 引張速度 20 mm/min。

密度: 四塩化炭素-ヘプタン混合系を用い、浮沈法で 25℃で測定した。

X線回折: 理学電機 (株) 製 X線発生装置およびゴニオメーターを使用して測定した。

動的粘弾性: 東洋ボールドウィン (株) 製 Rheovibron DDV-II 型を用い、振動数 110 Hz, 昇温速度 3℃/min の条件で測定した。

熱重量分析: 島津製作所 (株) 製熱重量分析計 (TG-30 M) を用い、窒素あるいは空気中、昇温速度 10℃/min で測定した。

3. 結果と考察

3.1 Cl-P・PMDA 系ポリマーの原液および製糸条件の検討

ポリマーの結晶性を適度に低下させる手段として、まず核塩素置換をとりあげ、ジアミン成分として Cl-P を選び PMDA と重合させてポリアミド酸溶液を得た。この重合溶液をそのまま、あるいは 2.3 に記した処方でアミド酸単位の一部を化学的に環化させたポリマー溶液を紡糸原液に用い、NMP-水系凝固浴に湿式紡糸し、ついで熱的あるいは化学的手段によってポリイミドに変換させた。結果を表 1 にまとめて記した。

重合したままのポリアミド酸溶液を紡糸原液に用いた場合、凝固糸はかなり失透した。これに対して、部分環化ポリマー溶液からの凝固糸はほとんど透明であった。これは表 1 に記した乾燥糸の糸質にも反映しており、後者の方が明らかに強伸度が高い。なお、この部分環化の凝固糸透明化の効果は、溶液中で化学的に環化させる場合、溶液を保ったままだとこまでイミド化可能か調べていた時、たまたま見出したものである。また、2.3 で記した処方で部分環化が確かに起こっていることは以下の 2 点から明らかである。ひとつは部分環化ポリマー溶液から湿式法で製膜し、室温で真空乾燥したフィルムの IR

Table 1 Preparation and tensile properties of Cl-P-PMDA fiber.

Spinning dope	$\eta_{inh}^{a)}$	Chemical imidization of asspun fiber	Dried yarn				Conditions of heat-treatment		Heat-treated yarn		
			Denier	T (g/d)	E (%)	M_i (g/d) ^{b)}	Temp. (°C)	Draw ratio	T (g/d)	E (%)	M_i (g/d) ^{b)}
Poly (amic-acid) soln. (as-polymerized)	1.26	No	31	1.4	1.1	140	Heat-treated ^{c)} stepwise.		2.5	0.5	620
		Yes	27	2.2	0.9	270	550	1.07	6.0	0.9	720
Partially imidized polymer soln. (Ac ₂ O added: 30 mole %)	1.98	No	28	1.9	2.1	130	Heat-treated ^{c)} stepwise.		3.8	0.6	680
		Yes	25	2.4	1.0	260	550	1.07	8.5	1.2	800

a) Inherent viscosity (η_{inh}) was measured at 25°C in NMP at a polymer concentration 0.5 g/100 ml.

b) T =tenacity, E =elongation, M_i =initial modulus.

These symbols were also used in Tables described later.

c) Heat-treatment was carried out step by step from 200°C to 300°C, 400°C and 500°C at each temperature for 6 seconds.

図に 1780, 725 cm^{-1} のイミド基の吸収が認められたことである。もうひとつは希釈法の固有粘度が部分環化によって上昇したことである(表 1 参照)。後者について補足説明すれば、固有粘度は重合度だけでなくポリマー鎖の剛直性も反映する。PMDA からのポリアミド酸は剛直な 1,4-アミドと曲がった構造の 1,3-アミドがほぼ 1 対 1 の割合で生成していると思われる(PMDA とメタノールの反応において 1,4-異性体と 1,3-異性体の生成比率は 1 対 1 であることが確認されている⁷⁾)。これに対してイミドはいずれのアミド酸から環化しても棒状であるから、部分環化によって重合度は変らなくても固有粘度は当然上昇するはずである。

凝固系を 2.4.2 の処方で化学的に環化させて乾燥した糸の糸質をみると、化学環化させずにそのまま乾燥した糸よりも強度および弾性率が高い。この理由はもはや説明不要であろう。なお、2.4.2 に記した条件ではほぼ完全に化学環化が進んでいることは以下の実験で確めた。すなわち、湿式法で製膜し同条件で化学環化させ 80°C で真空乾燥したフィルムの IR 図はそのフィルムをさらに 250°C で 1 時間加熱したフィルムのそれとまったく同じであった。このことはもはや熱的に環化が進む余地がほとんどないことを示している。

つぎに熱処理系について述べる。ポリアミド酸繊維の熱処理によるイミド化では、高温で一段処理する処方は糸がもろくなりすぎてとれず、表 1 の脚注に記したような段階的昇温による熱処理のみ可能であった。この場合も熱処理系の糸質は部分環化ポリマー溶液を紡糸原液に用いる方が重合溶液をそのまま使う場合よりも高かったが、表 1 から明らかなようにあらかじめ凝固糸を化学環化させ、ついで熱延伸した糸の方がさらにすぐれていた。以上の結果から、ポリアミド酸溶液にアミド酸単位の一

部に相当する無水酢酸を加えて部分的にイミド化させ、湿式紡糸後、無水酢酸-ピリジン系に浸漬して残りのアミド酸を化学環化させ、最後に熱延伸する方法がもっとも高い糸質を与えることがわかったので、3.3 以下の検討ではすべてこの処方を用いた。なお、いずれのポリマーも湿式製膜法で凝固性をチェックしたが、例外なく部分環化ポリマー溶液を用いるの方がより透明なフィルムを与えた。

3.2 製糸工程における重合度変化とジアミン成分の鎖長の関係

高強度・高弾性率繊維を得るためには、より高重合度のポリマーが望ましく、また、製糸工程で重合度が低下しないポリマーが好ましい。ポリアミド酸は極めて加水分解しやすく、また、ポリイミドもイミド結合そのものは耐加水分解性があまりよくない。また、主鎖中のイミド基の密度と耐加水分解性の間に関係があることも知られている。すなわち、ジアミン成分がベンゼン環 2 ケからなるポリ(4,4'-オキシジフェニレンピロメリトイミド)(OD-PMDA)のフィルムは沸騰水中で 1 年処理してもタフネスを保つのにに対し、ベンゼン環 1 ケの *m*-あるいは *p*-フェニレンジアミンのポリピロメリトイミドフィルムは同条件で一週間できい化するといわれている⁸⁾。本研究のポリイミド繊維でも、製糸工程、特に熱処理時に加水分解による重合度低下が起こっている可能性があり、さらに、それと前記のようなポリマー構造との関連性が予測された。ところが、本研究で取扱った、剛直性ジアミンのポリピロメリトイミドはいずれも硫酸にも溶解せず、固有粘度を測れない。そこで、硫酸に溶ける、いいかえれば固有粘度の測定が可能な、ベンゼン環 1 ケのジアミンからのモデルポリマーとして 4,4'-ジアミノ-2'-クロルベンズアニリド(AP-Cl)のポリピロメリト

Table 2 Effect of heat-treatment on inherent viscosity of polyimide fibers.

Polymer	η_{inh} of poly- ^{a)} (amic-acid)	η_{inh} of polyimide fiber ^{b)}		
		Chemically imidized fiber (A)	A was heat-treated at 250°C in air for 1 hr.	A was heat-treated at 450°C in nitrogen for 6 seconds.
AP-Cl-PMDA	1.72	1.82	1.32	1.13
OD-PMDA	2.53	2.78	2.58	3.68

Measured at 25°C a): in NMP at a polymer concentration 0.5 g/100 ml and b): in H₂SO₄ at 0.3 g/100 ml.

イミドを選び、また、ベンゼン環2ケのジアミンからのポリマーとして、硫酸に溶けることが知られている前記のOD-PMDAを用いて製糸工程での固有粘度の変化を追跡した。結果を表2に示す。

凝固糸の化学環化時に重合度低下が起こっているかどうかは、化学環化の前後でポリマー構造が異なり、さらに粘度測定は溶媒も違うので、ここでは問わない。問題は化学環化糸の熱処理時の重合度低下であり、表2から明らかなようにベンゼン環1ケのジアミンからのポリイミドは予期したとおり固有粘度が大幅に低下したのに対し、ベンゼン環2ケのジアミンからなるOD-PMDAでは低下の度合いが小さかった。なお、このポリマーで450°C、6秒の処理により固有粘度が著しく上昇しているのは、おそらくエーテル基の関与する分岐構造の生成のためであろう⁹⁾。以上の結果から、以後の検討ではベンゼン環2ケをもつ剛直性ジアミンからのポリマーを主に取扱うことにした。

3.3 剛直性ジアミンとPMDAからなるポリイミドの製糸結果

ポリマーの結晶性を適度に低下させる手段として、ジアミン成分への核塩素置換基の導入、単位長の異なるジアミンのランダム共重合および両者の併用を試みた。重合および製糸結果を表3に一括して記した。なお、非核置換のポリマーでは、溶液中の部分環化に使用する無水

酢酸の量が多いと溶液がゲル化するのでアミド酸単位の15モル%に抑えたが、それでも透明な凝固糸が得られた。また、化学環化糸の熱延伸は大幅に温度を変えて検討したが、表には最高の糸質を与える条件を選んで記した。

取扱ったいずれのポリマーも弾性率は900~1000 g/dとほぼKevlar-49[®] [ポリ(*p*-フェニレンテレフタルアミド)]並の水準に達したが、強度は一般にはそれほど高くなく、また、予期したような序列であった。すなわち、ベンジジン(Bz)の2の位置に塩素を導入するとその数が増すにつれて強度が向上した。一方、非置換の鎖長の異なるジアミンのランダム共重合体は強度が上がりにくかった。また、塩素置換とランダム共重合の両者を併用したDi-Cl-Bz/P/PMDA(70/30/100)がもっとも強度が高く、16 g/dに達した。

3.4 Bz, PMDAおよびDTDAあるいはBTDAからなるコポリイミドの製糸結果

緒言でも紹介したように、剛直性ジアミンとDTDAあるいはBTDAからなるポリイミドは、屈曲する基を含むにかかわらず、比較的高弾性率の繊維を与えることが知られている^{1,2)}。ここでは、ジアミン成分をBzに固定し、これらのホモポリマーおよび第三成分としてPMDAを添加した共重合体について重合および製糸を試みた。

Table 3 Hot-drawing conditions and tensile properties of various polypyromellitimide fibers.

Diamine (mole ratio)	η_{inh} of poly- (amic-acid)	Ac ₂ O added ^{a)} (mol%)	Conditions of hot-drawing Temp. Draw (°C) ratio		Denier				Density (g/cm ³)	Relative crystallinity ^{b)}
					<i>T</i> (g/d)	<i>E</i> (%)	<i>M_i</i> (g/d)			
Bz	5.74	15	575	1.03	13	7.7	1.0	880	1.47	1
Cl-Bz	3.11	20	550	1.3	32	11.1	1.3	980	—	0.51
Di-Cl-Bz	2.45	25	500	1.3	16	13.0	1.6	940	1.52	0.18
P/Bz (60/40)	3.85	25	575	1.1	9	11.0	1.2	1030		
Bz/Ter (55/45)	2.19	15	600	1.1	25	10.3	1.3	940		
Di-Cl-Bz/P (70/30)	2.22	25	550	1.3	27	14.8	1.7	1030		
			585	1.3	28	16.3	2.0	960		

^{a)} Partial imidization in soln.

^{b)} Ratio of maximum peak height of equatorial scattering.

Table 4 Hot-drawing conditions and tensile properties of Bz/PMDA/DTDA and Bz/PMDA/BTDA copolyimide fibers.

Dianhydride (mole ratio)	η_{inh} of poly- (amic-acid)	Ac ₂ O added ^{a)} (mole %)	Conditions of hot- drawing Temp.(°C) Draw ratio		Denier	<i>T</i> (g/d)	<i>E</i> (%)	<i>M_i</i> (g/d)	Density (g/cm ³)
PMDA/DTDA									
100/ 0	5.74	15	575	1.03	13	7.7	1.0	880	1.47
70/ 30	4.09	15	600	2.0	20	12.0	1.4	1010	—
50/ 50	2.51	15	600	3.5	14	15.3	1.6	1160	—
40/ 60	2.38	20	550	6.5	7	19.7	1.7	1310	1.44
35/ 65	2.33	20	550	6.5	8	18.5	1.6	1250	—
25/ 75	1.46	25	425	5.9	9	9.4	1.1	880	—
0/100	1.70	15	600	3.0	18	10.7	1.8	710	1.44
PMDA/BTDA									
50/ 50	2.38	15	600	1.8	16	9.4	1.2	940	
0/100	1.58	15	575	1.5	43	6.3	1.1	650	

^{a)} Partial imidization in soln.

結果を表4に示した。ポリアミド酸の固有粘度は一般にDTDA成分の多いほど低い。これは重合度も低いのであろうが、ポリマー構造も反映していると思われる。すなわち、3.1で述べたようにPMDAからのポリアミド酸はその半分が剛直な1,4-アミドでありDTDAからのそれよりも溶液中でポリマー鎖が広がりやすいからである。Bz・DTDAのホモポリイミドは延伸性が高く、確にかなり高強度・高弾性率の繊維を与えたが、表からわかるように、それにPMDAを添加した三成分系共重合体から、さらに高性能の繊維が得られた。そして、PMDA/DTDA(40/60)に糸質のピークがあり、ほぼ20 g/dの強度と1310 g/dの高弾性率が達成された。この組成の共重合体で強度はともかく弾性率ももっとも高いのは予想外であった。なぜなら、ポリマー構造からいえば、PMDA成分の多いほど素質的にはより高弾性率のはずだからである。結局、我々の用いた製糸法ではPMDA成分の多い、より高結晶性のポリマーからはその潜在性能を十分に引出すことができなかったためであらう。

BTDA系ポリマーは、ホモポリマーもPMDAを添加した共重合体のいずれも延伸性がDTDA系より劣り、

糸質も低かった。なお、筆者らは以前、アラミド系共重合体で同様な現象、すなわち、共重合成分中に導入する屈曲基がエーテルの場合、ケトンよりも延伸性、ひいては糸質が高いことを認めている¹⁰⁾。

3.5 酸無水物成分がPMDA/DTDA(70/30)からなるコポリイミドの製糸結果

酸無水物成分を、Bz/PMDA/DTDA系で最高の糸質を与えた組成よりも剛直性の高いPMDA/DTDA(70/30)に固定し、かわりにジアミン成分を核塩素置換あるいは単位長の異なるモノマーのランダム共重合によって構造を乱した共重合体について重合および製糸を試みた。結果を表5にまとめた。この場合も、非核置換ジアミンのランダム共重合より核塩素置換の方が強度向上には効果があり、前駆重合体であるポリアミド酸の固有粘度がかなり低いにもかかわらず、17~18 g/dの高強度繊維が得られた。なお、弾性率はどの共重合体もほぼ1000 g/dあるいはそれ以上であったが、3.4に記したBz/PMDA/DTDA(100/40/60)のそれには及ばなかった。

3.6 各種ポリイミド繊維のX線回折

主なホモポリイミド繊維5種のX線回折を測定した。

Table 5 Hot-drawing conditions and tensile properties of random copolyimide fibers comprising PMDA/DTDA (70/30) as dianhydride components.

Diamine (mole ratio)	η_{inh} of poly- (amic-acid)	Ac ₂ O added ^{a)} (mole %)	Conditions of hot- drawing Temp.(°C) Draw ratio		Denier	<i>T</i> (g/d)	<i>E</i> (%)	<i>M_i</i> (g/d)
Di-Cl-Bz/Bz (70/30)	1.41	25	575	5.2	13	18.0	2.1	990
Cl-Bz	1.71	20	550	4.2	17	17.0	1.9	1070
Bz/P (70/30)	3.64	15	575	2.6	13	13.9	1.6	1040
Bz/Ter (60/40)	3.28	15	550	2.8	11	15.3	1.4	1180

^{a)} Partial imidization in soln.

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of polyimide fibers.
 1: Bz·PMDA, 2: Cl-Bz·PMDA, 3: Di-Cl-Bz·PMDA,
 4: Bz·DTDA, 5: Bz·BTDA

広角プレート写真を図1に、また、子午線干渉の面間隔およびそれから算出した繊維周期を表6に記した。図1からいずれもよく配向した結晶性繊維であると認められるが、Bz·PMDA系ポリマーではBzに核塩素置換するとその数が増すにつれて結晶性が低下していることがわかる。また、その繊維周期は核塩素置換の有無にかかわらず16.5~16.6Åであり、繰返し単位長とはほぼ同じである。Bz·DTDAおよびBz·BTDA各ホモポリマーも高結晶性であり、繊維周期は下記の伸びきった構造(I)の単位長にほぼ相当し、とりうる立体配置によってはポリマー鎖が剛直になることを裏付けている。

(X: OまたはCO)

3.7 各種ポリイミド繊維の動的粘弾性

主なポリイミド繊維の動的粘弾性を測定した。図2に損失正接($\tan \delta$)の温度プロフィールを、また、表7に貯蔵弾性率(E')の高温時の保持率を示した。当然のことながら、Bz·PMDAホモポリマーは分散が小さく、高温時の E' 保持率が高い。これに対して、Di-Cl-Bz·PMDAは190℃付近にかなり大きな分散があり、高温時の E' 保持率は低い。また、Cl-Bz·PMDAは両者の中間である。これらの

Table 6 d-Spacings of meridional scattering and fiber identity periods of polyimide fibers.

	Bz·PMDA	Cl-Bz·PMDA	Di-Cl-Bz·PMDA	Bz·DTDA	Bz·BTDA
d-Spacing (Å)	8.35 (s)				
	5.54 (s)	5.54 (s)	5.54 (w)	5.31 (w)	5.44 (s)
	4.15 (s)	4.11 (m)			4.38 (w)
	3.33 (s)	3.30 (m)	3.33 (w)	3.51 (w)	3.59 (w)
	2.76 (s)	2.74 (w)	2.76 (m)	2.66 (w)	2.70 (s)
	2.37 (m)	2.36 (w)	2.37 (w)		2.39 (w)
	2.08 (s)	2.07 (s)	2.08 (w)	2.13 (s)	2.15 (w)
				1.94 (w)	1.96 (w)
Fiber identity period (Å)	16.6	16.5	16.6	21.2	21.6

s: strong, m: medium, w: weak

Fig. 2 Temperature dependence of $\tan \delta$ for polyimide fibers.

1: Bz·PMDA, 2: Cl-Bz·PMDA,
3: Di-Cl-Bz·PMDA, 4: Bz·DTDA,
5: Bz·BTDA, 6: Bz/PMDA/DTDA
(100/40/60)

Table 7 Percentage (%) of storage modulus (E') retained at elevated temperature for polyimide fibers.

Polymer (mole ratio)	100°C	200°C	300°C
Bz·PMDA	93	81	77
Cl-Bz·PMDA	95	74	63
Di-Cl-Bz·PMDA	91	63	43
Bz·DTDA	92	72	54
Bz·BTDA	86	73	55
Bz/PMDA/DTDA (100/40/60)	92	75	—
cf. Kevlar-49	89	81	68

データは3.6で記した結晶性の程度とよく対応している。一方、Bz·DTDAおよびBz·BTDA各ホモポリマーは200～250℃にやや大きい分散があり、これに相応して300℃の E' 保持率がかなり低い。Bz/PMDA/DTDA(100/40/60)も180℃付近に分散が認められ、200℃の E' 保持率はやや低い。表7にはKevlar-49®の E' 保持率も合わせて記したが、これと比較して E' 保持率が同等かそれ以上であるのはBz·PMDAホモポリマーのみであり、他のポリマーはいずれも劣っている。

3.8 各種ポリイミド繊維の熱重量分析

主なホモポリイミド繊維5種の熱重量分析を試みた。

Table 8 Thermogravimetric analysis of polyimide fibers.

Polymer	Temp. (°C) at which 5% wt. loss occurred ^{a)}	
	in nitrogen	in air
Bz·PMDA	580	490
Cl-Bz·PMDA	588	525
Di-Cl-Bz·PMDA	550	524
Bz·DTDA	600	518
Bz·BTDA	590	545

^{a)} Heating rate: 10°C/min.

結果を表8にまとめた。表から、いずれのポリマーもこの方法で評価した耐熱性は極めて高いことがわかる。

付記：この研究は、通商産業省工業技術院の次世代産業基盤技術研究開発制度に基づき高分子基盤技術研究組合が委託を受けた高結晶性高分子材料の研究開発の一つとして行なわれたものである。

文 献

- 1) M. M. Koton, *Polym. Sci. USSR*, **21**, 2756 (1980)
- 2) インスティチュート・ヴィソコモレキュラリニヒ・ソエディネニイ・アカデミイ・ナワク・エスエスエスエル；特公昭57-37687
- 3) J. Burns, H. McCombie, H. A. Scarborough, *J. Chem. Soc.*, **1928**, 2928
- 4) J. A. Vanallan, *J. Org. Chem.*, **21**, 1152 (1956)
- 5) C. S. Marvel, J. H. Rassweiler, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1197 (1958)
- 6) G. S. Kolesnikov, O. Ya. Fedotova, E. I. Hofbauer, V. G. Shelgayeva, *Polym. Sci. USSR*, **9**, 685 (1967)
- 7) 西崎俊一郎，森脇紀元，工化誌，**71**，1559(1968)
- 8) C. E. Sroog, A. L. Endrey, S. V. Abramo, C. E. Berr, W. M. Edwards, K. L. Olivier, *J. Polym. Sci.*, **A3**, 1373 (1965)
- 9) R. S. Irwin, W. Sweeny, *J. Polym. Sci.*, **C19**, 41 (1967)
- 10) 神田拓馬，河合 孝，織学誌，**37**，T-279(1981)