

# Kapton型ポリイミドの多形と結晶弾性率

神戸大工 中前勝彦・西野 孝・三木規彦  
九州女子短期大 神田拓馬

1)近年、高分子材料はその高性能化に伴い、益々その用途を拡げている。代表的な耐熱性ポリマーであるポリイミドは、航空宇宙分野の他に電子関連分野を中心に幅広く用いられており、これまでにさまざまなテトラカルボン酸成分とジアミン成分の組み合わせからなるポリイミドがその目的に応じて開発されている。その際、力学物性を把握することは、用途範囲を見極める点から非常に重要になってくる。われわれはこれまでに数種のポリイミドについて、その分子鎖軸方向の結晶弾性率( $E_l$ )を測定し、その分子鎖骨格構造と力学物性の関連性について検討を行ってきた<sup>1,2)</sup>。その結果、棒状芳香族ポリイミドでは同一試料中に複数の骨格が混在することを報告してきた<sup>2)</sup>。本研究では代表的なポリイミドPMDA-ODA (図1)について、作成方法を異にする試料を取り上げ、X線回折法を用いて $E_l$ 値を測定し、骨格構造の面から検討を行った。

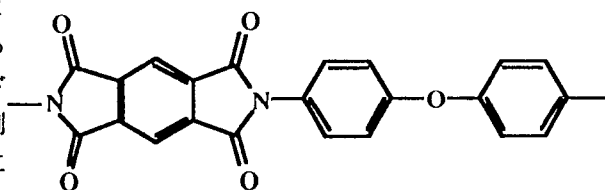


Fig.1 Chemical structure of polyimide PMDA-ODA.

2)テトラカルボン酸成分にPyromellitic Dianhydride (PMDA)を用い、ジアミン成分にOxydianiline (ODA)を用いることにより前駆体であるポリアミド酸PMDA-ODAのN-Methyl Pyrrolidone溶液を得た。この溶液を無水酢酸/ピリジン混合物により部分的にイミド化処理を施し、水/NMPからなる凝固浴を用いて湿式紡糸を行った。こうして得た繊維からイミド化剤を抽出した試料を繊維試料とした。またポリアミド酸溶液から作製したキャストフィルムを、ジメチルアセトアミド/水=4:6の膨潤剤で膨潤させ、延伸を行った。延伸ポリアミド酸フィルムに、2段階で400℃までの熱処理を施したものをフィルム試料とした。このようにして得た各試料の子午線反射を用いて、従来と同様、定荷重法にてX線回折法を用いて $E_l$ の測定を行った。

3)図2にはポリイミドPMDA-ODA繊維試料の子午線反射を用いて測定を行った。結晶格子の応力-ひずみ曲線を示した。図中、直線の勾配より $E_l$ の値として21GPaが得られ、32.64Åの繊維周期を示した。一方、フィルム試料は $E_l$ 値として15GPaを与え、繊維周期も32.4Åに短縮した。従って、ポリイミドPMDA-ODAは作製条件に依存して異なる骨格構造を有する試料が得られるものと考えられた。

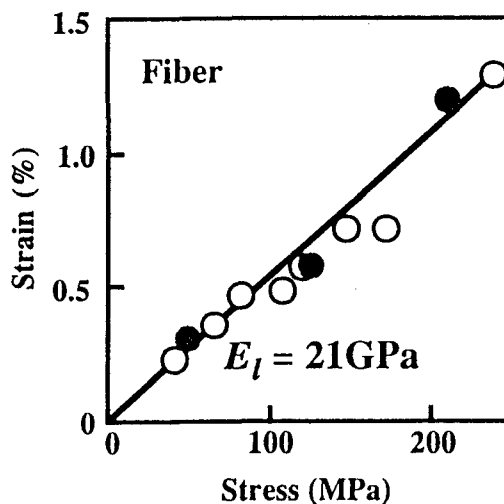


Fig.2 Stress-strain curve for each planes of polyimide PMDA-ODA fiber at r.t. ●:(004), ○:(008)

1)中前勝彦, 西野 孝, 三木規彦 他, 平成四年度繊維学会秋季研究発表会予稿集, F-147 (1992).

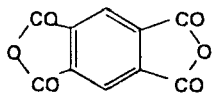
2)中前勝彦, 西野 孝, 三木規彦 他, 第42回高分子討論会予稿集, 42, 4058 (1993).

Elastic Modulus of the Crystalline Regions and the Skeletal Conformation of Flexible-chain Polyimides with Different Microstructures.

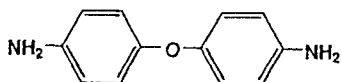
K.Nakamae, T. Nishino, N. Miki (Faculty of Engineering, Kobe University, Rokko, Kobe 657), T. Jinda (Kyushu Woman's Junior college, Yahata-nishi, Kitakyushu 807)

# < 実験方法 >

## (Film)



Pyromellitic Dianhydride (PMDA)



Oxydianiline (ODA)

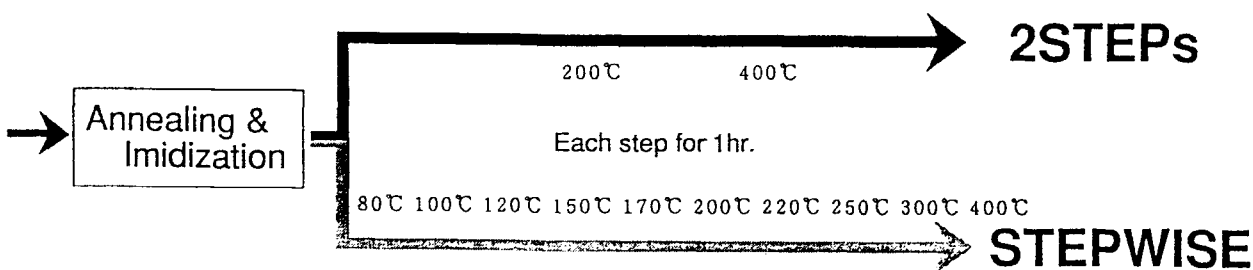
Polyamic Acid

Under Vacuum,  
60°C

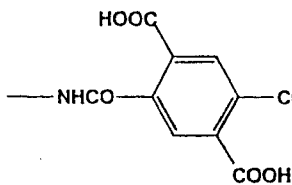
H<sub>2</sub>O / DMF = 6 / 4  
60°C for 2min.

$\lambda = 1.5 \sim 2.0$

in H<sub>2</sub>O  
for 2 min.



## (Fiber)



Polyamic acid  
(17wt% NMP soln.)

Partial Imidized

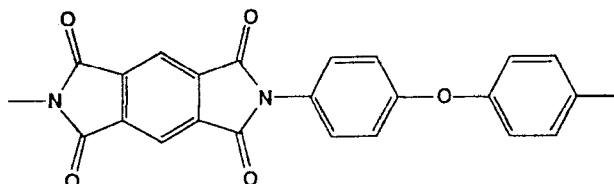
Spinning



in Pyridine-Acetic  
Dianhydride Mixture

290°C, 6sec. + 400°C, 1hr

**Fiber 290** **Fiber 400**



Polyimide PMDA-ODA

# Polyimide PMDA-ODA

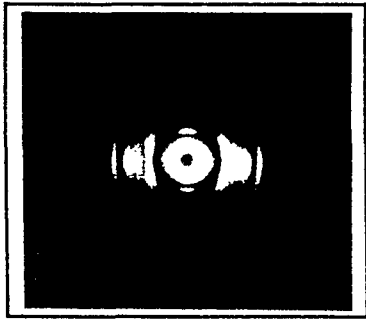
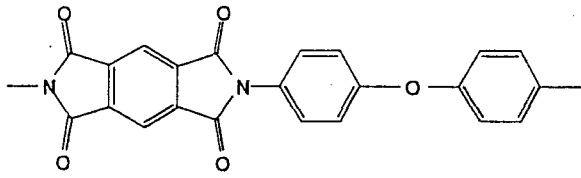


Fig. X-ray fiber photograph of polyimide PMDA-ODA fiber.

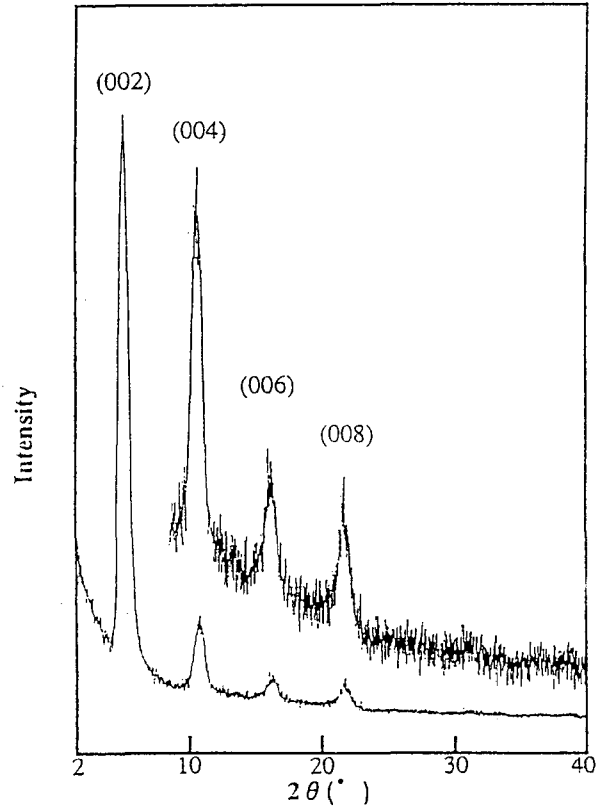


Fig. Meridional diffraction pattern of polyimide PMDA-ODA fiber.

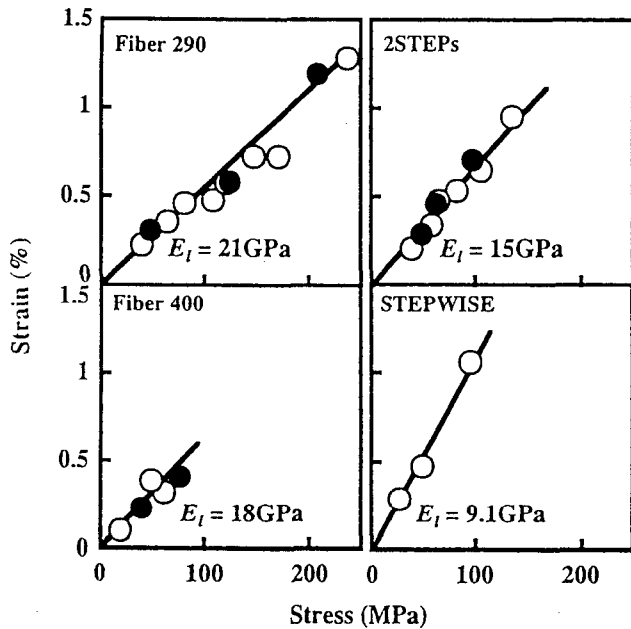
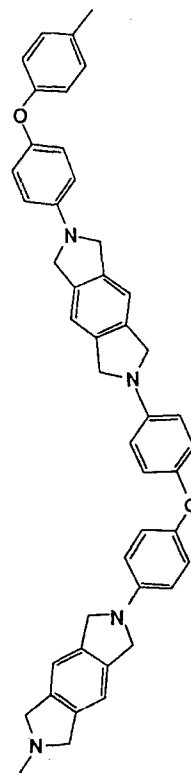


Fig. Stress-strain curves for each planes of polyimide Kapton-type with different microstructures.

測定に用いた試料により  $E_1$  値が異なる



エーテル結合部で屈曲

大きな Zig-Zag 構造



低い  $E_1$  値

Fig. All-trans structure of polyimide PMDA-ODA.

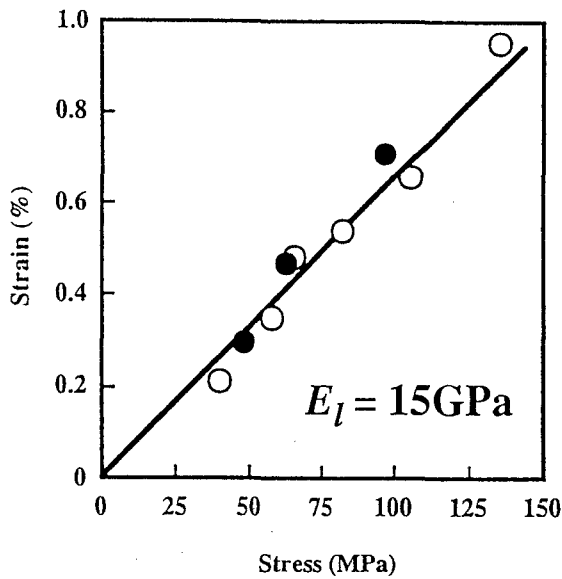


Fig. Stress-strain curve of polyimide PMDA-ODA made by 2STEPS method. ●:(004), ○:(008)

$E_l$ 値は格子面に依存せず  
(剛直型PIは格子面に依存)

## 試料の物性

	密度(g/cm <sup>3</sup> )	弾性率(GPa)
Film(STEPWISE)	1.413	1.5
Film(2STEPS)	1.433	1.8
Fiber (290°C)	1.428	14.1
Fiber (400°C)	1.430	14.3



試料作成方法は  
骨格構造にどう影響するか？

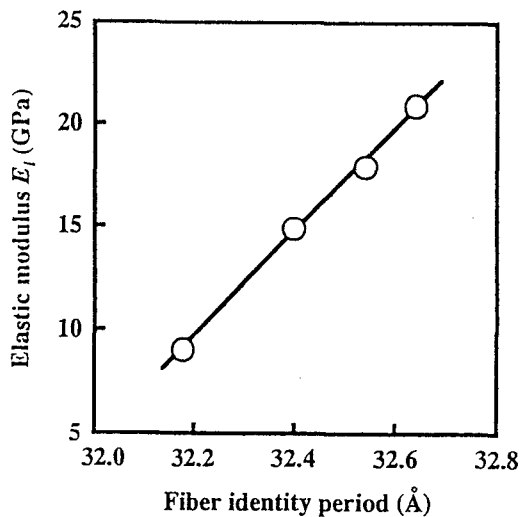


Fig. Relationship between the fiber identity period and the elastic modulus  $E_l$  of polyimide PMDA-ODA.

Table. The list of reported values of the elastic modulus  $E_l$  and the specimen modulus  $Y_l$  and the fiber identity period.

	$E_l$ (GPa)	$Y_l$ (GPa)	Fiber identity period (Å)
Sidrovich			32.0
Conte			32.9
Slutsker	16.0	12.5	32.47
Ginsburg	19.6		
Kunugi		24.0	
Jinda		12.5	
In this study	9.1~21	1.5~14.3	32.18~32.64