

アミド結合を有するポリイミドの 超高圧印加による分子間水素結合の構造変化

東工大院理工 ○藤原 瑛右・福留 浩志・安藤 慎治

【要 旨】

ポリイミド (PI)が超高圧下で形成する稠密な凝集状態を分子間水素結合を用いて固定化する初期検討を行った。水素結合を形成する PI とその類似構造で水素結合を形成しない PI の圧力可変の FT-IR 測定から、分子間水素結合が加圧に伴って強化され、水素結合を形成する PI は形成しない PI よりも相対的に稠密な凝集構造を形成し、また低圧領域と高圧領域で圧縮過程が異なることが明らかとなった。しかし、圧力印加による水素結合強化を利用した凝集状態固定化の効果は確認できなかった。

1. 緒 言

ポリイミド (PI)を始めとした芳香族高分子の光物性や熱物性は、化学構造のみならず分子鎖の凝集状態の疎密とも密接に関係している。我々はこれまで超高圧印加に伴う PI の稠密な凝集状態への構造変化を広角 X 線回折測定から解明し、また圧力印加に伴う凝集状態変化と光吸収、蛍光特性の相関を明らかにしてきた [1-5]。これまでの観測では、超高圧状態を経由しても除圧すると PI の凝集構造、光学特性には明確な履歴（ヒステリシス）が残らない。そこで、超高圧下の稠密構造に由来する諸物性を常圧下でも保持するためには、凝集状態の固定化が必要となる。本研究では、水素結合を用いた凝集構造の固定化法の初期検討として、水素結合を形成する PI とその類似構造で水素結合を形成しない PI の圧力可変による FT-IR スペクトル測定を行ない、水素結合の有無による超高圧印加による凝集状態変化の違いについて考察した。

2. 実験

測定試料として、ジアミン部分にアミド結合およびエステル結合を有する全芳香族 PI (sBPDA/DABA, sBPDA/APAB) (Fig. 1)を調製し、超高圧下における FT-IR 測定を行った。この超高圧実験には、加圧装置としてダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた (Fig. 2)。試料には一辺約 150 μm に切断した PI 薄膜、静水圧媒体には KBr を用いた。試料室内の圧力は Ruby 片の蛍光シフトから算出した [6]。試料には大気圧から約 8 GPa までの超高圧を印加し、超高圧下の FT-IR スペクトルは日本分光製 顕微 IR 装置 IRT-3000 を用いて測定した。

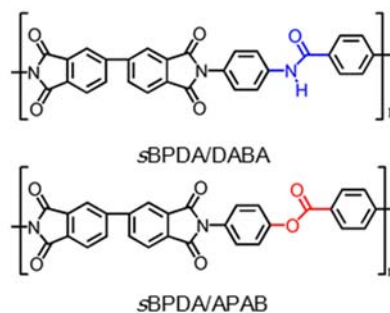


Fig.1 Molecular structures of PIs.

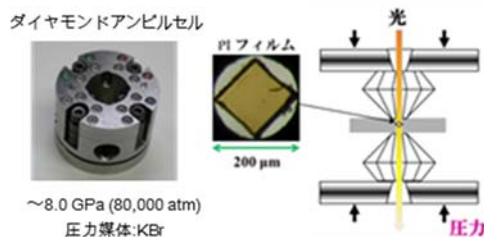


Fig.2 Schematic illustrations of DAC.

3. 結果と考察

水素結合を有する sBPDA/DABA の超高压印加に伴う IR スペクトルの変化を Fig. 3 に示す。PI に特徴的な IR のピーク (イミド環の C-N 伸縮振動 (1370 cm^{-1} 付近)、C=O 逆対称伸縮振動 (1720 cm^{-1} 付近)、C=O 対称伸縮振動 (1775 cm^{-1} 付近)、ベンゼン環の C=C 伸縮振動 (1515 cm^{-1} 付近))は、圧力印加に伴い高波数シフトした。これは加圧による PI の凝集状態の稠密化に伴い、化学結合長が短縮し、結合定数 (k)が増大したためである。また、いずれのピークも約 2 GPa を境としてシフトの挙動が変化し、2 GPa 以下の低圧領域ではわずかな高波数シフト、2 GPa 以上の高压領域では顕著な高波数シフトを示した (Fig. 4)。これは PI 分子鎖の圧縮過程が低圧領域と高压領域で異なることを示している。低圧領域での圧縮はおもに自由体積の低減によることから、圧縮応力が振動構造部に直接的には負荷されない。一方、高压領域では、すでに低圧領域で自由体積の圧縮や一部のコンホメーション変化が起きているため、圧縮応力はわずかに緩和されるだけで振動構造部に直接的に負荷される。これらのことから、低圧領域では結合定数がわずかしかな増加せず小さな高波数シフトを示すが、高压領域では結合定数が大きく増加するため、顕著な高波数シフトを示したと考えられる。

アミド結合の N-H 伸縮振動ピークのシフト挙動は他の振動構造と異なる (Fig. 5)。低圧と高压の境界領域では高波数シフトを示したが、低圧領域、高压領域ではそれぞれわずかな低波数シフトを示した。高波数シフトは加圧による凝集状態の稠密化に伴い、N-H 結合長が短縮したためと考えられる。一方、低波数シフトは圧縮により分子鎖間距離が減少し、アミド結合の H 原子とイミド環、アミド結合の O 原子が近づき水素結合が強化されることから説明される。水素結合が強化されると H 原子は O 原子側へより

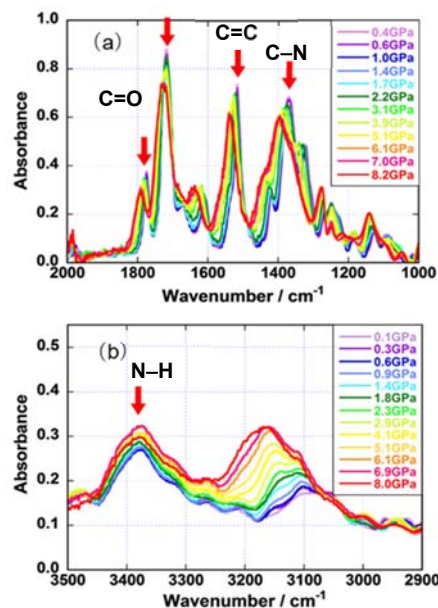


Fig. 3 IR absorption spectra of sBPDA/DABA at variable high pressures.

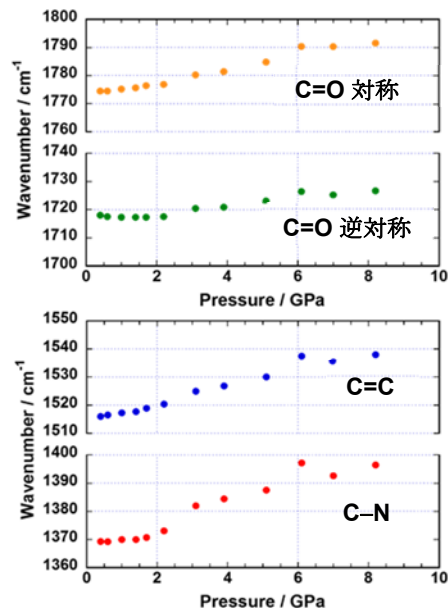


Fig. 4 Peak shifts of (a) C=O stretching, and (b) C-N and C=C stretching vibration bands by applying pressure.

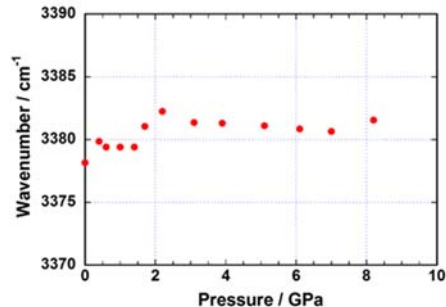


Fig. 5 Peak shifts of N-H stretching vibration bands by applying pressure.

強く引きつけられ、N-H 結合長が伸長する [7]。このような水素結合強化による結合長の伸長効果が、圧縮による N-H 結合長の短縮効果を上回り、結果として結合長がわずかに伸長したため低波数シフトしたと考えられる。このことから、圧力印加による凝集状態の稠密化に伴い分子間水素結合が強化されることが示された。

水素結合を形成しない sBPDA/APAB の高压印加に伴う IR スペクトルの変化を Fig. 6 に示す。sBPDA/DABA と同様、PI に特徴的な IR 吸収ピーク (イミド環の C-N 伸縮振動 (1370 cm^{-1} 付近)、C=O 逆対称伸縮振動 (1720 cm^{-1} 付近)、C=O 対称伸縮振動 (1775 cm^{-1} 付近)およびベンゼン環の C=C 伸縮振動 (1515 cm^{-1} 付近))は、圧力印加にともない高波数シフトした。また、これらの IR ピークの圧力に対する波数変化を Fig. 7 に示す。イミド環の C-N 伸縮振動、C=O 逆対称伸縮振動は 1~2 GPa を境に波数シフト挙動が異なる。これは sBPDA/DABA と同様、1~2 GPa 以下の低压領域とそれ以上の高压領域で圧縮による構造変化が異なるためと考えられる。一方、C=O 伸縮振動、C=C 伸縮振動は低压領域でも高压領域と同程度の高波数シフトを示す。これは低压領域においても振動構造部に圧縮応力が直接的に負荷されて、構造変化が起きているためと考えられる。したがって、低压領域から圧縮応力が直接的に負荷されて構造変化を示す振動構造と、低压領域では自由体積の低減により圧縮応力が直接的に負荷されずに構造変化をほぼ示さない振動構造が存在することが示唆された。

sBPDA/DABA、sBPDA/APAB のイミド環の C=O 逆対称、対称伸縮振動の大気圧下のピーク位置と大気圧から 8 GPa までにシフトした波数の大きさ (以下、シフト幅とする) を Table 1 に示す。sBPDA/DABA の C=O 逆対称、対称伸縮振動のシフト幅は sBPDA/APAB に比べて小さい。これは圧力印加に伴う分子鎖間の水素結合強化に由来

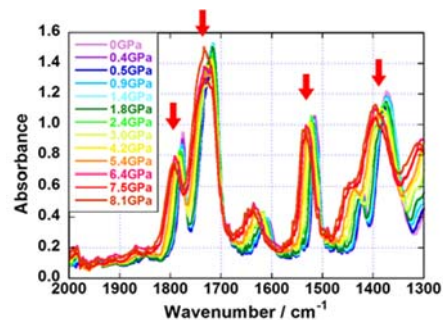


Fig. 6 IR absorption spectra of sBPDA/APAB at variable high pressures.

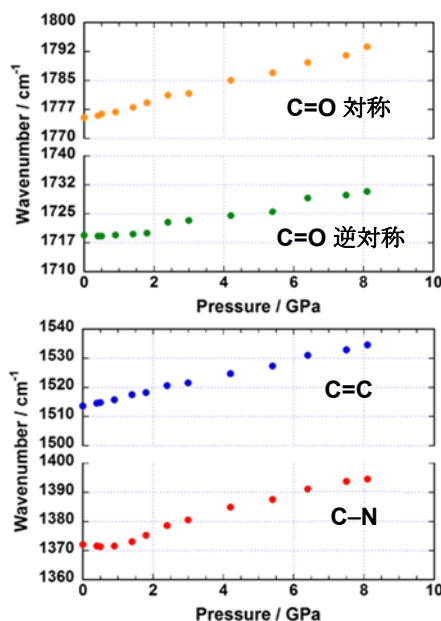


Fig. 7 Peak shifts of (a) C=O stretching, and (b) C-N and C=C stretching vibration bands by applying pressure.

Table 1 Peak positions and pressure-induced peak shifts at 8 GPa for sBPDA/DABA and sBPDA/APAB.

	sBPDA/DABA		sBPDA/APAB	
	at 1 atm	Peak shift	at 1 atm	Peak shift
C=O stretch (<i>anti</i>)	1718.0 cm^{-1}	8.7 cm^{-1}	1719.5 cm^{-1}	11.4 cm^{-1}
C=O stretch (<i>sym</i>)	1774.5 cm^{-1}	17.1 cm^{-1}	1775.4 cm^{-1}	18.4 cm^{-1}

する可能性が考えられる。N-H 結合の場合と同様に、分子鎖間の接近に伴う水素結合強化により C=O 結合の O 原子が N-H 結合の H 原子側へ引きつけられ、C=O 結合長が伸長し、圧力印加による結合長の短縮効果が抑制されたことが考えられる。

sBPDA/DABA、sBPDA/APAB の超高压の印加前と除圧後における IR スペクトルをそれぞれ Fig. 8、Fig. 9 に示す。両者とも超高压印加前と除圧後で各ピーク位置はほぼ等しく、明確な履歴（ヒステリシス）は見られない。このことから、圧力印加による凝集状態の稠密化に伴う化学結合長や結合定数の変化は可逆的であり、除圧した後では超高压下で形成された稠密構造は維持されないことが明らかとなった。結果として、IR スペクトル変化の解析からは分子間水素結合の導入による稠密な凝集構造の固定効果は確認できなかった。

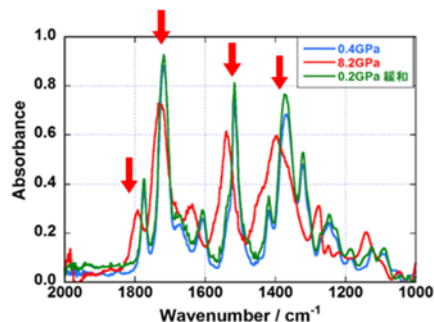


Fig. 8 Hysteresis in IR absorption spectra of sBPDA/DABA by applying pressures.

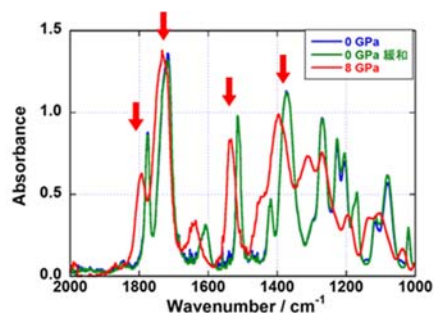


Fig. 9 Hysteresis in IR absorption spectra of sBPDA/APAB by applying pressures.

4. まとめ

水素結合を形成する sBPDA/DABA と形成しない sBPDA/APAB の超高压下における FT-IR 測定を行った。どちらの PI もそれぞれ 2 GPa、1~2 GPa を境界として低压領域と高压領域で異なる圧縮過程を有することが明らかとなった。また、sBPDA/DABA において圧力印加による分子鎖間距離の減少に伴い、分子間水素結合が強化されることが示唆された。さらに、両 PI の超高压印加前と除圧後における IR スペクトルから、両者とも加圧に伴う化学結合長は可逆的であり、超高压下で形成された稠密構造は維持されず、分子間水素結合を経由した凝集状態の固定効果は確認されなかった。

5. 参考文献

- [1] J. Wakita, S. Ando, *J. Phys. Chem., Part B*, **113**, 8835-8846 (2009).
- [2] K. Takizawa, J. Wakita, S. Azami, S. Ando, *Macromolecules*, **43**, 2115 (2010).
- [3] K. Takizawa, J. Wakita, S. Azami, S. Ando, *Macromolecules*, **44**, 349 (2011).
- [4] K. Takizawa, J. Wakita, K. Sekiguchi, S. Ando, *Macromolecules*, **45**, 4764-4771 (2012).
- [5] K. Takizawa, H. Fukudome, Y. Kozaki, S. Ando, *Macromolecules*, **47**, 3951-3958 (2014).
- [6] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, *J. Appl. Phys.*, **44**, 5377 (1973).
- [7] L. Kang, K. Wang, S. Li, J. Lin, K. Yang, B. Liu, B. Zou, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 8521 (2014).