

高圧下における放射光広角 X 線回折測定に基づく
主鎖に屈曲部を有するポリイミドの結晶圧縮挙動の解析
Pressure-induced Variations in the Crystalline Structures of Polyimides Having
Flexible Linkages Analyzed by Synchrotron Wide-Angle X-ray Diffraction

武藤 江一郎¹, 藤原 瑛右¹, 原 昇平¹, 石毛 亮平¹, 安藤 慎治¹

¹東京工業大学 物質理工学院 応用化学系, 〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1-E4-5
Koichiro MUTO¹, Eisuke FUJIWARA¹, Shohei HARA¹, Ryohei ISHIGE¹, and Shinji ANDO¹

¹ Dept. Chem. Sci. Eng. Tokyo Institute of Technology, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552,
Japan

1 はじめに

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プラスチック (スーパーエンブラ) の一種であり, 航空宇宙, 電気・電子産業において広く利用されている. PI の物性は分子鎖の充填の疎密 (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・圧縮挙動の解析に WAXD 法を適用し, 報告してきた¹⁻⁵. 先行研究においては, 屈曲したエーテル結合 (-O-) 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) に膨張, すなわち負の圧縮性を示すことを見出した⁴. 本研究では, 主鎖骨格に異なる屈曲結合を有する 2 種の 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を, 高圧下における WAXD 測定に基づく結晶構造解析により解明することを目的とした⁶.

2 実験

図 1, 2 内の構造式に示す 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⁷. 高圧下における WAXD 測定は BL-10C にて実施した (波長: 0.89 Å, 検出器: PILATUS3 2M を使用した). 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) 内の直径 300 μm の試料室に, 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, 信越化学工業株式会社) とともに封入した. 試料室内の圧力は, ルビー蛍光法により計測した⁸. また, 温度可変 WAXD 測定は PF BL-6A にて実施した (波長: 1.50 Å, 検出器: PILATUS3 1M を使用). ペレット状に成型した PI 粉末試料を FP82HT ホットステージ (Mettler Toledo Co.) に設置し, 50~350 °C の温度範囲で, 20°C 毎に一定温度に保持した状態で広角 X 線回折像を取得した.

3 結果および考察

圧力可変 WAXD 測定の結果を図 1 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 ε ($= \Delta d / d_0$) を用いて評価した (図 2, 3). 主鎖骨格にそれぞれエーテルまたはチオエーテル (-S-) 結合を繰り返し単位に 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を示し, 負の圧縮率を発現した (図 2(a)). 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. 我々は既に, PMDA/ODA の結晶格子において 110 °C から 300 °C への昇温により, 格子定数 *b* が 3.5 % 増加し, *a* および *c* がそれぞれ 0.8 % および 0.1 % 減少することを報告している⁵. *a* 軸と *c* 軸に沿った負の熱膨張は, 高温域における ODA 部の *p*-フェニレン基の軸周りの回転運動と相関すると考えられる. PMDA/ODA は結晶中でジアミン部の *p*-フェニレン基が *ac* 平面にほぼ平行に充填されること (図 2(c)) を考慮すると, 温度の増大

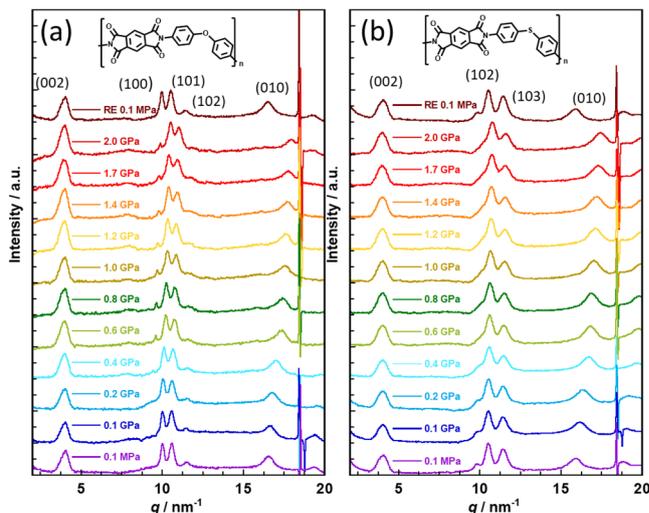


図 1 : (a) PMDA/ODA および (b) PMDA/SDA 結晶試料の圧力可変 WAXD 強度プロファイル

に伴い *p*-フェニレン基の軸周りの回転運動が活性化され、*ac* (*bc*) 面内の分子内立体障害が減少 (増加) することによって格子定数 *a* と *c* が減少 (*b* は増加) すると考えられる⁵。格子の圧縮は、熱膨張の逆の現象に相当すると見なせるため、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 (即ち、ねじれ角が減少に相当) によって、屈曲結合でつながった *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} も増加すると考えられる。PMDA/SDA が PMDA/ODA に比べ、より大きな ϵ_c の極大値を示した結果は、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。

PMDA/ODA および PMDA/SDA 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 (図 3(a))。結晶格子は圧力の増大に伴い *b* 軸に沿って顕著に圧縮された。*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向いているため、*b* 軸方向への大きな圧縮挙動は、積層方向により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いう事実は、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。 ϵ_a と ϵ_b の間の異方性は PMDA/SDA が PMDA/ODA に比べてより大きく、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矛盾しない。

また、温度可変 WAXD 測定に基づき評価した PMDA/SDA の各結晶格子の線熱膨張係数 (CTE_d)

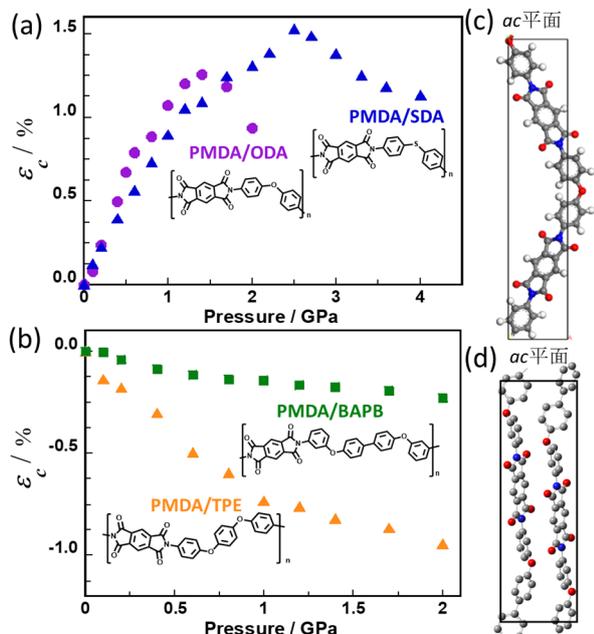


図 2 : (a)PMDA/ODA および PMDA/SDA, (b) PMDA/TPE および PMDA BAPB の加圧に伴う *c* 軸の ϵ の変化. (c)PMDA/ODA, (d)PMDA/BAPB の結晶構造 (*ac* 平面)

は、それぞれ $CTE_a = 21 \text{ ppm}\cdot\text{K}^{-1}$, $CTE_b = 206 \text{ ppm}\cdot\text{K}^{-1}$, $CTE_c = -6.0 \text{ ppm}\cdot\text{K}^{-1}$ であった (図 4)。これは、*c* 軸の負の熱膨張挙動が *ab* 軸間の熱膨張率の異方性と相関するとして加圧実験の結果とよく対応しており、温度-圧力の逆相関が成立することを示唆している。

一方、繰り返し単位に二つのエーテル結合を有する PMDA/TPE と PMDA/BAPB の *c* 軸の圧縮率は常に正であり (図 2 (b)), ϵ_a と ϵ_b との間の異方性はと

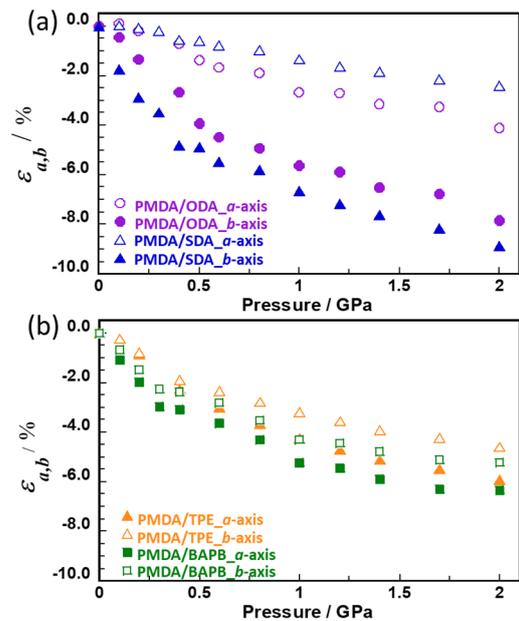


図 3 : (a) PMDA/ODA および PMDA/SDA, (b) PMDA/TPE および PMDA/BAPB の加圧に伴う *a* および *b* 軸の ϵ の変化.

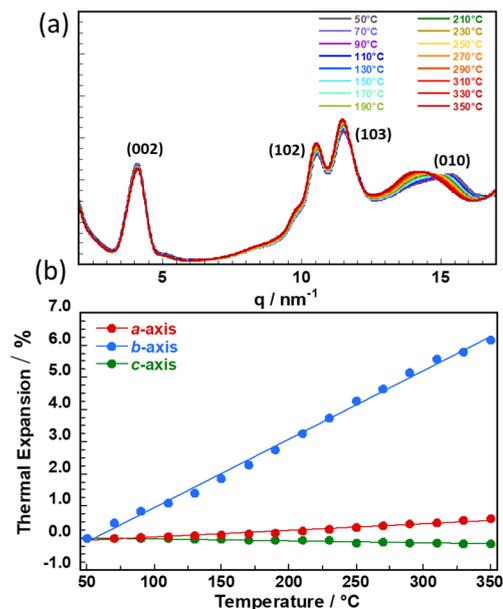


図 4 : (a) PMDA/SDA 結晶粉末試料の温度可変 WAXD 測定の強度プロファイル, および (b) 各格子定数の昇温に伴う変化.

ても小さい (図 3 (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 (図 2 (d)) に起因すると考えられる⁹. これらの PI で負の圧縮挙動が観測されなかった結果は, 負の圧縮の発現に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.

4 まとめ

高圧下における WAXD 測定により, エーテル結合またはチオエーテル結合を主鎖骨格に含む 2 種の PI (PMDA/ODA, PMDA/SDA) の結晶構造圧縮挙動を評価することで, 「く」の字型の立体配座が特徴的な系において, 分子鎖軸方向の圧縮率が負になることを見出し, その発現機構をジアミン部の *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き説明した. 本研究により, PI の化学構造と凝集構造の普遍的な相関関係の一端が解明され, この知見は分子設計・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ことを期待される.

参考文献

- 1 K. Takizawa, J. Wakita, S. Azami and S. Ando, *Macromolecules*, 2011, **44**, 349–359.
- 2 K. Takizawa, J. Wakita, K. Sekiguchi and S. Ando, *Macromolecules*, 2012, **45**, 4764–4771.
- 3 K. Sekiguchi, K. Takizawa and S. Ando, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 2013, **26**, 327–332.
- 4 K. Takizawa, H. Fukudome, Y. Kozaki and S. Ando, *Macromolecules*, 2014, **47**, 3951–3958.
- 5 R. Ishige, T. Masuda, Y. Kozaki, E. Fujiwara, T. Okada and S. Ando, *Macromolecules*, 2017, **50**, 2112–2123.
- 6 K. Muto, E. Fujiwara, R. Ishige and S. Ando, *Photopolym. Sci. Technol.*, 2020, **33**, 583–590.
- 7 Y. Nagata, Y. Ohnishi and T. Kajiyama, *Polym. J.*, 1996, **28**, 980–985.
- 8 G. J. Piermarini, S. Block and J. D. Barnett, *J. Appl. Phys.*, 1973, **44**, 5377–5382.
- 9 K. Okuyama, H. Sakaitani and H. Arikawa, *Macromolecules*, 1992, **25**, 7261–7267.

成果

1. K. Muto, E. Fujiwara, R. Ishige, S. Ando, **33** (2020) 583–590.
2. S. Ando, Y. Ando, K. Kanosue, R. Ishige, *Proc. STEPI-11 (Montpellier France)*, (2020) 101–106.

*ando.s.aa@m.titech.ac.jp