

広角X線回折測定を用いた結晶性ポリイミドの超高压印加による秩序構造変化の解析

東工大院理工 ○滝沢 和宏・福留 浩志・小崎 友紀子・安藤 慎治

[緒言] 芳香族ポリイミド(PI)の物理的性質には分子鎖の凝集状態が強く影響する。我々これまで圧力印加によるPIのコンホメーションや凝集状態の変化がPIの光学特性に与える影響を調査してきたが[1-2]、PIは一般に低結晶性であることから、圧力印加による三次元的な構造変化については詳細な情報が得られていない。本研究では、高結晶性PI粉末および高沸点溶媒(NMP)中での熱処理により秩序化度を向上させたPI薄膜に超高压を印加して透過広角X線回折(WAXD)の変化を解析することで、圧力印加によるPIの各結晶軸方向の凝集構造変化の解明を試みた。

[実験] 熱イミド化法[3]により高結晶性PI粉末(Scheme 1)を調製した。PMDA/BZのみ高結晶性繊維を用いた。圧力媒体にシリコーンオイル、加圧装置としてダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用い、各試料に約7 GPaまでの高压を印加し、放射光実験施設(SPring-8, BL-40B2)においてWAXD測定を行った(光源波長: 0.8 Å)。試料室内の圧力はRuby片の蛍光シフト値から算出し、WAXDパターンにおけるピーク位置の圧力変化から各結晶軸方向の格子定数の変化を算出した。

[結果と考察] 解析例としてPMDA/PPDのWAXDパターンの圧力変化をFig.1に示す。分子鎖軸方向に由来する(00*l*)ピークに比べて、分子鎖間方向に由来する(*hkl*)ピークの q 値は圧力印加に伴う分子鎖間距離の短縮を反映して高角側へと顕著にシフトした。

< c 軸方向への変化> 直線的な分子構造を有するPI群の c 軸方向への変化の割合を、ひずみ: $\varepsilon_{(hkl)} = \Delta d / d_{0,(hkl)}$ ($d_{0,(hkl)}$: 大気圧下での(*hkl*)面の d 値、 Δd : 圧力印加による d 値の変化量)を用いて比較した(Fig. 2)。PMDA/PPDの c 軸方向の格子定数($d_{c\text{-axis}}$)は7 GPaまでの圧力印加により0.7%減少した。PMDA/PPDは棒状の分子構造を有し屈曲点を持たないことから、同PIの $d_{c\text{-axis}}$ の変化は結合長の短縮に起因すると考えられる。一方、PMDA/BZ, PMDA/DATPの $d_{c\text{-axis}}$ はそれぞれ1.3%, 2.0%減と、主鎖の芳香環数が増大しイミド環の割合が減少するにつれて、 c 軸方向の変化が増大した。これは芳香環に比

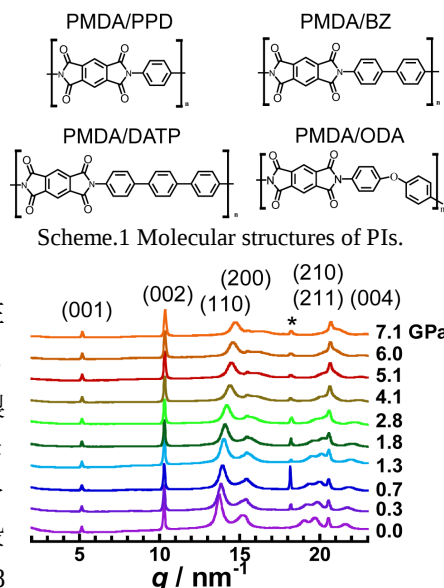


Fig.1 Variations in the X-ray diffraction patterns for PMDA/PPD PI crystal powder by applying pressures.

Structural Analysis of Pressure-induced Variations in Crystalline Polyimides based on WAXD

Measurements at Very High Pressure

Kazuhiro TAKIZAWA, Masashi FUKUDOME, Yukiko KOZAKI and Shinji ANDO, (Dept. Chem. & Mater. Sci., Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan)

Tel: +81-3-5734-2137, Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: sando@polymer.titech.ac.jp

Key Words: polyimide, X-ray diffraction, high pressure, aggregation state, crystalline structure

Abstract: The pressure-induced variations in the ordered structures of crystalline powders and semi-crystalline films of aromatic polyimides (PIs) were examined at elevated pressures up to 8 GPa using the synchrotron-radiation WAXD technique. The compressibilities along the a , b , and c -axes were evaluated as well as volumetric compression caused by pressure. A PI having p -terphenyl in the diamine moiety (PMDA/DATP) exhibited a larger compressibility compared to that having p -phenyl (PMDA/PPD), which indicates that an increase in the number of phenyl rings in the diamine moiety leads to an increase in compressibility under high pressure. In case of PMDA/ODA film having an ether linkage in the diamine moiety, the lattice parameter along the c -axis ($d_{c\text{-axis}}$) increased by applying pressure up to 0.4 GPa, which is originated from a variation in bond angle at the ether linkage. Moreover, a solvent-annealed film and a powder of PMDA/ODA with higher crystallinity exhibited a larger $d_{c\text{-axis}}$ at atmospheric pressure and significant increase in $d_{c\text{-axis}}$ by applying pressure. This indicates that pressure-induced variations in conformation of PMDA/ODA depends on the state of ordered structure at atmospheric pressure.

べてイミド環がより剛直な構造であり、圧力印加による構造変化が小さいことを示している。また、PMDA/DATP の $d_{c\text{-axis}}$ の減少量が 2 % と大きいことから、わずかな結合角の変化や二面角などのコンホメーション変化が反映されたと考えられる。

屈曲構造を有する PMDA/ODA 薄膜 (film), NMP 中での還流により秩序化度を向上させた薄膜 (solvent-annealed film), 高結晶性粉末 (powder) の大気圧下での WAXD パターンを Fig.3a に示す。PMDA/ODA は主鎖にエーテル(C-O-C)結合を有するため屈曲性が高く、繰り返し単位 2 つで形成される円弧の 1 周期が分子鎖軸方向の周期構造に相当する[1]。ここで、PMDA/ODA の(002)ピークが結晶化度の増大に伴って低波数側にシフトし、 $d_{c\text{-axis}}$ 値が増大したことから、同 PI は秩序化度の上昇に伴ってエーテル部分の結合角増大やコンホメーション変化を生じ、分子鎖がより直線的な構造に変化したと考えられる。圧力印加に伴う PMDA/ODA の $d_{c\text{-axis}}$ の変化を Fig.3b に示す。Film 試料は 0.4 GPa までの圧力域で $d_{c\text{-axis}}$ の増大傾向を示した。この低圧領域で観測された格子定数の増大は、C-O-C の結合角増大に起因すると考えられる[1]。また、solvent-annealed film 試料では 1.3 GPa まで、powder 試料では 3.0 GPa までの圧力域で $d_{c\text{-axis}}$ の増大が観察されるとともに、film 試料と比べて高圧領域での $d_{c\text{-axis}}$ 値の減少が緩やかになった。以上のことから、PMDA/ODA は秩序化度の向上に伴って分子鎖の直線性が高く $d_{c\text{-axis}}$ の大きな凝集構造を形成するとともに、圧力印加により $d_{c\text{-axis}}$ の増大に反映される構造変化が生じやすくなることが明らかとなった。

<圧力変化に伴う体積変化> 各結晶軸方向の格子定数の変化から算出した体積変化を Fig.4 に示す。PMDA/PPD, PMDA/DATP, PMDA/ODA の体積は 4 GPa までの圧力印加によりそれぞれ 9.7 %, 14.5 %, 12.8 % 減少した。ここで、PMDA/PPD の体積は 0.5 GPa までの低圧域で大きく減少したのに対し、PMDA/DATP の体積は 2 GPa までの広い圧力域で大きな圧縮率を示した。PMDA/DATP は芳香環 3 つを有することから分子内回転の自由度が高く分子鎖の凝集が阻害されるため圧縮可能な自由体積が相対的に多いと考えられる。一方、3 GPa 以上の高圧域では、圧縮により自由体積が小さく緻密な凝集構造が形成されるため、3 つの試料は同程度の小さな体積圧縮率を示したと考察できる。

以上のように、放射光施設を利用した PI 粉末および PI 薄膜の測定を通じて、圧力印加による凝集構造変化の解析を試みた結果、剛直棒状 PI のジアミン部の芳香環数の増加に伴う圧縮率の増大を観測した。さらに、屈曲構造を有する PI において、加圧前の大気圧下での凝集構造を反映して圧力印加による三次元的な構造変化に違いが現れることが明らかとなった。

【謝辞】 本研究の WAXD 実験は JASRI / SPring-8 の BL40B2 で行いました (課題番号 : 2012B1317)。

[1] K. Takizawa, J. Wakita, S. Azami, S. Ando, *Macromolecules*, **44**(2), 349–359 (2011). [2] K. Takizawa, J. Wakita, K. Sekiguchi, S. Ando, *Macromolecules*, **45**(11), s4764–4771 (2012). [3] 永田康久, 大西祐輝, 梶山千里, *高分子論文集*, **53**(1), 63–69 (1996).

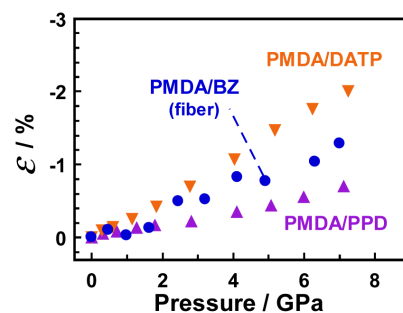


Fig.2 Variations in the lattice parameter along c-axis for PI crystal powder.

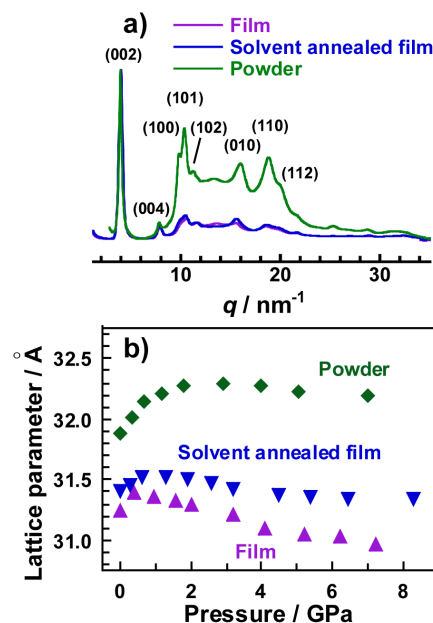


Fig.3 (a) X-ray diffraction patterns for PMDA/ODA PI film, solvent annealed film and crystal powder at atmospheric pressure, (b) Variations in the c-axis lattice parameter for PMDA/ODA PIs by applying pressures.

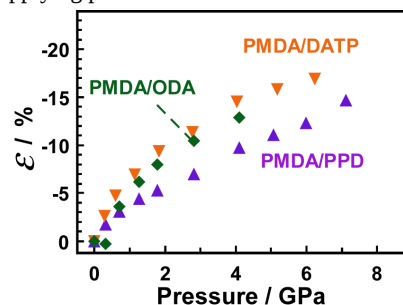


Fig.4 Volumetric variations in the for PI powders by applying pressures.