冷間延伸ポリピロメリットイミドの熱収縮*

加藤 貞二** 古知 政勝** 佐々木 哲男**
村上 雅茂** 神戸 博太郎**

Thermal Shrinkage of Cold-Drawn Polypyromellitimide

by

Teiji KATO, Masakatsu KOCHI, Tetsuo SASAKI
Masashige MURAKAMI and Hirotaro KAMBE

(Institute of Space and Aeronautical Science, University of Tokyo, Tokyo)

This paper deals with the mechanical dispersions and the thermal shrinkage of cold-drawn polypyromellitimide in relation to its structure. Three mechanical dispersions were found in our measurements. The lowest one found around 80°C has been ascribed to the translational movement of chain segments against their intermolecular interaction. The activation energy of this molecular motion was about 10 kcal/mol, obtained from the analysis of TMA curves. The second and the third ones were found at around 200°C and 360°C, respectively. Both of them were influenced by annealing and were strengthened by cold-drawing. The molecular motions of these mechanical dispersions were not clarified yet. However, it was certain that they are related to the main chain motion, from the analysis of thermal shrinkage of cold-drawn samples. The activation energies of these two processes were about 25 Kcal/mol and 33 Kcal/mol, respectively.

(Received Jan. 17, 1973)

ポリピロメリットイミドの力学的性質の動的測定は、これまで何人かの研究者によって行なわれているが、80°C付近に現われる力学吸収の帰属はいまだはっきりしていない。

われわれはねじり振子によりさらに高温までの動的測定を行ない、400°C近くにピークを持つ幅広い力学吸収と、200°C近くにピークを持つ小さな力学吸収の2つを新たに見いだした。80°C付近の力学吸収と合わせてこれら3つの力学吸収は試料の冷間延伸により顕著に増大する。しかも高温側の2つの力学吸収は一度高温まで熱処理すると消失し、さらに冷間延伸すると再び現われる。

Fig. 1, 2 にこれらの結果をまとめて示す。Fig. 2 の試料は 340°Cまで熱処理してから冷間延伸したもので、図中の小さい矢印は熱処理温度を示す。もっと高温まで熱処理を行なえば 400°C近くの力学吸収も消失する。そしてFig. 2 の結果から、延伸の程度が高くなるに従って、80, 200, 360°Cの力学吸収が順に大きくなっていくことがわかる。Fig. 3 にこの高分子の室温

での応力-ひずみ曲線の測定結果を示す。この図からこの高分子の変形が3つの領域に分かれることがわかる。領域Ⅰはひずみ1%程度までのHookeの法則に従う弾性変形領域で、応力を除けばひずみは瞬間的に回復する。領域Ⅱはひずみ14%程度までの遅れ弾性領域で、応力を除くとひずみは時間とともに回復し、温度を上げれば完全に回復する。領域Ⅲは塑性流動を伴った変形領域で、これもⅡと同様の回復を示すが、その一部は流動のために、温度を上げても回復しえない永久変形として残る。後に示す熱収縮の測定結果では

Fig. 1. Temperature dependence of loss modulus of as-received and annealed samples.

* 原稿受理 昭和48年1月17日

** 東京大学宇宙航空研究所 東京都目黒区駒場

Fig. 2. Temperature dependence of loss modulus of annealed and variously cold-stretched samples.

Fig. 3. Stress-strain relation of H-film at very low strain rate.

領域Ⅲはさらにいくつかに分かれるが、その点はこの図には現われていない。弾性率の温度依存性などの理由から、領域ⅡおよびⅢの変形はゴム弾性論では説明できない。この高分子のセグメントに、伸びた状態と縮んだ状態の2つがあり、伸びた状態の方がセグメント当たりεだけエネルギーが高いという2 state モデルを考え、そのεとセグメントの平均の長さの差 dl をパラメータとして系統的に変化させ、応力-ひずみの関係を計算した結果の一部も Fig. 3 に示してある。これらの計算については他に発表した⁵⁾⁶⁾ので、ここでは省略するが、その結果パラメータを $dl=3.2 \text{ \AA}$, $\epsilon=2.2 \text{ kcal/mol}$ にとると最も実測値に合う理論曲線が得られることが示された。これらの値はセグメントの大きさや分子間の相互作用から考えて妥当なものと思われる。実際に DSC によって34%延伸した試料を用いて、収縮の際の発熱量を測定し、上のモデルを用いてεを計算して、 $\epsilon=2.8 \pm 0.6 \text{ kcal/mol}$ の値が得られた。これは応力-ひずみ曲線の解析から求めた計算値より若干大きい。延伸の程度が大きいことと測定の困難さを考慮すれば、矛盾のない値とみなしてよいであろう。Fig. 4 に各種延伸試料の等速昇温による熱収縮測定 (TMA) の結果を示す。測定は理学電気 K. K. の微小定荷重熱膨脹計を改造した TMA 装置によって行なった。この図から延伸率の低い試料は低温のうちに熱収縮が終了してしまうのに対し、延伸率が高くなるに従って熱収縮温度が高温にずれ、40%延伸試料で

Fig. 4. Thermal shrinkage of variously cold-stretched samples.

Fig. 5. Temperature derivatives of the curves in Fig. 4.

は熱収縮終了温度が 400℃を越える。このことは次の図でもっと明らかに示される。Fig. 5 は Fig. 4 の熱収縮測定曲線の温度微分曲線を示しており、縦軸はこの転移反応の分子運動の相対速度に対応する。この図から、12.5%延伸試料の熱収縮は、80℃付近に分子運動の極大を持つ一段の転移であるのに対し、20%、25%延伸試料ではさらに 200℃付近に分子運動の速度の極大を持つ第二の転移が起こり始め、これがさらに30%延伸試料では 360℃付近に分子運動の極大を持つ第三の転移が起こり始めることがわかる。そして40%延伸試料の熱収縮においては第三の転移の速度が最も大きくなる。Fig. 5 の結果を Fig. 2 の測定結果と比べてみることは興味深い。すなわち低延伸試料で80℃付近に極大を持つ分子運動が粘弾性測定での力学損失でも対応する温度に観測される。中程度の延伸試料の収縮で観測される 200℃近くに極大を持つ分子運動は同様に力学損失でも 200℃近くに小さなピークとなって現われる。そして30%を越す高延伸試料の熱収縮で 360℃付近に速度の極大を持つ分子運動は同様に粘弾性測定でも同じ温度に力学損失の極大として観測され、延伸の程度とともに顕著に増大する。Fig. 6 に12.5%延伸試料の熱収縮を各種昇温速度で測定した結果を示す。昇温速度 v とある収縮率に達する温度 T との間には次のような関係が存在する。⁵⁾⁶⁾

Fig. 6. Thermal shrinkage of 12.5% cold-stretched samples.

Fig. 7. $\log v-1/T$ relation from Fig. 6.

$$\log v_1 + 0.4567 \frac{\Delta E}{RT_1} = \log v_2 + 0.4567 \frac{\Delta E}{RT_2} = \dots$$

ここに ΔE はこの収縮の分子運動の見掛けの活性化エネルギーである。それゆえある収縮率に達した温度の逆数を $\log v$ に対してプロットすれば直線が得られ、その傾きからその分子運動の見掛けの活性化エネルギーが求まる。Fig. 7 は Fig. 6 の測定結果からそのような手順で得られたもので、この図から低延伸試料で 80℃ 付近に速度の極大を持つ分子運動の見掛けの活性化エネルギーは約 10 kcal/mol であることがわかる。同様にして 200, 360℃ に速度の極大を持つ収縮の分子運動の見掛けの活性化エネルギーはそれぞれ約 25 kcal/mol, 33 kcal/mol と求められた。Fig. 8 に延伸による試料の密度変化を、密度こう配管を用いて測定した結果を示す。この高分子は C, N, O, H だけでできていてしかも X 線的にみてほとんど無定形であるにもかかわらず、密度が 1.425 と非常に大きい。これは主鎖の大きな平面構造間の相互作用による特殊な面間構造が存在し、分子の充てん性が良いためであろうと思われる。Fig. 8 の結果からひずみ 15% 程度までは、延伸によって密度がほとんど変わらず、それよりひずみが大きく

Fig. 8. Density change with stretching.

なると密度が顕著に低下する。そしてひずみ 40% 位で密度の低下の割合が小さくなる。この点は TMA による熱収縮の結果と合わせて考えると延伸による分子の塑性流動の起こる点に対応する。この結果を Fig. 3 の応力-ひずみ曲線と比べてみると、Fig. 3 の変形領域 II は密度変化を伴わないような変形機構であることがわかる。また延伸フィルムの誘電緩和測定を行なってみるとこの分子運動は誘電的には検出されない。これらの結果を合わせて考えると、80℃ 付近に観測される分子運動は環状平面構造間の延伸方向への並進的なすべり運動であろうと推定される。未延伸試料に観測される 80℃ 付近の力学吸収と、延伸試料で観測される分子運動が全く同じである保証はないが、いずれの場合も誘電的には観測されず、同じ温度範囲に現われ、また同様に見掛けの活性化エネルギーが小さい事実から考えて、同じモードの分子運動であろうと推定される。最近 Gillham らも、TBA およびねじり振子を用いてこの高分子の高温に至るまでの粘弾性測定の結果を報告しているが、かれらも 200℃ 付近の小さな力学吸収と、400℃ 近くの大きな力学吸収を見だしており、また熱処理すると消失する現象も報告している。かれらはこの高温の力学吸収はこの高分子のガラス転移に相当し、それが熱処理で消失するのは、温度領域が高いため架橋などの化学変化が起これ、二回目には観測されないであろうと推定している。しかし Fig. 2 および Fig. 5 のわれわれの結果からわかるように 360℃ 付近にピークを持つ幅広い力学吸収は Gillham らの主張するようなこの高分子のガラス転移ではない。なぜなら、もしこれがガラス転移であるなら、熱劣化を起こさない程度に熱処理された試料でも当然観測されるはずであるし、熱処理によって一度消失した力学吸収が冷間延伸によって再び現われ、延伸の程度によって顕著に増大する事実を説明できない。結局ここに現われた高温の力学吸収は冷間延伸によって生じた、分子間隙の広がったエネルギー状態の高い準安定状態から、充てん状態のよい安定状態におちこんでいく際の分子運動が、力学吸収と熱収縮に観測されたものである。未延伸試料でもこの力学吸収が小さいながらも観測されたのは、この試料の製造法の特殊性により、準安定

状態のセグメントが少し生じたためであろう。これも一度熱処理すれば消失する。

(昭和47年10月17日 第20回レオロジー討論会にて講演)

参 考 文 献

- 1) Ikeda, R.M., J. Polymer Sci., B 4, 353 (1966).
 - 2) Bernier, G.A., and D.E. Kline, J. Appl. Polymer Sci., 12, 593 (1968).
 - 3) Butta, E., S. De Petris, and M. Pasquini, *ibid.*, 13, 1073 (1969).
 - 4) Kato, T., S. Kuga, R. Yokota, and H. Kambe, 材料 21, 53 (1972).
 - 5) Kambe, H., M. Kochi, and T. Kato, Reports Progr. Polymer Phys. Japan, Vol. XV, 237 (1972).
 - 6) Kato, T., and H. Kambe, Appl. Polymer Symposia, (to be published).
 - 7) Gillham, J.K., and M.B. Roller, Polymer Eng. & Sci., 11, 295 (1971).
-
- (471頁より)
233. On Viscous Flow and Effective Viscosity of Concentrated Suspensions and Emulsions, I. Yaron and B. Gal-Or, 241.
 234. The Thermal Boundary Layer on a Sphere Rotating in an Infinitely Extending Non-Newtonian Fluid, R.K. Bhatnagar and M.G. Palekar, 253.
 235. Theory of Viscoelastic Behavior of Linear Polymers in Unimolecular Approximation and its Experimental Verification, G.V. Vinogradov, V.H. Pokrovsky, and Yu. G. Yanovsky, 258.
 236. A Rotational Double Coaxial Cylinder Viscometer, B. Enoksson, 275.
 237. Uniaxial Extension of Polystyrene at True Constant Stress, G. V. Vinogradov, V. D. Fikhman, and B.V. Radushkevich, 286.
 238. Der Zusammenhang Zwischen der Dehnspannung von Kunststoffschmelzen im Düseneinlauf und im Schmelzbruch, H.P. Hürlimann und W. Knappe, 292.
 239. Die Zündung von Sprengstoffen als akustisch-rheologischer Effekt, C.O. Leiber, 302.
 240. Viscoelastic Properties of Polymer Solutions, I.C.D. Han and K.U. Kim, 313.
 241. Viscoelastic Properties of Polymer Solutions, II.C.D. Han and K.U. Kim, 323.
 242. Steady Flow of a Polar Fluid in a Rotating Pipe, S.C. Cowin, 330.
 243. On Simple-Integral Viscoelastic-Fluid Models with the Rate-of-Strain-Dependent Memory Function, J. David, 333.
 244. Statik in rechtwinklig-krummlinigen Koordinaten nebst Anwendung auf Fragen der rheostatischen Schmierung, M. Biermann, 341.
 245. On the Use of Instantaneous Strain, Superposed on Shear and Elongational Flows of Polymeric Liquids, to Test the Gaussian Network Hypothesis and to Estimate the Segment Concentration and its Variation during Flow, A. S. Lodge and J. Meissner, 351.
- Transactions of the Society of Rheology, Vol. 16**
246. Hydrodynamic Interaction Effects in Rigid Dumbbell Suspensions. II. Computations for Steady Shear Flow, W.E. Stewart and Jan P. Sorensen, 1.
 247. The Bulk Response of Viscoelastic Solids, J.W. Nunziato, K.W. Schuler, and E.K. Walsh, 15.
 248. A Layered Waveguide Technique for Determination of the Viscoelastic Properties of Liquids and Deformable Solids, D.L. Hunston, R.R. Myers, and M.B. Palmer, 33.
 249. Viscoelastic Measurements of Poly(dimethylsiloxanes) and a Polystyrene Solution Using the Layered Waveguide Technique, D.H. Hunston, C. J. Knauss, M. B. Palmer, and R. R. Myers, 45.
 250. Time-Dependent Stress in Polymer Melts and Review of Viscoelastic Theory, I-Jen Chen and D. C. Bogue, 59.
 251. Rheological Equations from Molecular Network Theories, P.J. Carreau, 99.
 252. Polymers as Structured Continua, C.C. Ling, S.J. Allen, and K.A. Kline, 129.
 253. Significance of Viscosity Measurements in Macroscopic Suspensions of Elongated Particles, A. Attanasio, U. Bernini, P. Galloppo, and G. Segré, 147.
 254. Discontinuous and Dilatant Viscosity Behavior in Concentrated Suspensions. I. Observations of a Flow Instability, R.L. Hoffman, 155.

(478頁へ)