

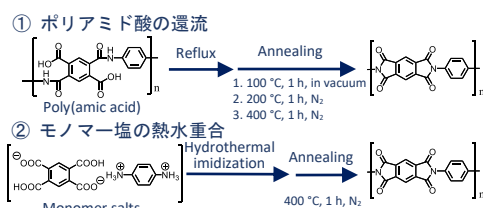
モノマー塩およびポリアミド酸から合成した高結晶性ポリイミド粒子の 超高圧印加に伴う圧縮挙動の解析

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

【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と密接に関係する。我々は、PI の凝集状態を変化させる外部摂動として“静水圧”が有効であることに着目し、加圧下における高結晶性 PI の結晶格子と光学的性質の相関について検討してきた [1]。これまでに高結晶性 PI は前駆体であるポリアミド酸 (PAA) を高沸点溶媒中で加熱イミド化する方法より合成されてきたが、近年、酸二無水物とジアミンが共結晶化した monomer salts (MS) を熱水重合することにより、結晶性が極めて高い PI 粉末が得られることが報告された [2]。そこで本研究では、PAA および MS から得られた結晶化度の異なる 2 種の高結晶性 PMDA/PPD 粉末について、大気圧下および超高圧下における高輝度放射光を用いた広角 X 線回折 (WAXD) および顕微フーリエ変換赤外吸収 (FT-IR) スペクトル測定に基づいて圧力印加に伴う結晶領域および非晶領域の圧縮挙動を解明することを目的とした。

【実験】試料には、前駆体である poly(amic acid) (PAA) 溶液を加熱還流することで得られた PMDA/PPD 粉末 (PI-Reflux), および上述の monomer salts (MS) をオートクレーブで熱水重合した PMDA/PPD 粉末 (PI-autoclave) を用いた (Scheme 1)。加圧装置にダイヤモンドアンビルセル (DAC) 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 $P = 2.74 \cdot \Delta\lambda$ から計測した [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 にて (課題番号: 2016G567), FT-IR 測定は当研究室の顕微 FT-IR スペクトル測定装置 (JASCO IRT-3000 (株) 日本分光) を用いて実施した。

【結果・考察】WAXD 強度プロファイル解析から大気圧下における結晶化度 (X_c) および結晶格子密度 (ρ_{cry}) を算出したところ、PI-autoclave ($X_c = 0.81$, $\rho_{\text{cry}} = 1.74 \text{ g/cm}^3$) は PI-reflux ($X_c = 0.60$, $\rho_{\text{cry}} = 1.69 \text{ g/cm}^3$) と比べてより高い値を示した。また、各圧力下における WAXD 強度プロファイル解析から大気圧～4 GPa までの加圧に伴う結晶の体積圧縮率は、PI-autoclave および PI-reflux でそれぞれ 14.4, 9.5 % であった (Fig. 1)。以上の結果から、PI-autoclave の結晶格子は、PI-reflux の格子と比較して、より高い密度にもかかわらずより大きな体積圧縮率を示すことを見出した。次いで、FT-IR スペクトルにおけるイミド環の C=O 逆対称伸縮振動ピーク (C=O asym.) を二つの Gauss 関数を用いて波形分離し、非晶領域由来と推定される低波数側のピークの加圧に伴う高波数域へのシフト量を解析した。この加圧に伴うシフト量は、凝集状態の稠密化に伴う結合長の短縮により結合定数 (k) が増大することに対応すると考えられる。いずれの試料においても、非晶領域に由来する C=O asym. は加圧にともなって高波数シフトし、その波数シフトは低圧領域 (< 1 GPa) でより顕著であった (Fig. 2)。これは低圧域 (< 1 GPa) においては自由体積の圧縮が優先して起こり、波数シフトにつながる結合歪が抑制されたためと考えられる。また、PI-reflux と比べて PI-Autoclave における非晶領域の C=O asym. はより大きな波数シフトを示したことから、後者では非晶部における圧縮応力の緩和効果が小さく、より結晶部へ応力が集中しやすいと考えられる。以上のことから、高結晶性 PI 試料において、非晶領域における圧縮応力の緩和効果が小さいほど結晶の体積圧縮率が大きくなると結論付けた。



Scheme 1 Synthesis method of highly crystalline PI samples.

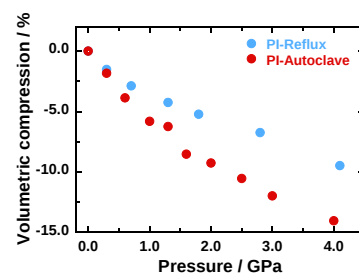


Fig. 1 Volumetric compression of crystalline lattice up to 4 GPa.

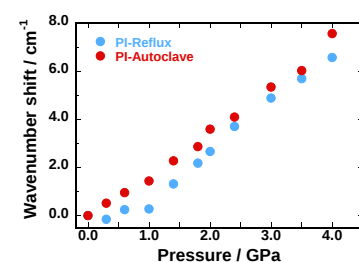


Fig. 2 Peak shifts of C=O asym. at amorphous region by applying high pressure.

[1] K. Takizawa, *et al.*, *Macromolecules*, **44**, 49 (2011). *ibid.* **45**, 4764 (2012), **47**, 3951 (2014). [2] B. Baumgartner, *et al.*, *Polym. Chem.*, **5**, 3771 (2014). [3] G. J. Piermarini, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **44**, 5377 (1973).

Analysis of Pressure-Induced Variations in Compression Behaviors of Highly Crystalline Polyimide Particles Prepared from Monomer Salts and Poly(amic acid)

Eisuke Fujiwara¹, Ryohei Ishige¹, D. Alonso Cerron-Infantes², Michael J. Taubländer², Mariam M. Unterlass², and Shinji Ando¹ (¹Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan. ²Institute of Materials Chemistry Technische Universität Wien, Getreidemarkt 9/BC/2 A-1060, Vienna, Austria.)

¹Tel: +81-3-5734-2889, Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: efujiwara@polymer.titech.ac.jp