

1. 課題番号

2005B0926

2. 課題名

芳香族ポリイミドフィルムの化学反応に伴う高次構造形成過程の追跡

3. 実験責任者所属機関及び氏名

東洋紡総合研究所 北河 享

4. 使用ビームライン

BL40B2

5. 実験結果

(1) 本研究の目的

本研究はフィルムの構造形成、特に芳香族ポリイミドフィルム製造工程の解析を目的とする。ポリイミドフィルムに期待される物性としては、強度、弾性率のほかに線膨張係数に対する期待が高い。線膨張係数とは温度に対する寸法変化のことである。線膨張変化の大小はフィルムを形成する高分子鎖の配列や凝集状態（高次構造）に支配される。この分子配列は、汎用のポリエチレンテレフタレートフィルムのような熔融成形で得られる材料については、製造工程中の温度と張力できまる。しかしながらポリイミドは化学反応が絡むため、温度張力に加えて、どの程度まで反応を進めた状態で製膜するという時間と温度の効果についても考察する必要がある。総括すれば、化学反応を伴いながら生成してくるフィルムの構造を、その場で捉えることが非常に重要であり、本研究の目的がここにある。

(2) 利用方法および利用の結果得られた主なデータ

本研究においては、温度を変化させながら構造の変化を主に広角X線回折法をもちいて測定した。結果、特にフィルムの微細構造成長の初期形成過程において、分子配向が促進されていることが判明した

まず、サンプルを加熱する炉を作成し、温度を変化させた時に起こるフィルムの構造変化をX線回折法でとらえた。測定に供した装置の模式図を図1に示す。サンプルは芳香族ポリイミドの一次反応物である。連続した4つの加熱炉を130、170、450、

450 というように処理温度に変化をつけて配置し、それぞれの工程でサンプルフィルムを3分ずつ保持したのち次の炉に送ることで、熱処理を施すとともに時間分割X線回折測定を実施した。結果(図2)が示すように、130 ではあまり結晶化は進まないが、170 で顕著に進むようになる。結晶の成長とともに、高次構造の発達が発生していることもうかがえる。この点をさらに明らかにするために、小角測定も実施したが、十分解析に耐えるような結果は得られていない。

(3) 結論と考察

今回の実験を通して、結晶成長が少なくとも170 という、ポリイミドフィルム製膜工程の非常に早い段階から始まることが明らかとなった。この温度は、イミド化反応の第2段階が始まる温度に近い。構造の発現が、反応とどのように絡んで進行しているものか、さらに明らかにする必要がある。2006 A期において、X線回折(SPring-8)とラマン散乱の同時計測を実施することにより、関係を明らかにすべく計画中である。

以上

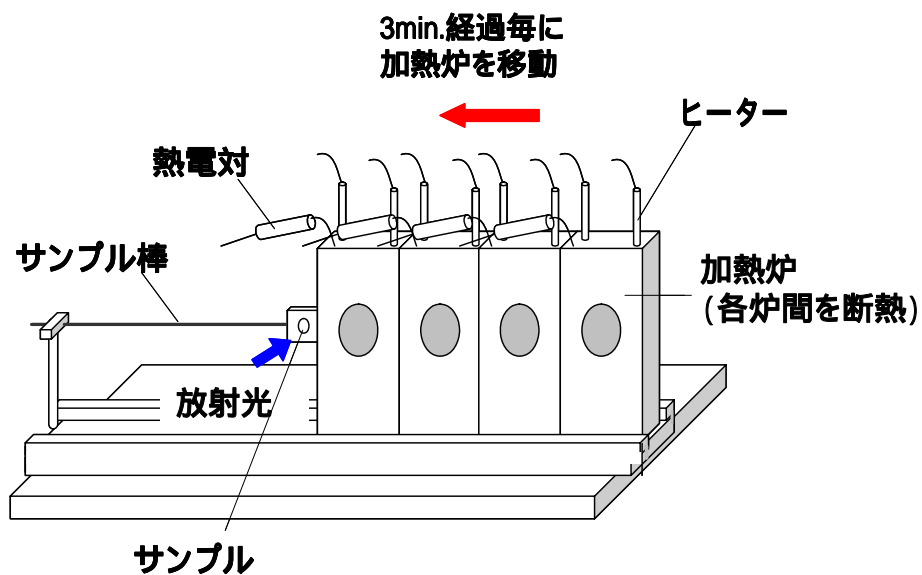


図1 加熱炉の模式図

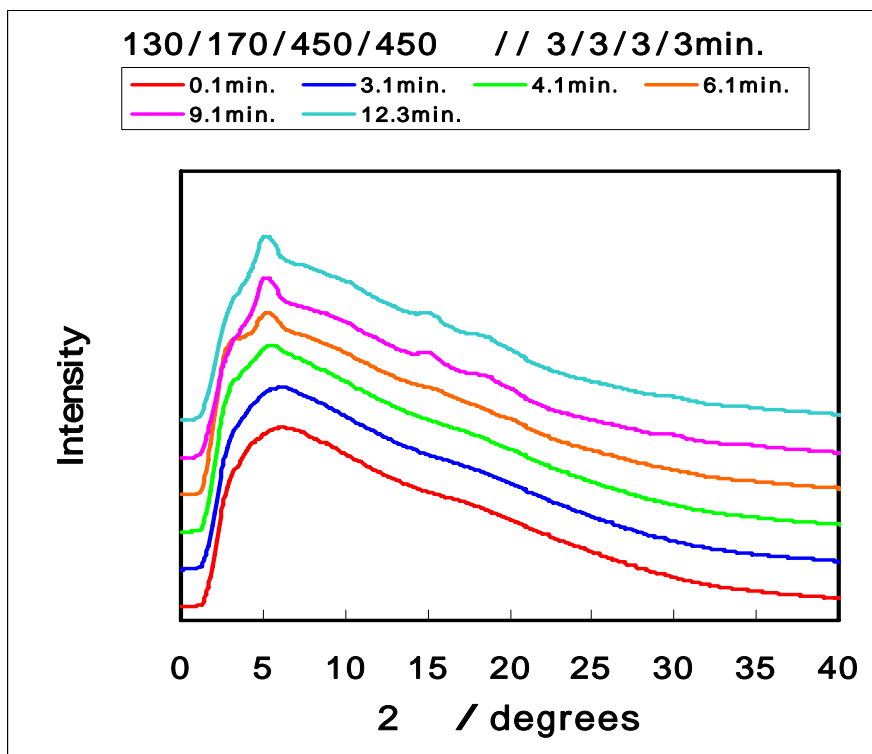


図2 イミド反応過程の 2θ -強度プロファイル

(130/170/450/450 //3/3/3/3min.)