

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係る。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ため、我々は最安定相である結晶相に着目し、その圧縮・膨張挙動解析に基づいて PI 固有の物性を評価してきた [1]。高結晶性 PI はこれまで前駆体であるポリアミド酸 (PAA) の高沸点溶媒中で加熱イミド化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 [2]。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 粉末に対して圧力印加時の放射光・広角 X 線回折 (VP-WAXD) 測定を実施し、圧力印加に伴う結晶格子の圧縮挙動を解析した。さらに温度可変の WAXD 測定 (VT-WAXD) により格子体積熱膨張率を評価し、各種試料に対して圧縮・膨張挙動の相関についても調査した。

【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。加圧装置にはダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた。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の Photon Factory (茨城県つくば市, BL-10C) にて実施した (課題番号: 2016G567, 2018G651)。

【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_{cr})、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 VP-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 : 0.1 MPa 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. 1)。また各軸の線圧縮率から算出した 4 GPa における結晶格子の体積減少量は、PAA-PI, MS-PI, および MS-PI (Gr) でそれぞれ 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-PI と比較して、 ρ_{cr} が大きいにもかかわらず、格子体積圧縮率および各軸の線圧縮率はより大きいことが判明した。ここで MS-PI と MS-PI (Gr) を比較すると、前者はより高い結晶化度とより大きな分子鎖間方向への歪みを示した。以上の結果より、結晶化度が高いほど圧縮応力の緩和を促す非晶部分率が小さくなり、応力が結晶部へ集中することで結晶格子が大きく圧縮されると考察した。

一方、VT-WAXD 測定に基づき各試料の格子定数が温度に対し線形的に変化する領域 (110~290 °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)。いずれの試料も相対的に大きな線形圧縮率が観測された a 軸方向に大きな CTE を示した。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と相関することを確認した。

結論として、MS を前駆体とした MS-PI および MS-PI (Gr) は、PAA-PI に比べて ρ_{cr} が大きいにもかかわらず、より大きな格子体積圧縮率と格子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] R. Ishige, S. Ando et al., *Macromolecule*, **50**, 2599 (2017). K. Takizawa, S. Ando et al., *Macromolecules*, **44**, 349 (2011). *ibid.* **45**, 4764 (2012). *Ibid.* **47**, 3951 (2014). [2] B. Baumgartner, M. M. Unterlass, et al., *Polym. Chem.*, **5**, 3771 (2014).

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_{cr} (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

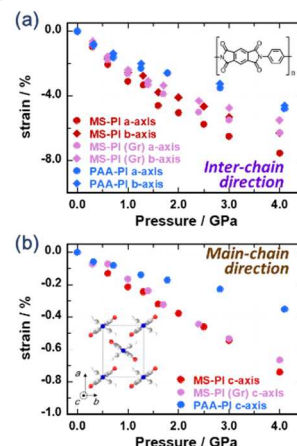


Fig. 2 Pressure-induced variations in the strain (ε) of PI samples along (a) a - and b - axes and (b) c -axis.

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)
PAA-PI	85	31	-0.4	116
MS-PI	95	35	-3	126
MS-PI (Gr)	85	34	0	120

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