一般報文

(平成2年12月21日受理)

濃硫酸溶液からのポリ(*p*-フェニレンテレフタルアミド)フィルム の成形

旭化成工業(株) MKF プロジェクト 笠谷 秀雄・藤田 忠宏・藤原 隆・
長沢 啓作・村岡 重光
解析センター 天野 敏彦^{*2}

FILM FORMATION OF POLY(*p*-PHENYLENE TEREPHTHALAMIDE) FROM SULPHURIC ACID SOLUTION

*Hideo Kasatani, Tadahiro Fujita, Takashi Fujiwara, Keisaku Nagasawa,
Shigemitsu Muraoka, and Toshihiko Amano*^{*1. *2}

MKF Project, ^{*1} Analytical Research Center, Asahi Chemical Industry Co., Ltd.,
Miyazaki Pref., Nobeoka, 882 Japan

ABSTRACT: A novel process for the formation of poly(*p*-phenylene terephthalamide) (PPTA) film from liquid crystalline sulphuric acid solution was developed. A homogeneous and transparent PPTA film is very difficult to obtain from sulphuric acid solution owing to the highly anisotropic flow properties of the solution. A biaxially balanced PPTA film could be formed by using the optically anisotropic to isotropic transition appeared in the phase diagram of the PPTA sulphuric acid solution. The phase transition was generated by controlling temperature and/or polymer concentration of the solution. The anisotropic solution was cast on a flat glass plate. The cast dope was carried into a conditioning chamber (air oven) in which the phase transition occurred before it was immersed into the coagulation bath. The isotropic cast dope was coagulated and dried holding dimensions constant. The adjustment of temperature and water content of the cast dope plays an important role in the process and directly affects the properties of the film obtained. The conditioning at 100 °C was suitable for the film properties in a series of experiments. The Young's modulus of 14 GPa and tensile strength of 450 MPa were obtained for the film heat-treated at 350 °C during 20 min. This process can be applied to a continuous large scale process.

(Received December 21, 1990)

1. 緒 言

ポリ(*p*-フェニレンテレフタルアミド)(PPTAと略す)は芳香環とアミド結合よりなる剛直な分子鎖で高性能高分子素材として注目を集めてきた。PPTAの研究は高分子科学的には剛直鎖高分子、高分子液晶研究に大きな刺激を与えるとともに、超高性能高分子材料の設計、開発上重要な役割を果たしている。このポリマーの濃硫酸溶液

を液晶紡糸した繊維ケブラーは耐熱性にすぐれ、高強度、高弾性率であり次世代の産業用繊維として貴重である。最近では多くの分野でPPTA繊維独自の用途開発が活発に進められ利用されている。PPTAのフィルムもPPTA繊維と同様の高性能が期待されるがフィルム成形に関しては現在に至るまではほとんど実験室の域を出ておらず、工業的なスケールアップの可能性をもつプロセスは開発されていない。

PPTAのフィルムを得るためには液晶状態にあるPPTA濃硫酸溶液をフィルム状に成形しなければならない。液晶の高度な流動配向性は繊維のような軸配向性材料の成形にとっては大きな利点となり得るが、フィル

^{*1} 現在の所属：武庫川女子大学家政学部被服学科，兵庫県西宮市
Present address: Faculty of Clothing Science, Nishino-miya, Hyogo Pref., 663 Japan

ムのように分子鎖を平面内に配向させなければならない場合には大きな難点となる。PPTA フィルムはすぐれた物性が期待されるにもかかわらず適当な成形法が確立されていないのは、液晶性溶液の取扱の困難さによるところが大きいと思われる。PPTA フィルムの成形に関してはこれまでに J. L. White らによるマンドレルを用いた方法が発表されている[1]。彼等は円環状紡口から PPTA 液晶ドープを紡口直下に設置した油で被覆されたマンドレルの上に吐出し、マンドレル上を流動させることによって液晶ドメインを破壊しつつ面配向を形成させた。このような方法によって面配向性の高いフィルムを成形し、引張り強度96 MPa、弾性率2.3 GPa の高性能物性を得ている。液晶の流動性をマンドレルを利用し巧妙に制御して面配向性を形成させるのはフィルム成形の1つの方法であろうがその後実用化されていないようである。

液晶性溶液成形の困難さから脱却するもう1つの方法は、分子鎖中に適当な共重合成分を導入して PPTA 分子本来の物性を損わない範囲で分子鎖を修飾し液晶を形成させないようにすることである。この方法によるフィルムはすでにいくつかの試作品がある[2]。しかし、この方法は厳密な意味では PPTA フィルムとはいえず、用途によっては分子鎖修飾のマイナス効果を無視することはできない。

われわれは PPTA の液晶性濃硫酸溶液から本来の特性を生かした純粋な PPTA フィルムを直接成形する可能性について研究を進めてきた。その結果、PPTA 濃硫酸溶液の光学異方性-等方性転換を利用して高配向性のフィルムを成形する方法を確立した[3,4]。このフィルムは黄色透明で、結晶学的には結晶の a 軸がフィルム法線の方向を向き、分子鎖がフィルム面内にランダムに分布し、水素結合面がフィルム面に平行に積層された構造となっている。これはナイロン6や66などの脂肪族ポリアミドフィルムと同様の配向構造である。このように成形されたフィルムは、引張り強度450 MPa、弾性率12 GPa であり物性的にも期待通りの高性能を発現している。本報では PPTA 濃硫酸溶液の光学異方性から等方性への相転移の挙動を支配する要因として溶液のポリマー濃度、硫酸濃度、温度などの効果を検討した。また、このような溶液をキャストしたフィルムの相転移と物性の関係について報告する。

2. 実 験

PPTA ポリマーは実験室で重合した($\eta_{inh}=6.02$)。このポリマーを濃度の異なる(93.5, 96.5, 99.6%)濃硫酸に溶解しドープを調整した。ポリマー濃度は8 wt% から15 wt% の範囲である。

光学異方性-等方性転換の観察には偏光顕微鏡を用いた。試料溶液は0.1 mm のスペーサを入れ2枚のガラス板で挟んでシールした。これを顕微鏡の加熱ステージにのせ乾燥窒素を流しながら温度を変化させた。相転移の過程は偏光顕微鏡を用いた直交ニコル下での写真撮影と偏光の透過光量の変化を測定することによって追跡した。

物性測定のための PPTA フィルムは以下の方法によって成形した。ポリマーの濃硫酸溶液(ポリマー濃度12%, 硫酸濃度99.6%)をガラス板上に0.1 mm の厚さにキャストし、これをエアオープン中で種々の条件で調整した。調整したドープを水浴中に入れ凝固させる。水洗後フィルムを枠に固定し、150°C の熱風中で30 min 間定長乾燥した。成形後のフィルムの厚さはいずれも12 μm である。

3. 結果と考察

高分子溶液から成膜、成形するには適当なポリマー濃度を確保しなければならない。高分子溶液はポリマー濃度の上昇と共に溶液粘度が増大するが、PPTA 溶液は液晶形成によって溶液粘度のポリマー濃度依存性は特異な挙動を示す[5]。PPTA 繊維の紡糸は液晶を形成するポリマー濃度領域で行なわれている。この領域では、溶液粘度は低下しておりポリマー溶液の移送や成形にとっては好都合である。流動による液晶高分子の高配向性は分子鎖が引き揃えられた繊維の構造を形成しやすい要因となっている。フィルムは成膜の際の流動による特異な異方性の形成を極力抑え、分子鎖がフィルム面内にランダムな2次元配向とせねばならない。また、液晶状態のまま凝固させると凝固後も液晶ドメインが保存され均一なフィルムを得ることができない。このようなフィルムは異方性が大きく、ドメイン境界の光の散乱によって不透明となり物性も低下する。従って、ポリマー溶液はフィルム状にキャストするまでは液晶状態であっても、凝固前に光学等方性状態に転換させることが均一なフィルム成膜上の鍵となる。フィルム成膜には最初からポリマー濃度の低い等方性溶液を用いるという考え方もあり得る。しかし、PPTA 溶液は光学等方性領域で粘度が大きく溶液の輸送、成膜などが非常に困難である。また、極端な低粘度溶液はフィルム物性、生産性などの面からも不適当である。White らは光学異方性-等方性転換を成膜時の流動を制御することによって実現した。剛直鎖高分子の相図については Flory [6] 以来の理論的な研究をはじめ、PPTA の相図についてもポリマーの分子量、濃度、温度、溶媒濃度や添加物濃度など、いろいろな切り口から実験的な検討がされてきた[7]。これらの相図

Fig. 1. Phase diagram of PPTA for various sulphuric acid concentrations (99.6, 96.5, 93.5%). PPTA polymer with $\eta_{inh} = 6.02$ was used.

Fig. 2. Block diagram for preparation of PPTA film from liquid crystalline sulphuric acid solution.

はポリマーの物性、実験条件によって微妙に異なる。図1は実験室で重合したポリマーの濃度 - 温度の関係を硫酸濃度をパラメータにして描いた相図である。硫酸濃度99.6%ではポリマー濃度8%から15%, 溶液温度50°Cから150°Cの範囲で光学的異方性から等方性への転換が起っている。硫酸濃度が低下し、温度が上昇すると相転移の境界は順次高濃度側に移行していることがわかる。

Fig. 3-1. Polarizing microscope photograms of PPTA sulphuric acid solution at various temperatures.

従って、ポリマー溶液の温度を上げるか、溶媒硫酸の濃度を低下させればポリマー溶液は外力などによらず自発的に光学異方性から等方性に転換することが分かる。このような相転換は溶液の温度、ポリマー濃度、溶媒硫酸の濃度などに支配されていることは相図から明らかである。

Fig. 3-2. Polarizing microscope photograms of PPTA films obtained under various conditioning temperatures.

図2は実験室的に行なったPPTAフィルム成形手順の流れ図である。ガラス板上にキャストしたPPTAドーブをエアオープン中で温度、水分を調整し、相転換を起させる。このような転換の可能性は相図から容易に理解できるが、実際、相図上でどのような経路を通過

Fig. 4. Stress-strain curves of PPTA films: (—) shows values obtained in the shear direction, and (---) in the transverse direction, a) film coagulated from anisotropic state without conditioning, b) film coagulated from isotropic state with conditioning at 100 °C.

相転換しているかを厳密に知ることは非常に難しい。ドーブ温度の上昇と、吸湿によって生じる硫酸濃度やポリマー濃度の低下によって進んでいるものと考えられる。転換の形態的な変化は偏光顕微鏡下で観察でき図3-1にその一例を示した。図3-2は成膜時に温度、水分の調整をしないフィルムと、したフィルムの偏光顕微鏡写真である。調整なしで成膜したフィルムには細かいドメインが観察される。調整温度80 °Cでは部分的にドメインが消失しており、調整温度100 °C以上では完全に消失する。このようなフィルム構造の差異は成膜過程で行なった凝固前の液晶ドーブの光学異方性-等方性転換の度合に対応している。図1の相図に示された光学等方性への転換温度と異なるのは、成膜時の吸湿による硫酸濃度やポリマー濃度の低下によるものと考えられる。

オープンで調整処理した光学等方性のドーブをそのまま水浴に入れ水凝固させる。このようにして得た未乾燥ゲルフィルムは多量の水を含み、X線写真によると低結晶性で完全に無配向状態である。このゲルフィルムを枠に固定して定長乾燥すると結晶化が進むと同時に高度な面配向構造が発現する[8,9]。フィルムは透明で、フィルム面内で等方的なバランスフィルムとなる[3]。図

Fig. 5. Effect of the conditioning temperature on mechanical properties of PPTA films: a) tensile strength vs. conditioning temperature, b) elongation vs. conditioning temperature, ●; shear direction, ○; transverse direction.

4 は調整処理の有無による PPTA フィルムの応力 - 歪曲線である。無調整フィルムは光学異方性ドーブから直接成膜されており、フィルムは異方性が大きい上、伸度が小さく脆い。100 °C のオープン中で調整し光学異方性 - 等方性転換を経て凝固させたフィルムは強伸度挙動も異方性が小さく物性的にもバランスしていることがわかる。フィルムの物性はドーブの調整条件に大きく依存する。図 5 に調整の条件を変えて得たフィルムの破断強度と伸度をプロットした。Shear 方向はドーブをキャストした際にガラス板で伸した方向(キャストされた液晶ドーブはこの方向に配向する), Transverse 方向はそれに直角な方向である。無調整フィルムは Shear 方向の強度は比較的大きいが, Transverse 方向の強度は小さい。これはキャストの際に発生した液晶の配向が残っているためである。調整処理することにより両方向の強度の差は小さくなる。60 - 80 °C で調整処理したフィルムは強度の異方性は小さくなるが絶対値は比較的小さい。これに対し 100 °C で調整処理したフィルムでは強度、伸度ともに高くなっている。キャストによってフィルム全体に

Fig. 6. Effect of polymer concentration on tensile strength of PPTA films conditioned at various temperatures, ●; shear direction, ○; transverse direction.

生じた液晶の配向はドメイン内では 100 °C 以下の比較的低温で緩和して等方化する。このため強度の異方性は小さくなるが、液晶ドメインの境界は消失せず残りフィルム内で欠陥となるため強度は弱いと考えられる。100 °C 以上で調整処理したフィルムでは光学等方化によりドメインまでも完全に消失するため構造が均質となり強度、伸度が向上する。しかし、調整温度が高くなり過ぎると PPTA ポリマーの加水分解によって物性は逆に低下する。本実験条件下では調整処理温度が 100 °C で得たフィルムが物性的に最も良かった。このことから物性的にすぐれたフィルムを得るためには硫酸濃度やポリマー濃度、調整時の温度、水分など雰囲気等を制御するときに、なるべく低温で等方化できる条件を選ぶことが重要と考えられる。

図 6 にポリマー濃度を変えて得たフィルムの破断強度をプロットした 12% 程度のポリマー濃度で最も物性のすぐれたフィルムとなる。ポリマー濃度が高い領域で物性が低下するのは、液晶ドーブの光学異方性 - 等方性転換の温度が高くなり設定した調整温度では液晶ドメインが

消失しなかったためであろう。

光学的に等方化したドーブは凝固後の湿潤状態では完全に無配向であり、フィルムの配向構造は乾燥時に発生することが確かめられている[8,9]。従って、フィルム構造形成過程では凝固前の調整処理段階はドーブ中の液晶構造の崩壊、凝固後の乾燥段階はフィルムの配向構造の発生に大きく寄与していると考えられる。

4. 結 論

PPTA 溶液の光学異方性 - 等方性転換を利用して、フィルム面内では構造的にも、物性的にも等方性のフィルムを成膜することができた。この方法では高分子液晶性溶液の相転移を利用して、液晶ドーブを何らの外力も要せず等方化することができる。相転移はキャスト後の温度、水分の調整によって制御される。この過程はきわめて複雑と予想されるが、溶液の加熱および吸湿に伴うポリマー濃度や硫酸濃度の低下に基づくものと考えられる。フィルムの物性は調整条件に密接に関係しており温度条件としては100℃附近が最適であった。表1に図2で示したプロセスと同様の方法で成膜し、さらに熱処理(350℃, 20分)をしたフィルムの主な物性を示す。

このフィルム成形法にはキャストしたドーブの温湿度調整が新たに付加されるだけで基本的な湿式フィルム成形法とプロセス的に同じである。スケールアップも容易で工業化の可能性も十分期待できる。

本報文の内容は平成2年度繊維学会年次大会(東京)において発表したものである。

文 献

1. J. E. Flood, J. L. White, J. F. Fellers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2965 (1982)
2. 朝倉敏之, 糸賀正明, 神田拓馬, 溝内正規 (東レ) 特開昭51-81880 (特許番号1035491)

Table 1 Characteristics of PPTA Film

Density	$\times 10^3 \text{ kg/m}^3$	1.40
Tensile strength	MPa	450
Elongation at break	%	15
Tensile modulus	GPa	14
Melting point	°C	>550
Glass transition temperature	°C	—
Long term durable temperature	°C	~200
Linear thermal expansion coefficient	$\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	5
Thermal shrinkage at 250°C	%	0.2
Moisture absorption at 25°C, 50%RH	%	2.8
Humidity expansion coefficient	$\times 10^{-6} (\% \text{ RH})^{-1}$	20
Dielectric constant at 1 kHz		4.0
Dissipation factor at 1 kHz		0.02
Volume resistivity	$\Omega \cdot \text{cm}$	5×10^{17}

3. T. Fujita, T. Fujiwara, E. Sato, K. Nagasawa, T. Amano, *Polym. Eng., Sci.*, **29**, 1237 (1989)
4. 藤原 隆, 長沢啓作, 妻木達一, 後藤正二, 福岡伸典, 村岡重光 (旭化成工業) 特公昭57-17886 (特許番号1128211), 村岡重光, 今西太一 (旭化成工業) 特開昭62-174118, 村岡重光, 今西太一 (旭化成工業) 特開昭62-174129, T. Imanishi, S. Muraoka (Asahi Kasei Kogyo) USP No. 4752643 (1988)
5. 例え ば P. W. Morgan, *Macromolecules*, **10**, 413 (1977)
6. P. J. Flory, *Proc. Royal Soc. (London)*, **A234**, 60 (1956)
7. H. G. Weyland, *Polym. Bull.*, **3**, 331 (1980)
8. N. Miyashita, T. Amano, H. Yamauchi, T. Fujita, T. Fujiwara, *Polym. Prepr., Jpn.*, **38**, 3344 (1989)
9. T. Nakao, T. Amano, T. Fujita, T. Fujiwara, *Polym. Prepr., Jpn.*, **39**, 1105 (1990)