

基板を利用した重合結晶化によるポリイミド結晶の配列制御

(岡山大院・環境) ○兼田洸榔、新史紀、山崎慎一、木村邦生

<緒言>ポリ(*p*-フェニレンピロメリットイミド) (PPPI)は剛直構造を有しており、炭素材料を除いた有機高分子材料の中で最高レベルの熱特性と力学特性を有する高性能高分子である。重合結晶化により調製された菱形状 PPPI 結晶(Fig. 1)は非常に高結晶性であり、分子鎖が結晶の長さ方向に配向しているために分子鎖が有する潜在性能を十分に発揮できる高次構造を有していた。^[1]一方で、その多くは小さな菱形状結晶が凝集した金平糖状結晶であり、PPPI 結晶を材料として利用するためには、結晶形態の均一性や集積状態の制御が必要である。これまでに、重合結晶化にガラス基板を用いることでポリ(*p*-オキシベンゾイル) (POB)ウィスカーの垂直配列に成功している。^[2]そこで本研究では、ガラスをはじめとする各種基板を用いて PPPI 結晶の配列制御を検討したので報告する。

<実験> 試験管に縦長の基板を液面に垂直に、下端が溶液に浸かるように固定した。ピロメリット酸二無水物 (PMDA)と溶媒であるジベンジルトルエン (DBT)を所定量仕込み、窒素気流下で 330℃まで加熱して PMDA が完全に溶解した後に *p*-フェニレンジアミン (PPDA)を加えて攪拌した。その後、攪拌を止め静置下で 6 h 重合を行った。重合終了後、基板を *n*-ヘキサンとアセトンで洗浄した。溶液中の固体析出物は熱時吸引ろ過により同様に洗浄し回収した。

<結果及び考察>ガラス基板上での菱形状 PPPI 結晶の調製における適切な重合濃度を検討するために、PMDA と PPDA をそれぞれ濃度で 0.10wt%~1.0 wt%と変えて重合を行った。Fig.1(a)に 0.50 wt%で重合したガラス基板上の析出物の形態を示す。どの濃度においてもガラス基板上に PPPI が厚さ 1~3μm 程度で層状に堆積していた。菱形状結晶が集積するのではなくこのように堆積した理由として主に二点考えられる。一点目は、垂直配向に成功した POB と比べて PPPI のイミド結合により極性が高く、ガラス基板との相互作用が大きくなることで、PPPI 結晶核がガラス基板に対して多量に付着したと考えられる。二点目は、PPPI の DBT に対する溶解性が低く、核生成時の過飽和度が非常に高くなり、サイズの小さい結晶核が多量に生成しガラス基板上に堆積したためと考えられる。そこで次に、PPPI/基板の相互作用を下げるためにステンレス基板を用いて同様に重合した。Fig.2(b)に 0.25 wt%で重合したステンレス基板上の析出物を示す。ガラス基板上の形態とは異なり、ディスク状の PPPI 結晶(直径 0.3 μm 程度)が生成されていることが確認された。ステンレス表面はガラス表面よりも表面自由エネルギーにおける極性成分が小さい。そのため、核生成時にサイズの小さな結晶が基板上に多量に付着することが回避され、ディスク状結晶が成長したと考えられる。

<結論>各種基板を用いて PPPI 結晶の集積を検討した。PPPI はガラス基板に対しては堆積するように生成し、ステンレス基板に対してはディスク状の結晶が生成した。当日はマイカ基板を用いた重合結果についても報告する。

<参考文献>

- [1] K. Wakabayashi, T. Uchida, S. Yamazaki, K. Kimura, K. Shimamura, *Macromolecules*, 40, 239-246 (2007)
- [2] 野崎菜摘, 新史紀, 山崎慎一, 木村邦生, 野崎浩二, 平成 30 年度繊維学会秋季研究発表会予稿集 (2018)

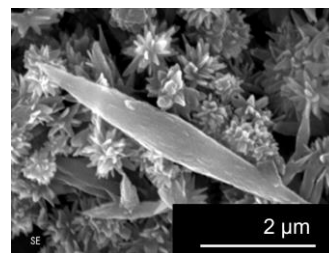
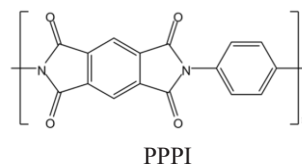


Fig. 1. Morphology of the starlike aggregates of needle crystals and the rhombus-shaped crystals PPPI.

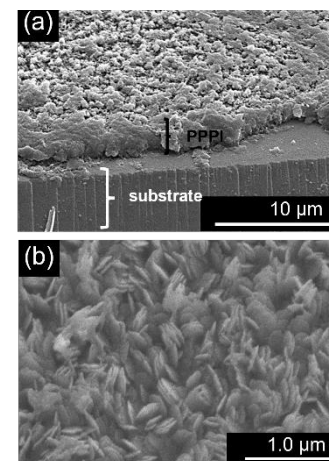


Fig 2. Morphology of PPPI prepared on (a) a glass plate at a concentration of at 0.50 wt%, and (b) a stainless-steel plate at a concentration of at 0.25 wt%.

Orientation control of polyimide crystals by crystallization during polymerization on various substrates, Hiroya KANEDA, Hironori ATARASHI, Shinichi YAMAZAKI and Kunio KIMURA (Graduate School of Environmental and Life Science, Okayama University), 3-1-1 Tsushima-naka, Kita-ku, Okayama 700-8503, Japan, Tel & Fax: 086-251-8902, E-mail: polykim@okayama-u.ac.jp