ノ ー ト

Molecular Relaxations of Aromatic Polymers

by

Hirotao KAMBE, Masakatsu KOCHI, Teiji KATO,
Shigenori KUGA and Masashige MURAKAMI

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

The dynamic mechanical and dielectric relaxations of an aromatic polyimide film, du Pont Kapton H, were measured. Mechanical dispersions at 1 Hz were found at 190°K(β), 370°K(β'), 520°K(β''), and 670°K(α). The lowest temperature dispersion β was assigned to a "water" dispersion. The mechanical dispersions above 370°K were discussed in reference to data given by Gillham and by Wrasidlo. By dielectric measurements we found distinct β' and β'' dispersions. Wrasidlo also found β' and β'' peaks in the dielectric loss curves but not a β loss; for the β loss we found a very small absorption peak. In the DSC curves, there were no marked transitions. In the case of the thermal shrinkage behavior of stretched polyimide films, as analyzed by thermomechanical analysis, we found three separate processes corresponding to mechanical loss peaks. The respective activation energies for the processes are β' 10 kcal/mol, β'' 25 kcal/mol, and α 33 kcal/mol, which are consistent with values determined by Wrasidlo in his dielectric measurements. The molecular mechanisms of these three relaxations are discussed.

芳香族高分子の分子緩和

神戸博太郎・古知政勝・加藤貞二・空閑重則・村上雅茂*

(原稿受理：1974年1月5日)

1 序

主鎖に芳香環またはヘテロ環を含む高分子は、軟化温度が高く、優れた耐熱性を示す。この種の高分子の粘弾性は、主鎖の剛直な分子構造と関連して興味深い。一方これらの芳香族高分子は、室温以下の低温においても、かなり強靱であることが知られている。ガラス転移温度が高く、観測にかからないことが多いが、ガラス状態で冷間延伸ができるので、ガラス状態にいくつかの分子緩和機構が存在するものと考えられる。

われわれは芳香族高分子の典型として次の構造をもつポリピロメリットイミド、du Pont Kapton H フィルムを選び、その力学および誘電緩和を調べてきた¹⁻³⁾。

最近この高分子に関して発表されたいくつかの測定結果と併せて、分子構造と緩和機構との関係を検討した結果を述べる。

2 実験結果と討論

2・1 β 分散

われわれの得た結果をまとめて Fig. 1 に示す。低温での β 分

Fig. 1. Dynamic mechanical properties of polypyromellitimide film. [E : 10 Hz, $3G$: 0.1 Hz]

* 東京大学宇宙航空研究所 東京都目黒区駒場 4-6-1

散 [190°K, 1Hz] は、水の吸収によって強められ、乾燥すると消失する水分散で、誘電測定によっても観察できる。この吸収は最近 Lim ら⁴⁾ によって確められた。無定形の PI は結晶分散を示さず、また回転する側基もないので、100°K 以下の極低温では分散を示さない⁵⁾。

2・2 高温分散

室温より上に少なくとも三つの分散 β' , β'' , α [370, 520, 670°K, 1Hz] がみられる¹⁾²⁾。Gillham-Roller⁶⁾ および Wrasidlo⁷⁾ もこれら三つの分散を記録している。820°K 以上で熱劣化により橋かけを生じ、弾性損失率が急に大きくなる。熱重量測定 (TG) によって、この温度域から重量減少がみられる。同じ温度領域での誘電測定の結果を Fig. 2 に示す。 β' , β'' は現われるが、 β はこ

Fig. 2. Dielectric properties of polypyromellitimide [30Hz]
a : As received ; b : Annealed at 420°K, c : Cold-stretched after annealing at 420°K.

く小さい。Wrasidlo は同じく β' , β'' を観測したが、 β はみえない。Wrasidlo はこの温度域で、示差走査熱量測定 (DSC) を行ない、比熱の顕著な変化はみられないといっている。われわれも同様な観測をした。

われわれは冷間延伸試料の熱収縮を熱分析法 (TMA) によって解析し、三つの収縮過程を見出した³⁾。試料の長さの温度変化率が極大値を示す温度は、力学分散の三つの温度と対応している。TMA によって求めた三つの緩和過程の活性化エネルギーは、それぞれ β' 10kcal/mole, β'' 25kcal/mole, α 33kcal/mole であった。Wrasidlo が誘電緩和によって求めた値は、 β'' 25kcal/mole, α 43kcal/mole で、よく一致している。

われわれはまた延伸により密度が三段階に変化することを見出した³⁾。第一段階で密度はほとんど変わらず、第二、第三段階で延伸によって減少する。通常の高分子鎖の塑性変形では、密度は延伸によって増加するから、この変化は塑性変形ではなく、ガラス状態における分子鎖のコンホメーションの変化により、自由体積が増加することを示す。

2・3 α 分散

最も高温の緩和は、無定形高分子のガラス転移と考えたいところであるが、この領域で弾性率があまり低下しない (軟化しない) こと、比熱の変化がみられないこと、しかも一たん 770°K まで加熱してから冷却すると、この転移は再び加熱したとき現われないことなどから、通常の高分子転移と考えにくい。

Gillham らはこれをガラス転移と解釈し、加熱中に劣化が起

るので、一たん加熱したものには現われないと考えた。しかしわれわれは、 β' , α を含むこの領域の力学吸収が、冷間冷伸によって極めて大きくなること、加熱すると一たん消失するが、熱処理した試料をもう一度延伸すると、再び大きい吸収を示すことを見出した³⁾。この事実は、 α が劣化により消失するという Gillham の考えとは一致しない。何らかの意味で分子鎖の内部回転によるコンホメーションの変化が α 分散を導くには違いないが、ガラス転移のような分子全体にわたる大きな分子運動は起っていないと解釈すべきであろう。しかもそれについて 820°K 以上で真の劣化が始まるので、このポリマーの T_g は観測にかからないと解釈すべきである。

2・4 β'' 分散

この分散は α よりやや下の温度に現われ、延伸に対しても α 分散と同様の挙動を示す。しかし、誘電緩和でも、密度変化でも、明らかに α とは別の温度域に現われる。分子の局部的コンホメーション変化が、 α より若干狭い範囲に起るものと考えられるが、どの部分がどのように対応するかについては、まだ結論をえていない。

2・5 β' 分散

この分散は Butta ら⁸⁾ が β^* 分散と呼んだもので、乾燥しても消失せず、水分散と区別された。しかし Wrasidlo は彼の力学測定 (110 Hz) では、300°C に乾燥すると β' がなくなるといっている。逆にわれわれは、水分を吸収させると、 β' が大きくなることを観察した。このことから、 β' 分散が全く水と関係がないとはいえない。

β' 分散に対応する熱収縮過程の活性化エネルギーが比較的小さいこと、密度の変化が生じないこと、誘電吸収が小さいことなどから、この分散は分子間の結合 (特にフェニレン環、又はイミド環の相互作用) の変化に伴う緩和のように考えられるが、確かな証拠はまだない。

最近 Sauer ら⁹⁾ が主鎖にパラフェニレン環をもつ各種の高分子が、その力学分散において β' 分散 [150°K, 1Hz] を示すことを指摘した。ポリイミドの β' 分散はこれよりやや高温にあるが、おそらくこれに相当するものと思われる。

文 献

- 1) 加藤貞二, 下村仁, 古屋洋一, 長坂恒治, 横田力男, 神戸博太郎, 材料 20, 582 (1971).
- 2) 神戸博太郎, 加藤貞二, 空閑重則, 横田力男, 材料 21, 405 (1972).
- 3) 加藤貞二, 古知政勝, 佐々木哲男, 村上雅茂, 神戸博太郎, 材料22, 472(1973).
- 4) Lim, T., V. Frosini, Z. Zaleckas, D. Morrow, J.A. Sauer, Polymer Eng. & Sci., 13, 51 (1973).
- 5) Roe, J.M., E. Baer, Intern. J. Polymer. Mater., 1, 111 (1972).
- 6) Gillham, J.K., M.B. Roller, Polymer Eng. & Sci., 11, 295 (1971).
- 7) Wrasidlo, W., J. Macromol. Sci.-Phys., B6, 559 (1972).
- 8) Butta, E., S. de Petris, M. Pasquini, J. Appl. Polymer Sci., 13, 1073 (1969).
- 9) Chung, C.I., J.A. Sauer, J. Polymer Sci. A-2, 9, 1097 (1971).