

主鎖に屈曲部を有するポリイミドの高圧印加に伴う結晶構造およびコンホメーション変化の解析

東工大・物質理工 ○武藤 江一朗・藤原 瑛右・石毛 亮平・安藤 慎治

【緒言】全芳香族ポリイミド (PI) は優れた耐熱性、耐薬品性、機械的強度を併せもつ代表的なスーパーエンジニアリング材料の一種であり、航空宇宙、電気・電子産業などにおいて幅広く応用がなされている。PI の物性は分子鎖の充填の疎密である凝集状態に強く依存し、その評価手法として、温度可変・圧力可変の広角 X 線回折 (WAXD) 測定法が極めて有効である。われわれはこれまで、様々な PI の体積熱膨張・圧縮挙動を WAXD 法により解析し、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 [1-3]。先行研究において、屈曲したエーテル結合 (-O-) を主鎖骨格に含む PI (PMDA/ODA) が 1.0 GPa までの加圧によって、分子鎖軸方向 (c 軸) に沿った膨張、すなわち負の圧縮性を示すことを見出した [1]。本研究では、主鎖骨格に異なる種類・数の屈曲結合を有する PI 結晶性試料を用い、 c 軸方向に特異な圧縮挙動が発現する機構について、高圧下における放射光 (SR) WAXD 測定に基づく結晶格子歪みの精密解析により解明することを目的とした。

【実験】測定試料として、繰り返し単位に 1 つの -O- またはチオエーテル (-S-) 結合を有する PI である PMDA/ODA および PMDA/SDA、繰り返し単位に 2 つのエーテル結合を有する PMDA/TPE および PMDA/BAPB の結晶性粉末を用いた (Fig. 1)。PI の結晶性試料は、PI の前駆体であるポリアミド酸 (PAA) 溶液を高沸点溶媒 (NMP) 中で加熱、イミド化することで調製した [4]。結晶性 PI の粉末試料は、加圧装置であるダイヤモンドアンビルセル (DAC) 内の試料室 (300 μm ϕ) に、圧力媒体である混合シリコンオイル (KF-96-500CS, KF-50-300CS, KF-50-1000CS, 信越化学工業) とともに封入した。試料室内の圧力は、試料室内に共に封入した Ruby 片の蛍光ピーク波長のシフト量 ($\Delta\lambda$) と圧力 (P) の関係式 $P = 2.74 \cdot \Delta\lambda$ を用いて計測した [5]。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 にて実施した (課題番号: 2018G651)。

【結果・考察】圧力可変 WAXD 測定の結果を Fig. 2 に示す。大気圧下における格子定数 (a , b , c) を d_0 、各圧力における格子定数を d 、 d_0 と d の差を Δd と定義し、加圧による結晶格子の変形を、歪み $\varepsilon = (\Delta d / d_0)$ により評価した (Figs. 3, 4)。繰り返し単位の主鎖骨格に -O- または -S- 結合を 1 つ有する PMDA/ODA および PMDA/SDA は、分子鎖軸方向の歪み (ε_c) の圧力依存性が極大値を示し、負の圧縮性を発現した。さらに、PMDA/SDA の ε_c の極大値は、PMDA/ODA に比べ大きな値を示した。先行研究において、PMDA/ODA の結晶格子は加熱に伴い a および c が負の熱膨張を示すことが明らかとなっている [2]。これは結晶中で PMDA/ODA ジアミン部

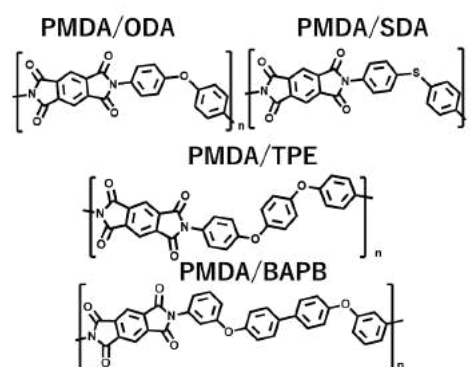


Fig. 1. WAXD 測定に用いた PI 群.

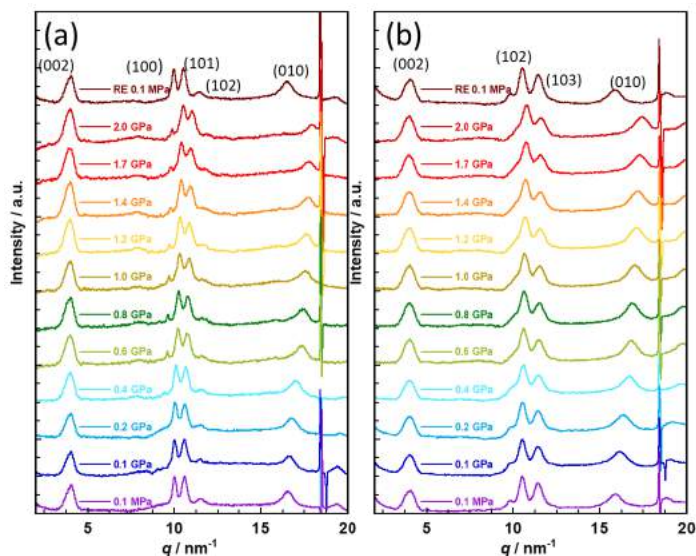


Fig. 2. (a) PMDA/ODA および (b) PMDA/SDA 結晶試料の圧力可変 WAXD 強度プロファイル.

Pressure-induced Variations in Crystal Structure and Conformation of Polyimides having Bent Linkages in the Main Chain

Koichiro MUTO¹, Eisuke FUJIWARA¹, Ryohei ISHIGE¹, Shinji ANDO¹ (¹Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1-E4-5 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan) Tel: +81-3-5734-2889, Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: kmuto@polymer.titech.ac.jp

の *p*-フェニレン基が *ac* 平面にはほぼ平行に充填されること (Fig. 3(c)) を考慮すると、温度上昇に伴い *p*-フェニレン基の軸周りの局所的な回転運動が活性化され、*ac* (*bc*) 面内の分子内立体障害が低下 (増大) することによって格子定数 *a* と *c* が減少 (*b* は増加) したためと考えられる。格子の圧縮は、熱膨張の逆の現象に相当することから、加圧は降温に対応する。すなわち加圧によりジアミン部の *p*-フェニレン基が *ac* 面と平行に近づくこと (ねじれ角の減少に相当) によって、屈曲結合でつながれた *p*-フェニレン基間の立体障害が増大し、その結果、結合角 θ_{C-O-C} または θ_{C-S-C} が増大したと考えられる。PMDA/SDA で観測された ε_c の極大値が PMDA/ODA のそれに比べて増大した結果は、前者におけるねじれ角および結合角の加圧による変動が、後者よりも大きいことを示唆している。

加えて、両 PI は分子鎖間方向の歪みに相当する ε_a と ε_b の間に大きな異方性が認められた (Fig. 4(a)). 圧力の増加に従い結晶格子は *b* 軸方向により顕著に圧縮された。*b* 軸は両 PI ともフェニル環およびイミド環の積層方向に対応するため、*b* 軸方向への大きな圧縮挙動は、格子が環構造の積層方向に圧縮されやすいことを示している。一方、*a* 軸の圧縮率が相対的に小さいとの結果は、加圧に伴うねじれ角の減少による *ac* 面内の立体障害の増加の効果に起因すると考えられる。PMDA/SDA における ε_a と ε_b の異方性は PMDA/ODA のそれに比べて大きく、これは加圧に伴うねじれ角の変化が、前者においてより大きいとした先の考察と符合する。

一方、繰り返し単位に 2 つの -O- 結合を有する PMDA/TPE と PMDA/BAPB の *c* 軸の圧縮率は常に正であり (Fig. 3(b)), ε_a と ε_b の異方性は PMDA/ODA や PMDA/SDA に比して明らかに小さい (Fig. 4(b)). 分子鎖間方向の等方的な圧縮は、これらの PI のフェニル環・イミド環面が結晶内で相互にねじれの位置にあること [6] (Fig. 3(d)) に起因すると考えられる。これらの PI で負の圧縮挙動が観測されなかったことは、負の圧縮の発現には屈曲結合周りのねじれ角変化に敏感に応答する平面性の高い分子形態が必要であることを示唆している。

以上の結果より、「く」の字型の立体配座が特徴的な系 (PMDA/ODA および PMDA/SDA) において、分子鎖軸方向の圧縮率が負になることが明らかとなった。これは加圧によるジアミン部の *p*-フェニレン基の軸周りのねじれ角の減少による分子形態の平面化に基づくと考えられる。本検討により PI の化学構造と凝集構造の普遍的な相関の一端が解明されたことから、この知見が今後の分子設計・凝集構造制御に基づく PI 材料の新規物性発現につながると期待される。

【参考文献】[1] K. Takizawa, H. Fukudome, Y. Kozaki, S. Ando, *Macromolecules* **47** (2014) 3951–3958. [2] R. Ishige, T. Masuda, Y. Kozaki, E. Fujiwara, T. Okada, S. Ando, *Macromolecules* **50** (2017) 2112–2123. [3] E. Fujiwara, H. Fukudome, K. Takizawa, R. Ishige, S. Ando, *J. Phys. Chem. B* **122** (2018) 8985–8997. [4] Y. Nagata, Y. Ohnishi, T. Kajiyama, *Polym. J.* **28** (1996) 980–985. [5] G.J. Piermarini, S. Block, J.D. Barnett, *J. Appl. Phys.* **44** (1973) 5377–5382. [6] K. Okuyama, H. Sakaitani, H. Arikawa, *Macromolecules* **25** (1992) 7261–7267.

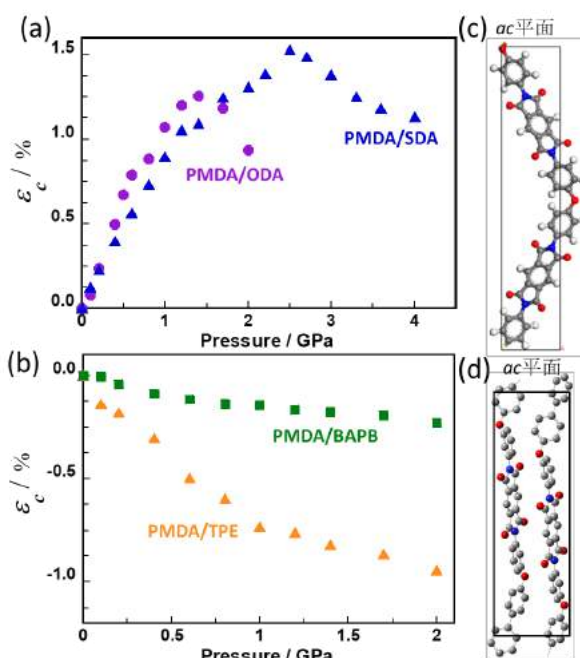


Fig. 3. (a) PMDA/ODA および PMDA/SDA, (b) PMDA/TPE および PMDA/BAPB の加圧に伴う *c* 軸の ε の変化. (c) PMDA/ODA, (d) PMDA/BAPB の結晶構造 (*ac* 平面)

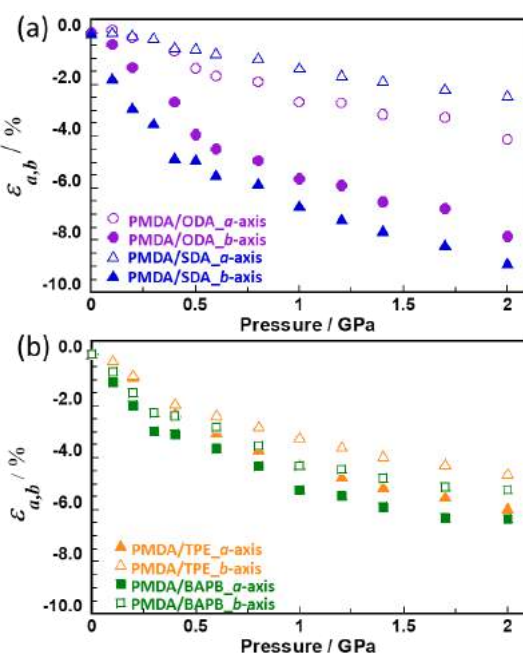


Fig. 4 (a) PMDA/ODA および PMDA/SDA, (b) PMDA/TPE および PMDA/BAPB の加圧に伴う *a* および *b* 軸の ε の変化.