

アミド結合を有するポリイミドの超高压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

【緒言】ポリイミド(PI)の物性は高分子鎖の凝集状態と密接な関係にある。我々はこれまで超高压印加によるPIの稠密な凝集状態への構造変化を广角X線回折測定から解明し[1], 圧力印加に伴う凝集状態変化と光学特性の相関を明らかにした[2]。通常, 超高压を経由してもPIの凝集構造に履歴はほぼ残らないため, 超高压下で発現するPIの特性を常圧下で再現するためには超高压下で生成する凝集構造を固定化する必要がある。本研究では, 凝集構造の固定化法の初期検討として, アミド結合を有するPIの超高压印加(～8 GPa)によるIRスペクトル変化の解析を行い, 圧力印加過程における凝集状態と分子鎖間水素結合の変化を考察した。

【実験】ジアミンとしてアミド結合を有する4'4'-ジアミノベンズアニリド(DABA)を, 酸二無水物として3,4-3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(sBPDA)を用いてPI(sBPDA/DABA, Fig. 1)を合成した。加圧装置としてダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用い, 一辺約0.15 mmのPI薄膜に超高压(～約8 GPa)を印加しながらIR測定を行った。

【結果と考察】PIに特徴的なIRのピーク位置(C-N伸縮振動, C=O伸縮振動)は, 圧力印加に伴い高波数シフトした(Fig. 2)。これはPI分子鎖が稠密な凝集状態に徐々に移行するに伴って各結合長が短縮し, 結合定数(k)が増加したためである。また, PIに特徴的な吸収ピークの高波数シフトは2 GPa以下ではわずかだが, 2 GPa以上で大きな変化を示す(Fig. 3 (a) (b))。これはPIの稠密な凝集状態への変化が, 2 GPa以下では外力により圧縮されやすい自由体積の低減だが, 2 GPa以上では主鎖のコンホメーション変化や近接した分子鎖間距離の短縮が起き, 各振動モードの環境が大きく変化したためと考えられる。たいへん興味深いことにN-H伸縮振動のピーク位置は圧力印加による高波数シフトを示さず, 圧力変化に対しほぼ一定であった(Fig. 3 (b))。これはPI分子鎖の凝集の稠密化にともなってN-H結合長が短縮する効果と, 分子間水素結合が強化されてN-H結合長が伸長する効果が相反的に作用したためと考えられる。この事実は, 超高压印加による稠密な凝集状態の生成に伴って, 分子間水素結合が顕著に強化されたことを示唆している。

[1] K. Takizawa, J. Wakita, M. Kakiage, H. Masunaga, S. Ando, *Macromolecules*, **43**, 2115 (2010).

[2] K. Takizawa, J. Wakita, S. Azami, S. Ando, *Macromolecules*, **44**, 349 (2011).

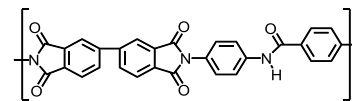


Fig. 1 Molecular structure of the PI

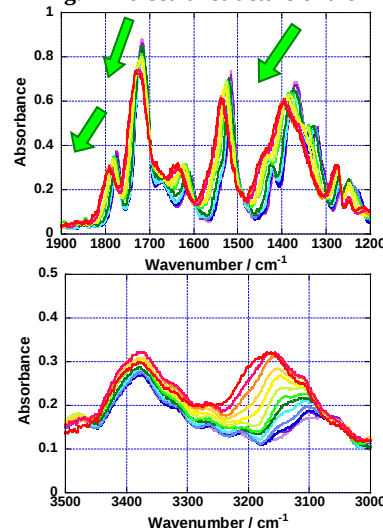


Fig. 2 IR absorption spectra of the PI at variable high pressures.

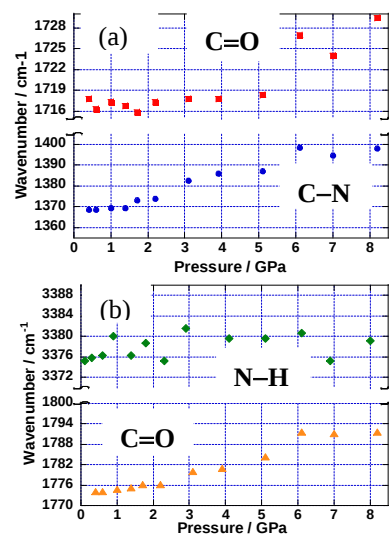


Fig. 3 Peak shifts of (a) C-N and C=O stretching, and (b) of N-H stretching vibration bands by applying pressure.

Structural Change in Intermolecular Hydrogen Bonding of Polyimides Containing an Amide Linkage Induced by Very High Pressure

Eisuke FUJIWARA, Hiroshi FUKUDOME, Shinji ANDO (Dept. Chemistry and Materials Science, Tokyo Institute of Technology, Ookayama2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan)

Tel: +81-3-5734-2137, Fax: +81-3-5734-2889, e-mail: efujiwara@polymer.titech.ac.jp