

高結晶性ポリイミド粒子およびその前駆体モノマー塩単結晶の 超高压印加に伴う結晶構造変化の解析

(東工大・物質応化) ○藤原 瑛右・石毛 亮平・安藤 慎治
(ウィーン工科大) D. Alonso Cerron-Infantes・Mariam M. Unterlass

【要旨】

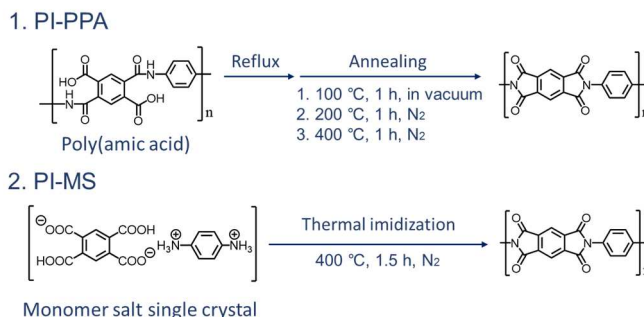
ポリアミド酸 (PAA) の熱イミド化, およびテトラカルボン酸とジアミンからなるモノマー塩 (MS) の高温下における直接重合から得た 2 種の高結晶性 PMDA/PPD ポリイミド試料 (Cry-PI) に対し, 大気圧から超高压下 (~ 4 GPa) にかけて放射光広角 X 線回折および顕微フーリエ変換赤外吸収 (FT-IR) スペクトル測定を行い, 加圧に伴う結晶および非晶領域の圧縮挙動を解析した. その結果, MS から得た Cry-PI の結晶格子は PAA から得た Cry-PI の格子に比べ, より大きな体積圧縮を示すことを見出した. また両試料について加圧に伴うイミド環の C=O 逆対称伸縮振動の吸収ピークの波数シフト量を比較した結果, 前者では非晶領域における圧縮応力の緩和効果が相対的に小さく, そのため後者に比べて見かけ上, 結晶格子の圧縮率が大きくなると結論づけた.

【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 PI の凝集状態を意図的に変化させる外部摂動として“静水圧”の有効性に着目し, 圧力印加に伴う高結晶性 PI の結晶格子の圧縮性と光学物性の相関について検討してきた [1]. 従来, 高結晶性 PI は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ことで調製されてきたが, 近年, 酸二無水物とジアミンを共結晶化させたモノマー塩 (MS) の単結晶を加熱し, 直接固相重合することで高結晶性 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 から調製された 2 種の高結晶性 PMDA/PPD 試料 (Cry-PI) に対し, 大気圧から超高压下 (~ 4 GPa) において放射光広角 X 線回折 (WAXD) および顕微フーリエ変換赤外吸収 (FT-IR) スペクトル測定を実施し, 圧力印加に伴う結晶格子の圧縮挙動について検討した.

【実験】

試料には, 前駆体である PAA 溶液を加熱還流することで得られた Cry-PI (PI-PAA), およびアガロースヒドロゲル中で調製した MS の単結晶を 400°C で直接重合して調製した Cry-PI (PI-MS) を用いた (Scheme 1). 加圧装置としてダイヤモンドアンビルセル (DAC) (Fig. 1) を用い, 試料室内に封入した Ruby 片の蛍光波長のピークシフト値 ($\Delta\lambda$) から, 関係式 $P = 2.74 \cdot \Delta\lambda$ (P は圧力) を用



Scheme 1 Synthesis method of Cry-PIs.

いて内部圧力を評価した [3]. 圧力媒体には Daphne7474 ((株)出光興産) を用いた. 超高压下における 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 (課題番号: 2016G567), FT-IR 測定は顕微 FT-IR スペクトル測定装置 (JASCO IRT-3000 (株)日本分光) を用いて実施した.

【結果・考察】

Cry-PI および MC の結晶系は, それぞれ直方晶および単斜晶に帰属される (Fig. 2) [2]. これらの結晶系に基づき, 各種試料について WAXD 像の回折位置から大気圧下における格子定数, 結晶化度 (X_c) および結晶格子密度 (ρ_{cry}) を算出した (Table 1). MS を前駆体とする PI-MS は, PAA から調製した PI-PAA に比べて大きな ρ_{cry} を示した.

超高压下における WAXD 強度プロファイルの回折ピーク位置から, 各種試料の大気圧から 4 GPa までの各圧力下における格子定数 (a, b, c) の圧力依存性を評価し, 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) を計測した (Fig. 3). 大気圧から 4 GPa までの加圧によって a, b, c は, PI-PAA においてそれぞれ 4.6%, 4.8%, 0.43%, PI-MS においてそれぞれ 7.6%, 6.7%, 0.73% 減少した. この結果から, PI-PAA は PI-MS 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軸もより大きな圧縮率を示すことが明らかになった. また未加熱の MS の単結晶は, 3.1 GPa までの圧力印加により a, b, c が, それぞれ 6.7%, 4.0%, 1.9% 減少した. MS の各結晶軸の圧縮挙動を PI-MS のそれと比較すると, 芳香環が積層する方向に対応する a 軸の線圧縮率は同程度であったのに対して, b 軸の線圧縮率は MS がより小さな値を示した. これはモノマー間で形成される分子間水素結合により圧縮が抑制されたためと考えられる. 一方, c 軸方向の線圧縮率は, MS がより大きな値を示した. これは, MS の c 軸

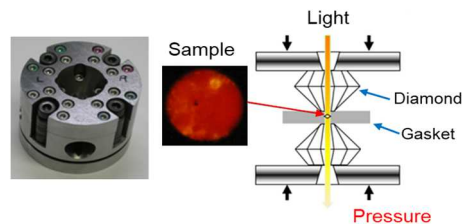


Fig. 1 Photo images and cross-sectional drawing of DAC.

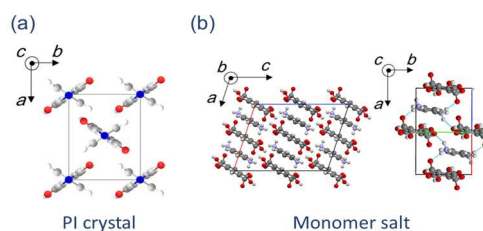


Fig. 2 Crystal structures of (a) PI and (b) MC.

Table 1 Lattice parameters of PI and MC crystals.

Sample	Lattice parameters					ρ_{cry} [g/cm ³]	X_c
	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β (°)			
PI-PPA	8.36	5.54	12.3	90		1.69	0.60
PI-MS	8.29	5.44	12.2	90		1.75	0.44
MS single crystal	12.8	7.60	16.1	107.2		1.58	1.00

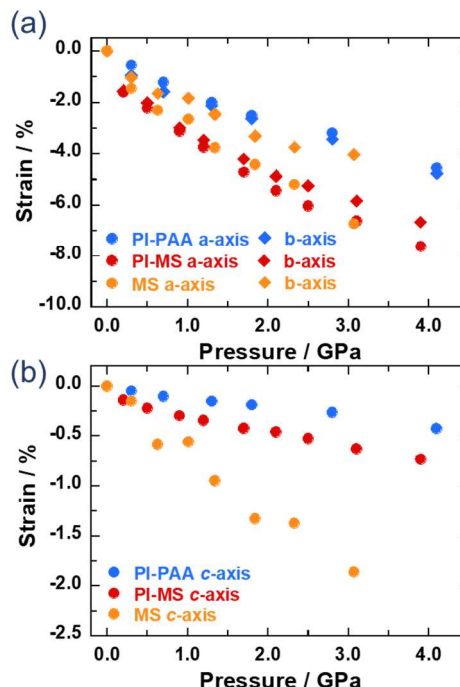


Fig. 3 Pressure-induced variations in the strain (ε) of PI and MC crystals along (a) a - and b - axes and (b) c -axis.

方向には酸二無水物とジアミンがイオン結合を介して交互に配列しているだけなのに対し

(Fig. 2), 高分子主鎖方向に対応する PI 結晶の c 軸 (共有結合の連鎖) は圧縮されにくいと考えられる. さらに, 各軸の線圧縮率から, 各試料の大気圧から 4 GPa までの加圧に伴う結晶格子の体積圧縮率を算出した (Fig. 4). 極めて興味深いことに, PI-MS は PI-PAA に比べて結晶密度が高いにもかかわらず, PI-PAA と比べてより大きな体積圧縮率 (9.48 % (PI-PAA) \rightarrow 14.4 % (PI-MS)) を示した. また, MS の単結晶は 3 GPa までの压力下において PI-MS と同程度の格子の体積圧縮率 (12.2 %) を示した.

2 種の Cry-PI の格子体積の圧力依存性の差異について考察するため, 大気圧から 4 GPa までの圧力領域における FT-IR スペクトル測定を行い, 結晶領域および非晶領域の圧縮挙動を解析した. 1200–1900 cm^{-1} の波数領域において観測されたいずれの吸収ピークも圧力印加に伴い高波数側へシフトした (Fig. 5). これは, 凝集状態の稠密化に伴う結合長の短縮により結合定数 (k) が増大した結果と理解される[4, 5]. 1725 cm^{-1} 付近に吸収ピークを示すイミド環の C=O 逆対称伸縮振動 (C=O asym.) は分子鎖間方向に平行な遷移双極子モーメントを有するため, この吸収の波数変化は PI 分子鎖間距離の変化に対応すると考えられる. 大気圧下において, PI-MS および PI-PAA の C=O asym. のピーク位置は, 結晶性の低い PI 薄膜 (Film) と比べてより高波数側に観測された (Fig. 6). そこで, PI-MS および PI-PAA の C=O asym. を二つの Gauss 関数を用いて波形分離し, 高波数側のピークを結晶領域に, 低波数側のピーク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解析した. PI-MS の結晶領域に帰属される C=O asym. 吸収帯は PI-PAA と比べて, より大きく高波数シフトした (Fig. 7a). これは, 加圧に伴って PI-MS の結晶領域により大きな圧縮応力が作用したためと考えられ, Fig. 4 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. 一方で, 非晶領域に帰属される C=O asym. の高波数シフトは高压領域 (> 1 GPa) でより顕著であった (Fig. 7b). これは低压域 (< 1 GPa) においては, 自由体積の圧縮が分子鎖の結合長の短縮や結合角の変化よりも優先して起こり, 波数シフトの原因となる結合歪が抑制されたためと考えられる. また, PI-PAA と比べて PI-MS は, より大き

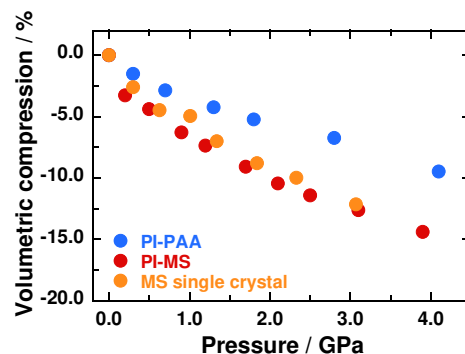


Fig. 4 Volumetric compression of crystalline lattice of PI and MC up to 4 GPa.

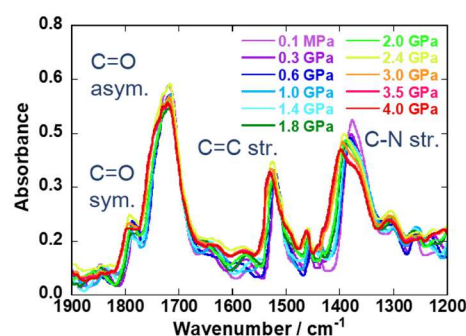


Fig. 5 Pressure-induced variations in FT-IR spectra up to 4 GPa.

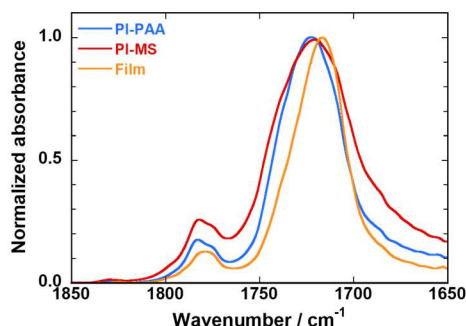


Fig. 6 Normalized FT-IR of crystalline PI samples and PI film at atmospheric pressure.

な非晶領域の C=O asym. のピーク波数シフトを示した。ここで、PI-PAA と PI-MS の前駆体が異なることに着目すると、PI-PAA の非晶領域は PI 分子鎖のみから成るのに対して、PI-MS の非晶領域には空隙、または未反応末端の一部が存在している可能性がある。上述した MS 単結晶の圧力印加に伴う圧縮挙動の検討から、3.0 GPa における MS の体積圧縮率は PI-MS の結晶格子とほぼ同程度の値であった。すなわち、PI-MS の非晶領域は PI-PAA のそれと比較してより小さな圧縮応力の緩和効果を示し、前者の結晶部に応力が集中したと考えられる。以上のことから、高結晶性 PI 試料において、非晶領域における圧縮応力の緩和効果が大きな場合には、その反面、結晶格子の体積圧縮率が見かけ上小さくなると結論できる。

【まとめ】

本研究では、PAA および MS から得られた 2 種の Cry-PI および MS の単結晶に対して、大気圧から 4 GPa までの圧力印加下において高輝度放射光を用いた WAXD 測定を実施し、加圧による結晶格子の圧縮挙動を解析した。その結果、PI-MS は PI-PAA と比較して高い結晶密度を有するにもかかわらず、より大きな体積圧縮率を示すことを見出した。また、MS の単結晶は 3 GPa までの圧力下において、PI-MS と同程度の格子の体積圧縮率を示した。さらに Cry-PI について顕微フーリエ変換赤外吸収スペクトル測定に基づき、イミド環の C=O 逆対称伸縮振動の吸収ピークの加圧に伴う波数シフト量を解析することで、非晶領域の圧縮挙動を評価した。その結果、PI-PAA に比べて PI-MS の非晶領域の圧縮率は小さく、圧力の緩和効果が PI-PAA のそれと比較して小さいために、結晶格子に応力が集中しやすいことが示唆された。以上のことから、PI-MS の結晶格子が PI-PAA の格子に比べてより大きな体積圧縮を示した結果は、前者の非晶領域の圧力緩和効果がより小さいことに起因すると考えられ、高結晶性 PI 試料においては、非晶領域における圧縮応力の緩和効果が小さいほど結晶の体積圧縮率が增大するなと結論づけた。

【参考文献】

- [1] K. Takizawa et. al, *Macromolecules*, **44**, 49 (2011). *ibid.* **45**, 4764 (2012), **47**, 3951 (2014).
- [2] K. Kriechbaum et al., *Macromolecules*, **48**, 8773 (2015).
- [3] G. J. Piermarini et al., *J. Appl. Phys.*, **44**, 5377 (1973).
- [4] E. D. Emmons et al., *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **45**, 358 (2007).
- [5] R. G. Kraus et al., *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **46**, 734 (2008).

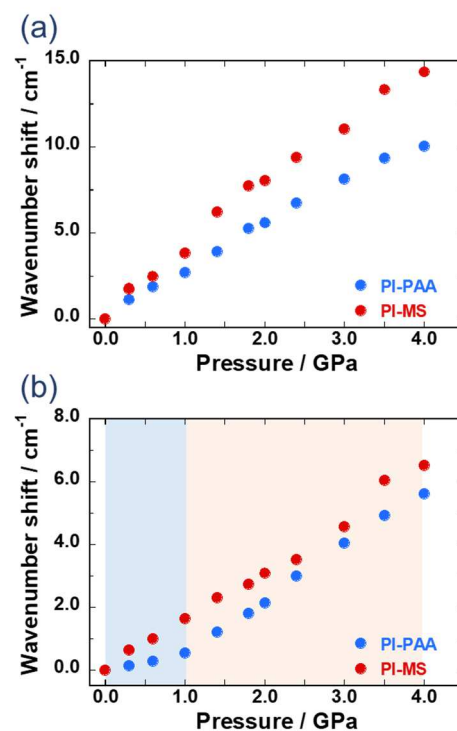


Fig. 7 Peak shifts of C=O asym. at (a) crystalline and (b) amorphous regions by applying high pressure.