

圧力可変広角X線回折測定に基づく主鎖に屈曲部を有する 結晶性ポリイミドの特異な圧縮挙動の精密解析

東工大・物質理工 ○武藤 江一郎・藤原 瑛右・石毛 亮平・安藤 慎治

【緒言】ポリイミド (PI) の物理的特性は、分子鎖の充填の疎密 (凝集状態) に強く依存する。我々はこれまで様々な PI の体積熱膨張・圧縮挙動を温度・圧力可変広角 X 線回折測定法により解析し、PI 分子鎖の一次構造、凝集状態と圧縮率の相関を検討してきた[1-2]。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、主鎖骨格に異なる原子と数の屈曲結合を有する結晶性 PI において、 c 軸方向に特異な圧縮挙動が発現する機構を、高圧下における WAXD 測定に基づく結晶格子歪みの精密解析によって解明することを目的とした。

【実験】測定試料には、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-O-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 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とともに封入した。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 BL-10C にて実施した。

【結果・考察】大気圧下における格子定数 (a, b, c) を d_0 、各圧力下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 ε ($=\Delta d/d_0$) により評価した (Figs. 2, 3)。PMDA/ODA および PMDA/SDA は、分子鎖軸方向の歪み (ε_c) が正の値をとり、極大値を迎えるまで増大した (Fig. 2(a))。これは加圧によりジアミン部の p -フェニレン基と ac 面 (Fig. 2(c)) のなす角の減少 (二面角の減少) により、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すると同時に、結合角 θ_{C-O-C} および θ_{C-S-C} が増大したためと考えられる。加えて両 PI では、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. 3(a))。 b 軸方向への大きな圧縮挙動は結晶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。特に PMDA/SDA における ε_c の極大値と ε_a と ε_b の異方性は PMDA/ODA に比べて大きく、加圧に伴う二面角の変化がより大きいことを示唆する。一方、PMDA/TPE と PMDA/BAPB の ε_c は常に負の値であり、 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 (Figs. 2 (b), 3 (b))。これは前者の PI のフェニル環・イミド環が結晶格子内で相互にねじれの位置にあること (Fig. 2 (d)) に起因すると考えられる。以上の結果より「く」の字型の立体配座が特徴的な PMDA/ODA、PMDA/SDA において分子鎖軸方向に負の線圧縮率が発現し、この特異な膨張挙動は加圧によるジアミン部の p -フェニレン基の軸周りの二面角低下にともなう分子鎖形態の平面化と、結合角 θ_{C-O-C} および θ_{C-S-C} の増大に基づくものと推定される。

【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.

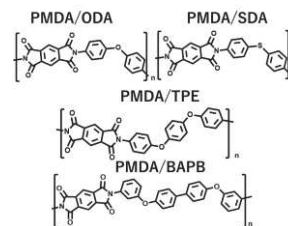


Fig.1 Chemical structures of PIs.

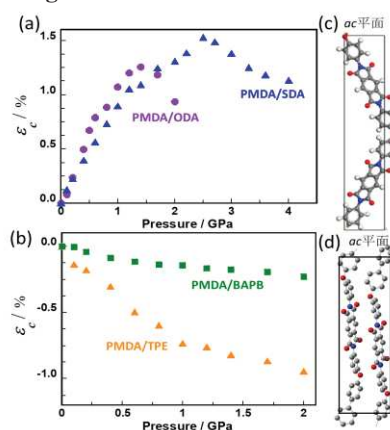


Fig.2 Variations in the strain (ε) along the c -axis of (a) PMDA/ODA and PMDA/SDA, (b) PMDA/TPE and PMDA/BAPB PIs. Crystalline structures of (c) PMDA/ODA and (d) PMDA/BAPB PIs[2].

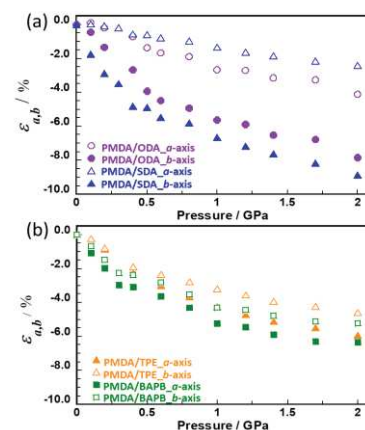


Fig.3 Variations in the strain (ε) along the a - and b -axes of (a) PMDA/ODA and PMDA/SDA, (b) PMDA/TPE and PMDA/BAPB.

Precise Analysis of Pressure-induced Variations in Crystal lattice strain of Polyimides having Bent Linkages in the Main Chain by Variable-Pressure Wide Angle X-ray Diffraction.

Koichiro MUTO, Eisuke FUJIWARA, Ryohei ISHIGE, Shinji ANDO (Department 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