

P-18

高結晶性ポリイミド粒子およびその前駆体モノマー塩単結晶の
超高圧印加に伴う結晶構造変化の解析(東工大・物質応化) ○藤原 瑛右・石毛 亮平・安藤 慎治
(ウィーン工科大学) Miriam M. Unterlass

【緒言】芳香族ポリイミド (PI) の物理的性質は分子鎖の凝集状態 (分子鎖充填の疎密) と密接に関係する。これまで当研究室では、PI の凝集状態に対する理解を深めるために、加圧に伴う高結晶性 PI の結晶格子と光学的性質の相関について解析してきた [1]。一般に、PI の結晶は乱れを含み十分な数の回折斑点を観測できないため結晶格子中の原子配置の決定は困難であり、分子形態の圧力変化についての十分な情報は得られていない。近年、ゲル中で酸二無水物とジアミンを共結晶化させたモノマー塩単結晶 (Monomer Salt Single Crystals; MC) が加熱により、結晶中で分子配列を維持しつつ重縮合することで高結晶性 PI 粒子 (PI particle) を生成することが見出された [2]。そこで本研究では、MC および PI 粒子の超高圧下における広角 X 線回折 (WAXD) 測定を行い、両者の加圧に伴う結晶構造変化を比較・検討することで、PI 結晶中の分子鎖充填様式の圧力変化に関する知見を深めることを目的とした。

【実験】試料にはアガロースヒドロゲル中でピロメリット酸無水物 (PMDA) と *p*-フェニレンジアミン (PPD) を共結晶化させた MC (PMDA/PPD-MC) および PMDA/PPD-MC を 400°C で熱処理して調製した PI 粒子 (PMDA/PPD-particles) (Fig. 1) を用いた。加圧装置にダイヤモンドアンビルセル (DAC) (Fig. 2) を用い、印加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 ($\Delta\lambda$) と圧力 (P) の関係式 $P=2.74 \cdot \Delta\lambda$ から評価した [3]。超高圧下における 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 で実施した (課題番号: 2016G567)。

【結果・考察】PMDA/PPD-MC (単斜晶), PMDA/PPD-particles (直方晶) について、超高圧下における WAXD 強度プロファイルの回折ピークから各圧力下における格子定数を計測し、歪み $\varepsilon = \Delta d / d_0$ (d_0 : 0 GPa での格子定数, Δd : 圧力印加による格子定数の変化量) を用いて格子定数 a, b, c の圧力変化を評価した。約 3.1 GPa までの圧力印加により a, b, c は、PMDA/PPD-MC で 6.7%, 4.0%, 1.9% 減少し、PMDA/PPD-particle では 6.6%, 5.8%, 0.6% 減少した (Fig. 3)。これらの結果から、両者ともに芳香環が積層する a 軸方向の線圧縮率が最大となっている。また、両者ともに c 軸方向の圧縮は a, b 軸方向の圧縮に比べて顕著に小さい。PMDA/PPD-MC は結晶格子中の ac 平面において a 軸と直交する方向に酸二無水物とジアミンが交互に配列しており、加熱固相縮重合の過程でその配列方向に PI 分子鎖が形成される [2]。すなわち、両者の c 軸の小さな圧縮率は、PMDA/PPD-MC において強固なイオン結合が形成される方位に近い結晶軸の、PMDA/PPD-particle においては PI 分子鎖方向の結晶軸の圧縮が強く抑制されたことを示している。結果として、加圧に伴う MC の結晶構造変化は PI particle の分子鎖充填様式の圧力変化と類似しており、MC の結晶構造の圧力変化を解析することは、PI 結晶の凝集状態についての理解を深めるために有用な知見を与える。

[1] K. Takizawa, *et. al.*, *Macromolecules*, **44**, 49 (2011). *ibid.* **45**, 4764 (2012), **47**, 3951 (2014). [2] K. Kriechbaum, *et al.*, *Macromolecules*, **48**, 8773 (2015). [3] G. J. Piermarini, *et. al.*, *J. Appl. Phys.*, **44**, 5377 (1973).

Analysis of Pressure-Induced Variations in Crystal Structure of Highly Crystalline Polyimide Particles and Monomer Salt Single Crystals

Eisuke FUJIWARA, Ryohei ISHIGE, Shinji ANDO (Dept of Chem. Sci. Eng., Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan.), Miriam M. Unterlass (Institute of Materials Chemistry Technische Universität Wien, Getreidemarkt 9/BC/2 A-1060, Vienna, Austria)
Tel: +81-3-5734-2889, Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: efujiwara@polymer.titech.ac.jp

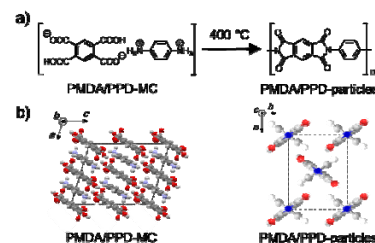


Fig. 1 a) Chemical and b) crystal structures of PMDA/PPD-MC and -particles.

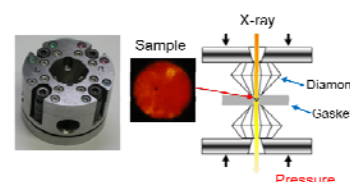


Fig. 2 Photo images and cross-sectional drawing of diamond anvil cell (DAC).

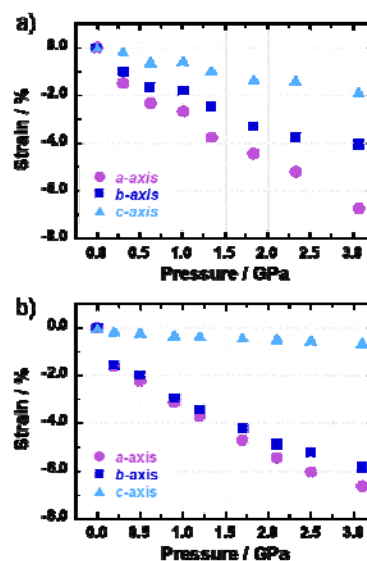


Fig. 3 Pressure-induced variations in the strain (ε) of a) PMDA/PPD-MC and b) PMDA/PPD-particles.