

モノマー塩およびポリアミド酸から合成した高結晶性ポリイミド 粒子の格子体積圧縮挙動と格子熱膨張挙動の相関解析

東工大・物質理工¹・ウィーン工科大²

○藤原 瑛右¹・石毛 亮平¹・D. Alonso Cerron-Infantes² Michael J. Taubländer²・
Mariam M. Unterlass²・安藤 慎治¹

【要 旨】

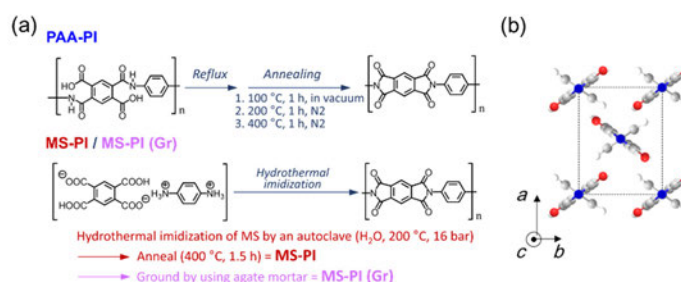
ポリアミド酸 (PAA) の熱イミド化およびモノマー塩 (MS) の水熱重合から得た高結晶性の芳香族 PI (PMDA/PPD) 試料 (PAA-PI および MS-PI), および後者を乳鉢ですり潰した試料 (MS-PI (Gr)) に対して, 大気圧から 4 万気圧までの圧力域で広角 X 線回折 (WAXD) 測定を行い, 加圧に伴う結晶格子の変形挙動を解析した. その結果, MS-PI および MS-PI (Gr) が PAA-PI に比して格子密度が高いにもかかわらず, より大きな分子鎖間方向の格子歪みを示すこと, そしてその歪みが結晶化度の低下とともに減少することを見出した. さらに, MS-PI (Gr) が PAA-PI に比してより大きな分子鎖軸方向の格子歪みを示したことから, その歪みが格子の乱れの増加とともに大きくなることが示唆された. 一方, 各試料に対する 100–300 °C の温度域での WAXD 測定より, MS-PI および MS-PI (Gr) が, PAA-PI に比べ大きな格子体積熱膨張率を示すことが見出された. 以上より, 格子の体積圧縮率と体積熱膨張率の間に正の相関を見出し, 両者が結晶化度ならびに格子密度の低下とともに減少することを明らかにした.

【緒 言】

芳香族ポリイミド (PI) 膜の物理的性質は, 分子鎖の凝集状態と密接に関係する. 半結晶性高分子である PI が膜中で形成する分子鎖の凝集状態は, 膜の調製条件に依存することから, 我々は最安定相である結晶相に着目し, その圧縮・膨張挙動を解析して各種 PI に固有の物性を評価してきた [1]. 従来の高結晶性 PI は, 高沸点溶媒中でのポリアミド酸 (PAA) 前駆体の加熱イミド化により合成されてきたが, 近年, 酸二無水物とジアミンを共結晶化させたモノマー塩 (MS) 前駆体を熱水重合させて得られる PI 粉末が極めて高い結晶性を示すことが見出された [2]. そこで本研究では, PAA および MS から得た高結晶性 PMDA/PPD 粉末に対して大気圧から高圧下 (～4.0 GPa) で放射光・広角 X 線回折 (VP-WAXD) 測定を行い, 圧力印加に伴う結晶格子の変形挙動を解析した. また, 温度可変の放射光・WAXD 測定 (VT-WAXD) により 100–300 °C における格子体積熱膨張挙動を解析し, PI の結晶格子が示す圧縮・膨張挙動の相関を評価した.

【実 験】

試料として PI の前駆体である PAA 溶液を加熱還流して得た PMDA/PPD 粉末 (PAA-PI), MS をオートクレーブで水熱重合した PMDA/PPD 粉末 (MS-PI), および MS-PI を乳鉢ですりつぶした粉末 (MS-PI



(Gr)) を用いた (Scheme 1a). 加圧装置としてダイヤモンドアンビルセル (DAC) (Fig. 1) を用いた. DAC の内部圧力は, 試料室内に封入した Ruby 片の蛍光波長のピークシフト値 ($\Delta\lambda$) から関係式 $P = 2.74 \cdot \Delta\lambda$ (P は圧力 [GPa]) を用いて評価した [3]. VP/VT-WAXD 測定は高エネルギー加速器研究機構の Photon Factory (茨城県つくば市, BL-10C) にて行った (課題番号: 2016G567, 2018G651).

【結果と考察】

大気圧下における各試料の一次元 WAXD 強度プロファイルを Fig. 2 に示す. いずれの試料も結晶系は直方晶に帰属され (Scheme 1b), 分子鎖軸方向 (c 軸方向) の周期に対応する (002) 回折, および分子鎖間 (a, b 軸方向) の周期に対応する (110) および (200) 回折のピーク位置から格子定数および格子密度 ($\rho_{\text{cry.}}$) を算出した (Table 1) [4]. また, Fig. 2 に対して Gauss 関数を用いた波形分離解析を行い, 結晶領域由来の (110) および (200) 回折のピークと非結晶領域の最近接分子間距離に対応する散漫散乱ピーク ($q = 14.4 \text{ nm}^{-1}$) の積分強度比から結晶化度 (X_c) を評価した. 各試料間での格子定数の比較から, MS-PI および MS-PI (Gr) の b 軸の格子定数 (b) が PAA-PI のそれと比べて小さく, 前者の $\rho_{\text{cry.}}$ がより高いことが示された. また, 各試料間での X_c の比較から, MS-PI が MS-PI (Gr) および PAA-PI に比して極めて高い X_c を有することが示された.

次に, 高圧下における一次元 WAXD 強度プロファイルの (002), (110) および (200) 回折のピーク位置より, 各試料の大気圧から 4.0 GPa までの各圧力下における格子定数を算出し, 各軸方向の格子歪み $\varepsilon_x = \Delta d / d_0$ (d_0 : 0.1 MPa での格子定数, Δd : 加圧に伴う格子定数の変化量) を評価した (Fig. 3). 4.0 GPa 印加時の ε_a および ε_b の値の順列はいずれも MS-PI > MS-PI (Gr) > PAA-PI であった (Table 2). ここでまず, 弾性変形を表現する応力と歪みの関係式 ($\sigma = E \cdot \varepsilon$, σ : 応力, E : 弾性率, ε : 歪み) を踏まえて, 同一経路で合成した MS-PI と MS-PI (Gr) の結果

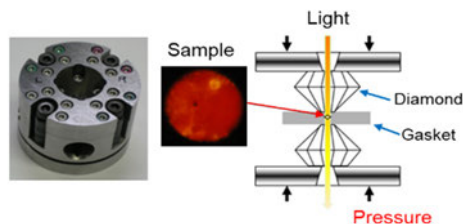


Fig. 1 Photo image and schematic cross-sectional view of DAC.

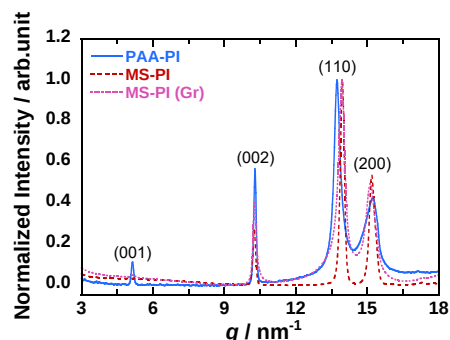


Fig. 2 WAXD profiles of crystalline PI samples at atmospheric pressure.

Table 1 Crystalline lattice parameters of crystalline PI samples.

Sample	Lattice parameters				
	a [Å]	b [Å]	c [Å]	$\rho_{\text{cry.}}$ [g/cm³]	X_c
PAA-PI	8.25	5.50	12.22	1.74	0.40
MS-PI	8.27	5.37	12.26	1.77	0.90
MS-PI (Gr)	8.30	5.37	12.24	1.77	0.46

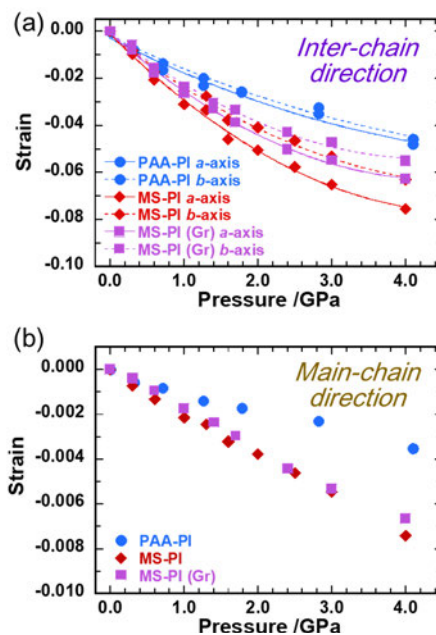


Fig. 3 Pressure-induced variations in the strain (ε) of PI samples along (a) a - and b -axes and (b) c -axis.

に着目する．両試料の格子定数が互いにほぼ一致することから，それら格子が示す弾性率は互いに同程度であると考えられる．したがって，MS-PI (Gr)がMS-PIに比べてより小さな ε_a および ε_b を示した結果は，結晶化度の低下に伴う1) 結晶領域に作用する圧縮応力の減少，または2) 結晶領域に生じる歪みの減少のいずれかに起因すると推察される．一方， ρ_{cry} に着目してMS-PIおよびMS-PI (Gr)とPAA-PIの分子鎖間方向の格子歪みを比べると，PAA-PIがより小さな歪みを示し， ρ_{cry} が小さいほど歪みが減少するという極めて興味深い結果が得られた．

次いで，加圧に伴う分子鎖軸方向の格子歪みについて議論する．4.0 GPa印加時の ε_c の値の順列はMS-PI = MS-PI (Gr) > PAA-PIであった

(Table 2)．ここで，回折ピークをLorentz関数で近似できる場合，ピーク積分幅($\delta\beta$ ，経路差 $s (=q/2\pi)$ に対する値)が結晶領域の平均的な大きさ($\delta\beta_1$)とパラクリスタルモデルで表現される結晶格子における時間平均した格子定数の乱れ(第二種の乱れ)($\delta\beta_2$)に依存すること(Hosemannの式；式1)に着目する[5]．

$$\delta\beta = \delta\beta_1 + \delta\beta_2 = \frac{1}{D} + \frac{\pi^2 \cdot g^2}{d} h^2 \quad (1)$$

(1)式中の D は結晶領域(微結晶)の平均的な大きさ， d は格子間距離， g はパラクリスタル因子(格子定数 d の統計的乱れ)， h は回折次数である．各試料それぞれについて，(001)および(002)回折のピークの $\delta\beta$ を h に対してプロットし，2点に対する最小二乗法から得られる回帰直線を式(1)と比較して分子鎖軸方向の D および g の値を評価した(Fig. 4)．ただし，MS-PIに関しては(001)回折のピークが明確に観測されなかったため， D および g の値を決定できなかった．以上の解析から，MS-PI (Gr)とPAA-PIの D の値はそれぞれ89.6 Åおよび887.5 Åであり，分子鎖軸方向の微結晶サイズが前者で約1/10と小さくなることを見出された．また，MS-PI (Gr)とPAA-PIの g の値はそれぞれが0.037および0.024であり，分子鎖軸方向の第二種の乱れが前者でより大きくなることを見出された．ここで，形態自由度が極めて低い剛直棒状PIの c 軸の格子定数(c)が分布を有するとは考え難いため，両試料で生じた c の分布差は，分子鎖末端が結晶相中に取り込まれることで生じると推察される．すなわち，結晶領域中に分子鎖末端が多く存在するほど，第二種の乱れが大きくなると言える．したがって，MS-PI (Gr)ではPAA-PIに比べて圧縮されやすい分子鎖末端間の間隙が結晶中に多く存在するために，比較的大きな分子鎖軸方向の格子歪みを示したと考えられる．

最後に，VT-WAXD測定により得た一次元WAXD強度プロファイルの(002)，(110)，および(200)回折のピーク位置より，各試料の100 °Cから300 °Cまでの各温度下で格子

Table 2 Strains along a -, b -, and c -axes at 4.0 GPa of crystalline PI samples.

Sample	ε_a	ε_b	ε_c
PAA-PI	-0.048	-0.046	-0.0035
MS-PI	-0.080	-0.066	-0.0073
MS-PI (Gr)	-0.075	-0.063	-0.0074

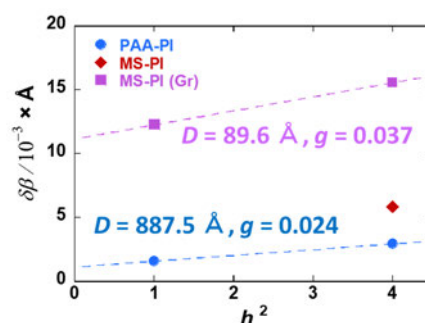


Fig. 4 Hosemann plot of the (001) and (002) diffraction peaks of crystalline PI samples.

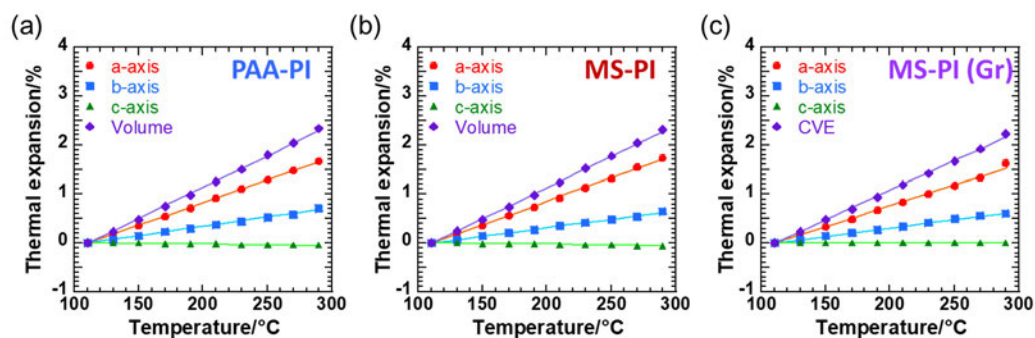


Fig. 5 Thermal expansion of crystalline lattice of a) PAA-PI, b) MS-PI, and c) MS-PI (Gr), defined as $(a/a_0 - 1) \times 100$ [%], $(b/b_0 - 1) \times 100$ [%], $(c/c_0 - 1) \times 100$ [%], and $(V/V_0 - 1) \times 100$ [%] vs temperature. The a_0 , b_0 , c_0 , and V_0 are the lattice parameters and the lattice volume at 110 °C.

定数を計測し、格子定数および格子体積が温度に対し線形的に変化する温度域（110～290 °C）における各量の変化率（**Fig. 5**の直線の傾き）から線熱膨張係数（CTE）および体積熱膨張係数（CVE）をそれぞれ評価した（**Fig. 5**）。いずれの試料も相対的に

Table 3 Thermal expansion coefficients of crystalline PI samples.

Sample	Thermal expansion coefficient			
	CTE _a (ppm /K)	CTE _b (ppm /K)	CTE _c (ppm /K)	CVE (ppm /K)
PAA-PI	85	31	-0.4	116
MS-PI	95	35	-3	126
MS-PI (Gr)	85	34	0	120

に大きな線圧縮率を示した a 軸が最も大きな CTE を示した（**Table. 3**）。また、0.1 MPa から 4.0 GPa までの加圧に伴う格子体積圧縮率が、PAA-PI (9.5 %) < MS-PI (Gr) (12.0 %) < MS-PI (14.0 %) の順に増加したのと同様、CVE も PAA-PI < MS-PI(Gr) < MS-PI の順に増加し、格子体積圧縮率と体積熱膨張率に正の相関を見出した。

【まとめ】

本研究では、PAA および MS から得た 3 種の高結晶性 PMDA/PPD 試料に対して、大気圧から 4.0 GPa までの圧力域で高輝度放射光を用いた WAXD 測定を行い、加圧に伴う結晶格子の圧縮挙動を解析した。その結果、MS-PI および MS-PI (Gr) が PAA-PI に比して格子密度が高いにもかかわらず、より大きな分子鎖間方向の格子歪みを示すことが判明した。また、MS-PI (Gr) が MS-PI に比してより小さな分子鎖間方向の格子歪みを示したことから、その歪みが結晶化度の低下とともに減少することが見出された。さらに、結晶領域中に分子鎖末端が多く存在し、格子の乱れが大きくなるほど、分子鎖軸方向の格子歪みが増加することが示唆された。一方、各試料に対して 100–300 °C の温度域で WAXD 測定を行った結果、いずれの試料も相対的に大きな線圧縮率を示した a 軸方向により大きな CTE を示した。また、MS-PI および MS-PI (Gr) が PAA-PI に比べて大きな CVE を示すことが判明した。以上の結果より、格子の体積圧縮率と体積熱膨張率が正の相関を示すことが見出され、両者が結晶化度ならびに格子密度の低下とともに減少することが明らかとなった。

【参考文献】

- [1] K. Takizawa, S. Ando *et al.*, *Macromolecules*, **44**, 49 (2011). *ibid.* **45**, 4764 (2012). *ibid.* **47**, 3951 (2014). R. Ishige, S. Ando *et al.*, *Macromolecules*, **50**, 2599 (2017). E. Fujiwara, S. Ando *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **122**, 8985 (2018). [2] M. M. Unterlass, *et al.*, *Polym. Chem.*, **5**, 3771 (2014). [3] G. J. Piermarini, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **44**, 5377 (1973). [4] S. Z. D. Cheng, *et al.*, *Macromolecules*, **27**, 989 (1994). [5] R. Hosemann *et al.*, *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polym.* **237**, 317 (1970).