

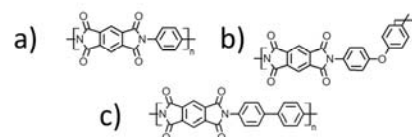
温度可変広角 X 線回折散乱測定を用いた全芳香族ポリイミドの熱膨張率測定

東工大院理工 ○白田 圭・安藤 慎治、岡山大工 木村 邦生

<緒言> ポリイミド(PI)は半導体・航空宇宙産業等で耐熱性と機械特性に優れた材料として利用されている。一般に高分子材料は秩序性の高い結晶相が非晶相に比べて密度が高く、熱膨張係数(CTE)も小さい。PI の熱膨張特性の制御に向けて、その凝集構造と熱物性の相関を知ることは重要である。典型的な全芳香族 PI であり、かつ熱膨張が抑制された高結晶性試料 (Scheme 1)の CTE を、温度可変広角 X 線散乱測定(VT-WAXD)により定量的に評価することで、PI の結晶構造・凝集状態と CTE 及び体積膨張係数(CVE)の相関の解明を試みた。

<実験> VT-WAXD 測定は放射光施設 SP-ring8 のビームライン BL40B2 にて行い、温度制御には Mettler Toledo 社製加熱ステージを用いた。試料はポリ(*p*-フェニリンピロメリットイミド)(PMDA-PDA)とポリ(4, 4'-オキシジフェニレンピロメリットイミド)(PMDA-ODA)の高結晶性 PI 微粒子[1,2]に加え、ポリ(4,4'-ジフェニレンピロメリットイミド)(PMDA-BZ)の高結晶性ファイバーを用いた。室温~350℃で測定した各温度の WAXD パターンをガウス曲線に分割することでピーク位置を決定し、最小二乗推定法により各温度での *a* 軸, *b* 軸, *c* 軸長を求め、その温度変化から CTE を求めた。また CVE は各軸の CTE の和とした。

<結果と考察> PMDA-PDA の VT-WAXD を Fig. 1 に示す。(00*l*) ピークは分子鎖軸方向の繰り返し構造に由来し、温度変化が非常に小さい。一方、分子鎖間方向に由来する (*hkl*) ピークは温度上昇に対して *q* 値が低角側に移動し結晶の熱膨張を反映している。Fig. 2 に 3 種の PI について各軸の CTE に加え CVE (100~300℃) を示す。全ての PI が 100 ppm/K 以上の CVE を示したが、エーテル結合(C-O-C)による屈曲構造を有する PMDA-ODA は CVE が 147 ppm/K と大きく、かつ *a* 軸が負、*b* 軸が大きな正の CTE を示した。PMDA-PDA 及び PMDA-BZ の分子構造は *c* 軸に沿って剛直かつ直線的であるのに対し、PMDA-ODA は結晶格子内で屈曲し、*c* 軸が分子鎖軸方向、*ac* 軸面に C-O-C 結合が存在している[3]。*c* 軸方向の CTE が小さくかつ *a*, *b* 軸方向に大きな異方性が見られることから、温度上昇にともない分子鎖が *b* 軸方向の鎖間を大きく広げるような *c* 軸回りの秤動運動を起こし、かつ *a* 軸方向の CTE は *b* 軸方向の大きな膨張を補償するため負になると考えられる。[1] K. Wakabayashi, T. Uchida, S. Yamazaki, K. Kimura, *Polymer*, **52**, 837 (2011). [2] K. Wakabayashi, S. Kohama, S. Yamazaki, K. Kimura, *Polymer*, **48**, 458 (2007). [3] L. G. Kazaryan, D. Ya. Tsvankin, B. M. Ginsburg, Sh. Tuichiev, L. N. Korzhavin, S. Ya. Frankel, *Polymer Science U.S.S.R.* **14**, 1344 (1972).



Scheme 1 Molecular structures of a) PMDA-PDA, b) PMDA-ODA, c) PMDA-BZ polyimides.

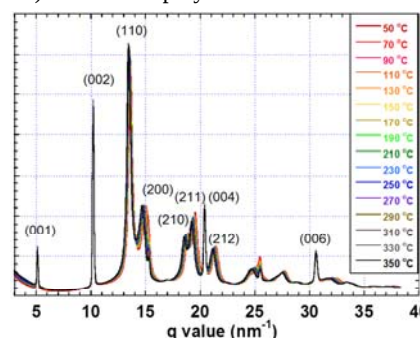


Fig.1 VT-WAXD patterns for PMDA-PDA polyimide.

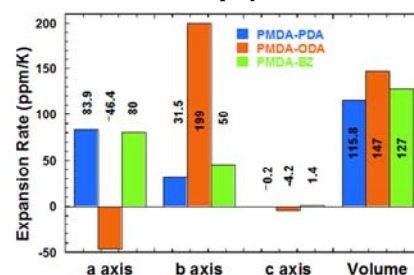


Fig.2 CTE of each PI for all axes and volume.

Measurement of Coefficients of Thermal Expansion of Fully Aromatic Polyimides by Variable Temperature – Wide Angle X-ray Diffraction

Kei SHIRATA¹, Kunio KIMURA² and Shinji ANDO¹ (¹Dept. Chem & Mater. Sci, Tokyo Institute of Technology, Ookayama, 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552, Japan ²Graduate School of Environmental Science, Okayama University, 3-1-1 Tsushima-naka, Kita-ku, Okayama, 708-8530, Japan)

¹Tel: +81-3-5734-2137, Fax: +81-3-5734-2889, e-mail: k.shirata@polymer.titech.ac.jp

Key Word: Polyimide / WAXD / Thermal Expansion / CTE / Crystalline structure

Abstract: Highly crystalline polyimide (PI) particles of poly(*p*-phenylene pyromellitimide) (PMDA-PDA) and poly(4,4'-diaminophenylether pyromellitimide) (PMDA-ODA) were synthesized. The coefficient of thermal expansion (CTE) of these PIs and poly(4,4'-diphenylene pyromellitimide) (PMDA-BZ) fiber were measured along their crystalline axes by using variable-temperature wide angle X-ray diffraction. All PIs show coefficients of volumetric expansion (CVE) of over 100 ppm K⁻¹. PMDA-ODA shows a highly anisotropic expansion profile where *a*-axis has negative CTE and *b*-axis a large positive CTE. The rigid-rod chains of PMDA-PDA and PMDA-BZ are orientated along the *c*-axis. PMDA-ODA has a bent ether linkage with plain parallel to the *a*-axis. Due to the very small CTE along the *c*-axis and the large anisotropy in CTE between *a*- and *b*-axes, as the crystal expands, the chain librates along the *c*-axis. As the plain of molecule rotates randomly in the unit cell, the average value of *a*-axis length would decrease, while an increase would be observed in the *b*-axis length.