

## 圧力可変広角X線回折測定に基づく主鎖に屈曲部を有する 結晶性ポリイミドの特異な圧縮挙動の精密解析

(東工大・物質応化) °武藤 江一朗・藤原 瑛右・石毛 亮平・安藤 慎治

### 【要 旨】

主鎖骨格に回転障壁の低い屈曲性結合（エーテルまたはチオエーテル結合）を含むポリイミド（PI）の結晶格子の圧縮挙動の解明を目的として、繰り返し単位毎にエーテル（-O-）結合を1つ有する PMDA/ODA、チオエーテル（-S-）結合を1つ有する PMDA/SDA、-O-結合を2つ有する PMDA/TPE、PMDA/BAPB の結晶性粉末に対して、高圧下における広角X線回折（WAXD）測定を行った。PMDA/ODA および PMDA/SDA の結晶性粉末は、それぞれ 1.5 GPa、2.5 GPa までの静水圧印加にともなって分子鎖軸方向の格子定数  $c$  の増加、すなわち負の線圧縮性を示し、加えて両 PI は  $ab$  面内の線圧縮率に大きな異方性を示した。これらの結果は、ジアミン部のエーテルまたはチオエーテル結合によって繋がれた2つの芳香環面のなす角（ねじれ角）の減少を伴うコンホメーション変化に起因すると結論づけた。一方、PMDA/TPE および PMDA/BAPB では、加圧による格子定数  $c$  の増加は観測されず、 $ab$  面内の圧縮率の異方性は小さい値を示した。これは両 PI がイミド環面とジアミン部の芳香環面がほぼ直交するねじれたコンホメーションをとっており、加圧によるねじれ角の変化が誘起されないためと考察した。

### 【緒 言】

全芳香族ポリイミド（PI）は優れた耐熱性、耐薬品性、機械的強度を併せもつ代表的なスーパーエンジニアリングプラスチックの一種であり、航空宇宙、電気・電子産業分野において幅広く応用がなされている。PI の物性は分子鎖の充填の疎密である凝集状態に強く依存し、その評価手法として、温度可変・圧力可変の広角X線回折（WAXD）測定法が極めて有効である。これまでわれわれは、様々な PI の体積熱膨張・圧縮挙動を WAXD 法により解析し、PI 分子鎖の凝集状態と光学的性質の相関について検討してきた[1-3]。先行研究において、回転障壁の低い柔軟な屈曲性結合（エーテル結合（-O-））を主鎖骨格に含む PI（PMDA/ODA）が 1.0 GPa 程度までの静水圧印加によって、分子鎖軸方向（ $c$  軸）に沿った膨張、すなわち負の線圧縮性を示すことを見出した[1]。本研究では、主鎖骨格に異なる種類・数の屈曲性結合を有する結晶性 PI の粉末試料を用い、 $c$  軸方向に負の線圧縮性が発現する機構について、高圧下における放射光（SR）WAXD 測定に基づく結晶格子歪みの精密解析により解明することを目的とした。

### 【実 験】

繰り返し単位毎に1つの-O-または-S-結合を有する PI である PMDA/ODA および PMDA/SDA、繰り返し単位毎に2つの-O-結合を有する PMDA/TPE および

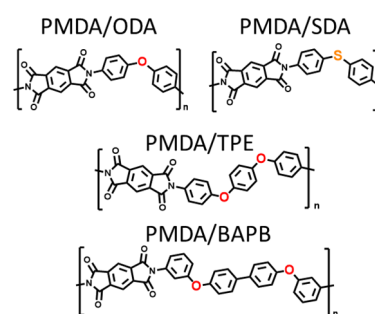


Fig. 1 Chemical structures of PIs.

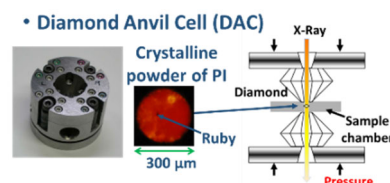
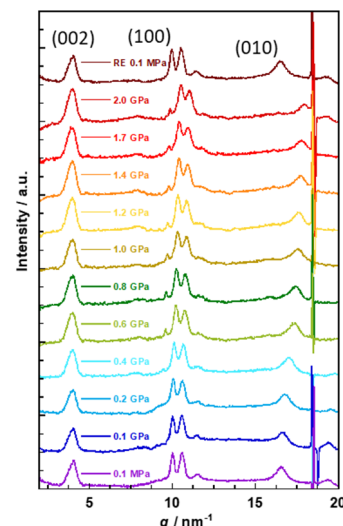


Fig. 2 Schematic illustrations of diamond anvil cell (DAC).

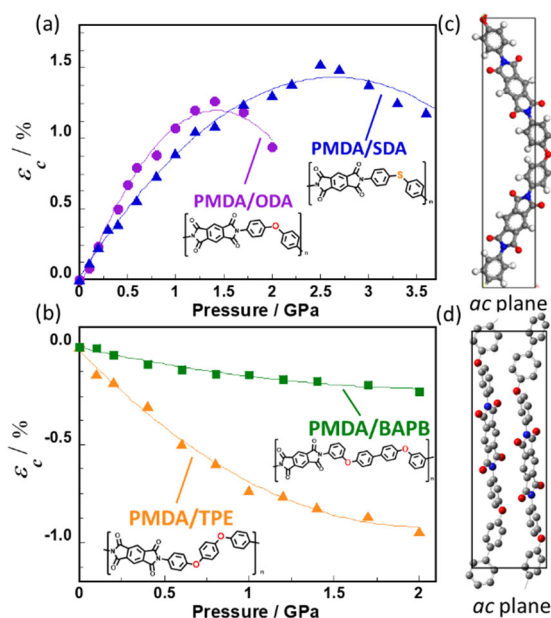
PMDA/BAPB の結晶性 PI 粉末を対象試料に用いた (Fig. 1). PI の結晶性粉末試料は, 前駆体であるポリアミド酸 (PAA) 溶液を高沸点溶媒 (NMP) 中で加熱, イミド化することで調製した[4]. PI 粉末試料は, 加圧装置であるダイヤモンドアンビルセル (DAC, Fig. 2) 内の試料室 ( $300\ \mu\text{m}\ \phi$ ) に圧力媒体である混合シリコンオイル (KF-96-500CS, KF-50-300CS, KF-50-1000CS, 信越化学) とともに封入した. 試料室内の圧力は, ルビー蛍光法により計測した[5]. 高圧下における WAXD 測定は, 高エネルギー加速器研究機構・放射光科学研究施設 (Photon Factory) BL-10C にて実施した.

### 【結果と考察】

圧力可変 WAXD 測定の結果を Fig. 3 に示す. 大気圧下における格子定数 ( $a, b, c$ ) を  $d_0$ , 各圧力における格子定数を  $d$ ,  $d_0$  と  $d$  の差を  $\Delta d$  と定義し, 加圧による結晶格子の変形を, 歪み  $\varepsilon$  ( $= \Delta d/d_0$ ) を用いて評価した (Figs. 4, 5). PMDA/ODA および PMDA/SDA は, 分子鎖軸に沿った歪み ( $\varepsilon_c$ ) の圧力依存性が極大値を示し, 負の線圧縮性を発現した (Fig. 4(a)). さらに, PMDA/SDA の  $\varepsilon_c$  の極大値は, PMDA/ODA に比べ大きい値を示した. 我々は PMDA/ODA の結晶格子が  $110^\circ\text{C}$  から  $300^\circ\text{C}$  への昇温により, 格子定数  $b$  が 3.5 % 増加し,  $a$  および  $c$  がそれぞれ 0.8 % および 0.1 % 減少することを報告している[2].  $a$  軸と  $c$  軸に沿った負の線熱膨張は, エーテル結合によって繋がれた 2 つの芳香環 ( $p$ -フェニレン基) の長軸周りの回転運動と相関すると考えられる. PMDA/ODA の結晶格子中で ODA 部の  $p$ -フェニレン基が  $ac$  平面にほぼ平行に充填されること (Fig. 4(c)) を考慮すると, 昇温により  $p$ -フェニレン基の長軸周りの回転運動が活性化され,  $ac$  面内の立体障害が減少 ( $bc$  面内の立体障害が増大) した場合, 格子定数  $a$  と  $c$  は減少 ( $b$  は増加) すると考えられる[2]. 格子の圧縮が熱膨張の逆の現象と見なせるとすると, 加圧は降温に対応する. すなわち, ジアミン部の  $p$ -フェニレン基が  $ac$  面に対して平行に近づく (共平面化する) と, 屈曲性結合でつながった芳香環間の立体障害が増大し, その結果, 結合角  $\theta_{c-o-c}$  または  $\theta_{c-s-c}$  も増加すると考えられる. また, PMDA/SDA における  $\varepsilon_c$  の極大値が PMDA/ODA に比べて大きい結果は, PMDA/SDA の加圧によるコンホメーション変化 (共平面化および結合角の増加)



**Fig. 3** Pressure-induced variations in the diffraction patterns of PMDA/ODA



**Fig. 4** Variations of  $\varepsilon$  values along the  $c$ -axis of (a) PMDA/ODA and PMDA/SDA, (b) PMDA/TPE and PMDA/BAPB with increasing pressure. The crystal structures of (c) PMDA/ODA and (d) PMDA/BAPB.

がより大きいことを示唆する。

PMDA/ODA および PMDA/SDA において、分子鎖間方向の歪みに対応する  $\varepsilon_a$  と  $\varepsilon_b$  の間に大きな差異（異方性）が認められた（Fig. 5(a)）。結晶格子は圧力の増加に伴い  $b$  軸に沿って大きく圧縮されたが、 $b$  軸は両 PI のフェニル環およびイミド環の積層方向に対応しているため、 $b$  軸に沿った大きな圧縮は積層方向の圧縮率がより大きいことを示している。一方、 $a$  軸の圧縮率が比較的小さい結果は、加圧に伴い  $p$ -フェニレン基が  $ac$  面と平行に近づくことによって  $ac$  面内の立体障害が増大することによって起因すると考えられる。これは、PMDA/SDA の  $ab$  面内の圧縮の異方性が PMDA/ODA に比べて大きく、また PMDA/SDA の加圧に伴うコンホメーション変化がより大きいとした先の考察を支持する。また、温度可変 WAXD 測定に基づき評価した PMDA/SDA の各結晶格子の線熱膨張係数（CTE<sub>d</sub>）は、それぞれ CTE<sub>a</sub> = 21 ppm K<sup>-1</sup>、CTE<sub>b</sub> = 206 ppm K<sup>-1</sup>、CTE<sub>c</sub> = -6.0 ppm K<sup>-1</sup> であった（Fig. 6）。すなわち  $c$  軸の負の熱膨張挙動が、 $ab$  面内の熱膨張率の異方性と相関するとして本実験の結果とよく対応し、温度-圧力の逆相関が成立すると言える。

一方、繰り返し単位に 2 つのエーテル結合を有する PMDA/TPE と PMDA/BAPB の格子定数  $c$  は加圧にともなって単調減少し（Fig. 4(b)）、 $\varepsilon_a$  と  $\varepsilon_b$  の差は小さく、 $ab$  面内の圧縮はほぼ等方的である（Fig. 5(b)）。分子鎖間方向の等方的な圧縮は、両 PI のイミド環面とジアミン部の芳香環面がほぼ直交することで形成されるねじれた形態（Fig. 4(d)）に起因すると考えられる[5]。これらの PI で負の圧縮性が観測されなかった事実は、負の圧縮性の発現に屈曲性結合周りのねじれ角変化に応答して結合角が変化する平面性の高い分子形態（PMDA/ODA や PMDA/SDA で見られる「く」の字型の立体配座）が必要であることを示唆する。

最後に、「加圧により PMDA/ODA の ODA 部の結合角  $\theta_{c-o-c}$  が増加する」という負の圧縮性の発現機構を、高圧下における FT-IR 測定に基づいて検討した。Fig. 7 に DFT 計算に基づき計算した、PMDA/ODA のモデル化合物の ODA 部における  $\theta_{c-o-c}$  を 115°, 117.5°, 120°, 122.5°, 125° で固定した状態の最安定構造における IR スペク

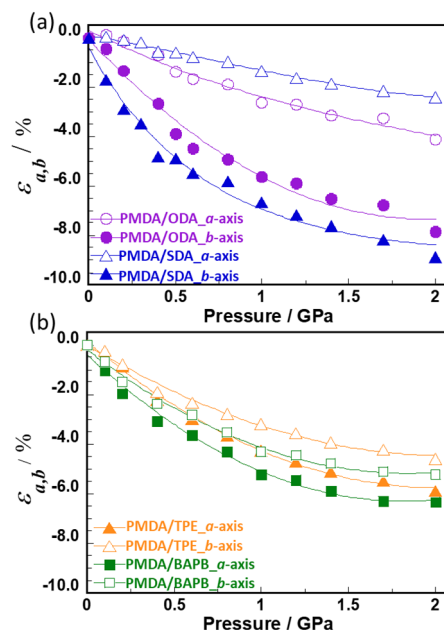


Fig. 5 Variations in  $\varepsilon$  values along the  $a$ - and  $b$ -axes of (a) PMDA/ODA and PMDA/SDA, (b) PMDA/TPE and PMDA/BAPB with increasing pressure up to 2.0 GPa.

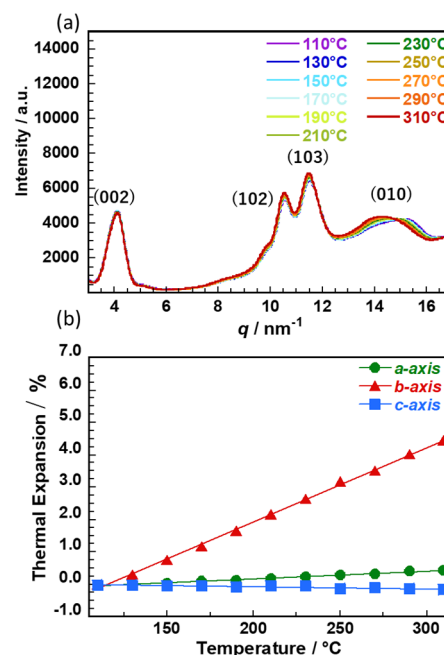


Fig. 6 (a) Temperature dependence in the diffraction patterns of PMDA/SDA. (b) Linear thermal expansion in the lattice parameters of PMDA/SDA.

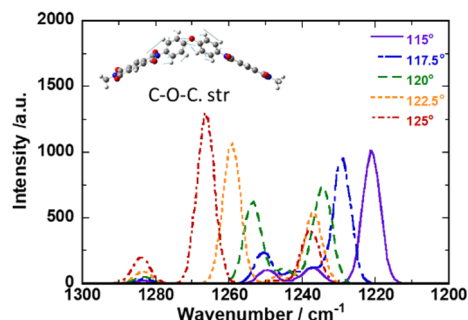
トルを示す。C—O—C 伸縮振動に帰属される 2 つの吸収帯のピーク波数は、 $\theta_{\text{C-O-C}}$  の増加とともに高波数側へシフトし、低（高）波数側のピーク面積は減少（増大）した。これを踏まえて Fig. 8 に示す PMDA/ODA の高圧下における FT-IR の変化を考察すると、C—O—C 伸縮振動の吸収ピークは、単峰性の散漫な形状から、低波数側に肩をもつ二峰性の形状へと加圧により変化した (Fig. 8(a))。DFT 計算の結果を参考に、C—O—C 伸縮振動に由来する吸収帯を 2 つの Gauss 関数により波形分離し (Fig. 8(b))、その面積比 (「高波数側のピーク面積」/「両ピーク面積の合計」) 及び両ピークの波数差の圧力変化を Fig. 8(c) に示す。面積比および両ピークの波数差は加圧にともなって増加しており、この挙動は DFT 計算により結合角  $\theta_{\text{C-O-C}}$  を  $120^\circ$  から  $125^\circ$  へと増加させた際のスペクトル変化とよく対応する。すなわち、加圧により  $\theta_{\text{C-O-C}}$  が増加するとした WAXD 測定に基づく議論は FT-IR スペクトルの圧力依存性からも強く支持された。

### 【まとめ】

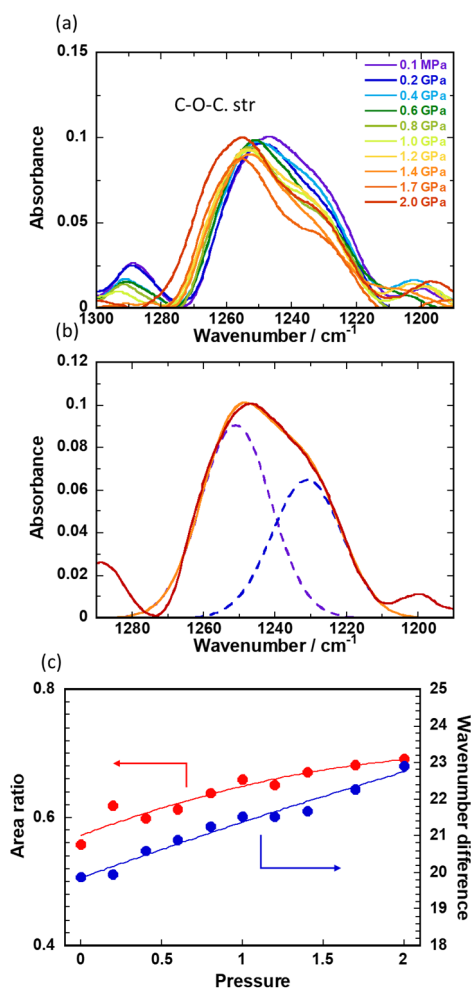
高圧下における WAXD 測定により、主鎖骨格にエーテルまたはチオエーテル結合を含む PI の結晶格子の圧縮挙動を評価することで、「く」の字型の立体配座が特徴的な PMDA/ODA および PMDA/SDA において分子鎖軸方向の線圧縮率が負になることを見出し、その発現機構をジアミン部の  $\theta_{\text{C-O-C}}$  または  $\theta_{\text{C-S-C}}$  の増加をとまなうコンホメーション変化に基づいて説明した。本研究により PI の化学構造と凝集構造の普遍的な相関関係の一端が解明され、この知見は分子設計・凝集構造制御に基づく PI 材料の新物性発現につながる事が期待される。

### 【参考文献】

[1] Takizawa, Ando *et al.*, *Macromolecules*, **47**, 3951 (2014). [2] Ishige, Ando, *et al.*, *Macromolecules* **50** 2112 (2017). [3] Muto, Ando *et al.*, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **33**, 583 (2020). [4] Nagata, Kajiyama, *et al.*, *Polym. J.* **28**, 980 (1996). [5] Piermarini, Barnett *et al.*, *J. Appl. Phys.* **44**, 5377 (1973).



**Fig. 7** FT-IR spectra (absorption bands derived from C—O—C str.) of PMDA/ODA for different  $\theta_{\text{C-O-C}}$  obtained by DFT calculation.



**Fig. 8** (a) Pressure-induced variations in FT-IR spectra (absorption band derived from C—O—C str.) of PMDA/ODA. (b) Fitting by Gaussian function of absorption band derived from C—O—C str., (c) Pressure-induced variations in area ratio and peak wavenumber difference of two absorption bands derived from C—O—C str.