

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 格子体積圧縮挙動と格子熱膨張挙動の相関解析

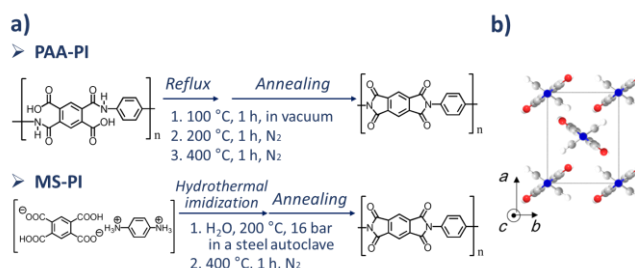
東工大・物質理工¹・ウィーン工科大² ○藤原 瑛右¹・石毛 亮平¹・D. Alonso Cerron-Infantes²

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。我々はこれまで PI の凝集状態を変化させる外部摂動として“静水圧”に着目し、圧力下での 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]。一方、半結晶性高分子である PI の固体中における分子鎖の凝集状態は調製条件に依存する。そこで我々は各種 PI 固有の特性を評価するために高結晶性 PI に着目し、その圧縮・膨張挙動を解析した [2]。高結晶性 PI はこれまで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に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モノマー塩 (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 [3]。そこで本研究では、PAA および MS から得られた高結晶性 PMDA/PPD 粉末について、圧力可変の高輝度放射光を用いた広角 X 線回折 (VP-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格子の圧縮挙動について解析した。加えて、一般に格子体積圧縮率に比例するとされる格子体積熱膨張率 [2] を温度可変の WAXD 測定 (VT-WAXD) により調査し、各種試料に対して圧縮・膨張挙動の相関を解析した。

【実験】試料として PI の前駆体であるポリアミド酸 (PAA) 溶液を加熱還流して得た PMDA/PPD 粉末 (PAA-PI)、モノマー塩 (MS) をオートクレーブで熱水重合した PMDA/PPD 粉末 (MS-PI)、および MS-PI を乳鉢ですりつぶした PMDA/PPD 粉末 (MS-PI (Gr)) を用いた (Scheme 1a)。これら試料の結晶系は直方晶に属される (Scheme 1b) [3]。加圧装置にダイヤモンドアンビルセル (DAC) (Fig. 1) 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 $P = 2.74 \cdot \Delta\lambda$ を用いて計測した [4]。高圧および高温下における 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 (課題番号: 2016G567, 2018G651)。また高圧下における FT-IR 測定は顕微 FT-IR スペクトル測定装置 (FT/IR-4200 および JASCO IRT-3000 (株)日本分光) を用いて実施した。

【結果・考察】大気圧下の WAXD 強度プロファイル解析から各試料の格子定数、結晶格子密度 (ρ_{cry})、および結晶化度 (X_c) を算出した (Table 1)。次いで、0.1 MPa から 4 GPa までの圧力下で得た WAXD 像の回折ピークから、各試料について加圧に伴う結晶格子の歪み $\varepsilon = \Delta d / d_0$ (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) を評価した (Fig. 2)。0.1 MPa から 4 GPa までの加圧によって a, b, c は、PAA-PI においてそれぞれ 4.8, 4.6, 0.35 %, MS-PI においてそれぞれ 7.5, 6.3, 0.74 %, MS-PI (Gr) においてそれぞれ 6.3, 5.5, 0.67 %減少した。また各軸の線圧縮率から算出した 0.1 MPa から 4 GPa までの加圧による結晶格子の体積圧縮率は、PAA-PI, MS-PI, および MS-PI (Gr) についてそれぞれ



Scheme 1 a) Synthetic methods of highly crystalline PMDA/PPD PI, and b) the crystalline structure of PI.

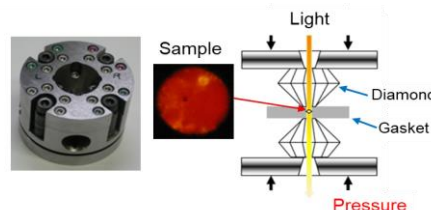


Fig. 1 Photo image and schematic cross-sectional view of DAC.

Table 1 Crystalline lattice parameters of PAA-PI, MS-PI, and MS-PI(Gr).

Sample	Lattice parameter					
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	ρ_{cry} (g/cm ³)	X_c
PAA-PI	8.25	5.50	12.22	90	1.74	0.44
MS-PI	8.27	5.37	12.26	90	1.77	0.91
MS-PI (Gr)	8.30	5.37	12.24	90	1.77	0.50

Analysis of Correlations between Compression and Thermal Expansion Behaviors of Crystal Lattices of a Highly Crystalline Polyimide 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 (¹Dep. Chem. Sci. Eng., Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan. ²Inst. Mater. Chem., 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

9.5, 14.0, 12.0 %であった. すなわち, MS を前駆体とした MS-PI および MS-PI (Gr) は, PAA から調製した PAA-PI と比較して, 分子鎖間および分子鎖軸方向のいずれの結晶格子定数も圧縮率が大きく, ρ_{cry} が大きいにもかかわらず格子体積圧縮率が大きくなることを見出した. また, MS-PI と MS-PI (Gr) を比較すると, 前者がより大きな分子鎖間方向の圧縮率および格子体積圧縮率を示した. これは結晶化度が高いほど圧縮応力の緩和を促す非晶部の分率が小さくなり, 結晶部へ応力が集中した結果と考えられる.

さらに, 各種試料の 0.1 MPa から 4 GPa までの圧力下で得た FT-IR スペクトルについて, 1725 cm^{-1} 付近に観測されるイミド環の C=O 逆対称伸縮振動ピーク (C=O asym) の波数位置の圧力変化を解析した. C=O asym を二つの Gauss 関数を用いて波形分離し, 高波数側の成分を結晶領域に, 低波数側の成分を非晶領域に帰属し, 両ピークの加圧に伴う高波数域へのシフト量を算出した

(Fig. 3). C=O asym は分子鎖間方向に遷移双極子モーメントを有するため, このピーク位置の圧力変化は凝集状態の稠密化に伴って生じた結合長の短縮による結合定数 (k) の増大に起因すると考えられる. いずれの試料においても非晶領域に由来する C=O asym は, 結晶領域の C=O asym に比べ大きな波数シフトを示した. これは非晶領域が結晶領域よりも優先的に圧縮され, 非晶領域に存在する分子鎖の結合歪がより大きいことに対応すると考えられる. また, 0.1 MPa から 4 GPa までの加圧に伴う結晶領域に由来する C=O asym の波数シフトは, PAA-PI, MS-PI および MS-PI(Gr) でそれぞれ 6.89, 7.59, 7.87 cm^{-1} であった (Fig. 3b). これは結晶領域に存在する分子鎖への圧縮応力が PAA-PI < MS-PI(Gr) < MS-PI の順に大きく作用することを示唆する. これら高压下での FT-IR 測定から得られた結果は, Fig. 2 の WAXD 解析から評価した格子の体積圧縮挙動とも符合する.

最後に, 各試料の格子定数の温度依存性が線形的に変化する領域 ($110\sim 290\text{ }^{\circ}\text{C}$) の傾きから線熱膨張係数 (CTE) と体積熱膨張係数 (CVE) を評価した (Table 2). いずれの試料においても分子鎖間方向の CTE 異方性は同程度であり, 相対的に大きな線形圧縮率が観測された a 軸方向で大きな CTE が観測された. また CVE は PAA-PI < MS-PI(Gr) < MS-PI の順に増大し, 格子体積熱膨張率が格子体積圧縮率ほぼ比例することが確認された.

以上の結果より, MS を前駆体とした MS-PI および MS-PI (Gr) は, PAA から調製した PAA-PI に比べて大きな ρ_{cry} を示すにもかかわらず, より大きな体積圧縮率と体積熱膨張率を示すことを見出した. これは前者の試料においては非晶部への圧縮の効果が相対的に小さく, その結果, 結晶部の圧縮・膨張が増幅されたためと考えられる.

[1] K. Takizawa, S. Ando *et al.*, *Macromolecules*, **44**, 349 (2011). *ibid.* **45**, 4764 (2012). E. Fujiwara, S. Ando *et al.*, *Photopolym. Sci. Technol.*, **31**, 599 (2018). E. Fujiwara, S. Ando *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **122**, 8985 (2018). [2] R. Ishige, S. Ando *et al.*, *Macromolecule*, **50**, 2599 (2017). K. Takizawa, S. Ando *et al.*, *Macromolecules*, **47**, 3951 (2014). [3] B. Baumgartner, Mariam M. Unterlass, *et al.*, *Polym. Chem.*, **5**, 3771 (2014). [4] G. J. Piermarini, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **44**, 5377 (1973).

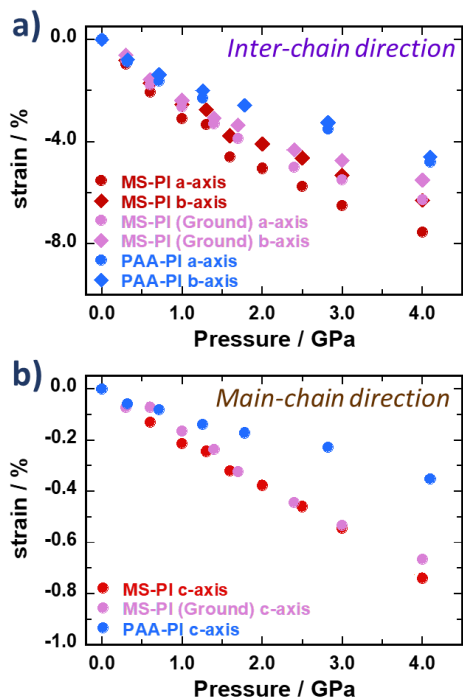


Fig. 2 Pressure-induced variations in the strain (ϵ) of PI samples along (a) a - and b - axes and (b) c -axis.

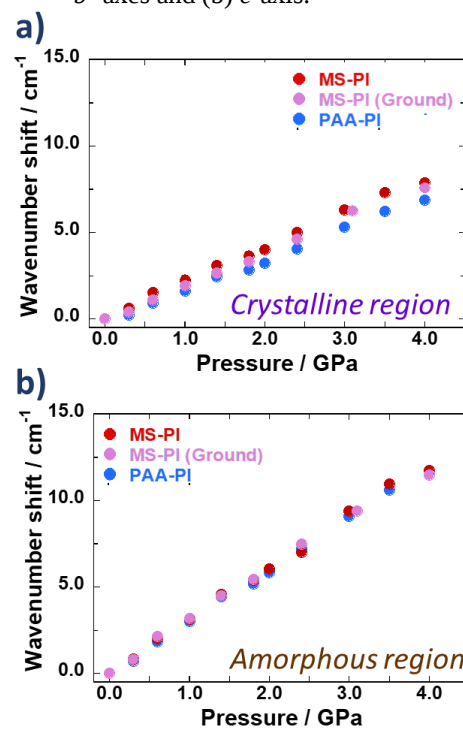


Fig. 3 Peak shifts of C=O asymmetric vibration in (a) crystalline and (b) amorphous regions at elevated pressures.

Table 2 Thermal expansion coefficients of PAA-PI, MS-PI, MS-PI(Gr).

Sample	Thermal expansion coefficient				
	CTE _a (ppm/K)	CTE _b (ppm/K)	CTE _c (ppm/K)	CVE (ppm/K)	(CTE _a - CTE _b)/CVE
PAA-PI	85	31	-0.4	116	0.46
MS-PI	95	35	-3	126	0.48
MS-PI (Ground)	85	34	0	120	0.41