

超高圧下でのベンゾフェノン含有ポリイミドの分子間光架橋に伴う凝集状態変化

東工大院理工 ○藤原 瑛右・福留 浩志・村上 公也・安藤 慎治

【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疎密である凝集状態とも密接に関係している。我々はこれまで PI への超高圧印加に伴う稠密な凝集状態への構造変化を光学測定や広角 X 線回折測定により解明してきた [1]。但し、超高圧状態を経由しても PI の凝集構造には明確な履歴として残らないため、加圧により形成される稠密構造に由来する諸物性、例えば高屈折率や低熱膨張率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。我々は光架橋反応を起こすベンゾフェノン構造を有する PI を用いて、高圧下 (～400 MPa) における PI の凝集構造の一部が光照射により固定化されることを報告した [2]。本研究では超高圧 (～8 GPa) 下での光架橋反応による凝集状態の固定化を目的として、ベンゾフェノン構造を有する PI の光化学反応による紫外・可視 (UV/vis) 光吸収と IR スペクトルの変化を観測し解析した。

【実験】酸二無水物として 3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (BTDA)、ジアミンとして 3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン (DMDHM) を用い、ベンゾフェノン構造を有する PI 薄膜 (BTDA/DMDHM, Fig. 1) を合成した。光架橋反応 (Fig. 2) には浜松ホトニクス製 UV-LED (L10561) ($\lambda=365$ nm) の紫外光源を用いた。加圧装置としてダイヤモンドアンビルセル (DAC) (Fig. 3)、圧力媒体にシリコンオイルと KBr、試料として一辺約 0.15 mm に切り出した PI 薄膜を用いた。試料室内の圧力は Ruby 片の蛍光シフト値から算出し[4]、8 GPa 下で紫外光 (365 nm) を照射させた試料、大気圧下で紫外光を照射した試料、8 GPa を印加した試料の UV/vis 光吸収・FT-IR 測定を行った。

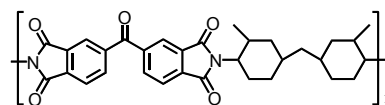


Fig. 1 Structure of Photo-crosslinkable polyimide (PI).

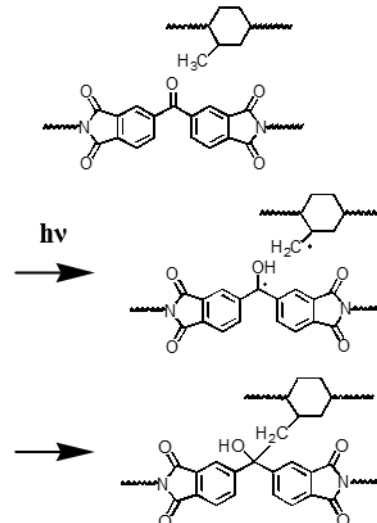


Fig. 2 Photocrosslinking mechanism in benzophenone-containing PI. [3]

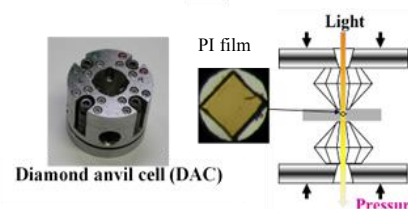


Fig. 3 Schematic illustration of DAC.

Changes in Aggregation Structures of Benzophenone-containing Polyimides Caused by Intermolecular Photo-crosslinking under Very High Pressure

Eisuke FUJIWARA, Hiroshi FUKUDOME, Kimiya MURAKAMI, 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

Keywords : polyimide / very high pressure / aggregation states / photo-crosslinking

Abstract : To maintain a history of the dense aggregation state of a benzophenone-containing polyimide (BP-PIs) which is generated under very high pressure (～8 GPa), intermolecular photo crosslinking reactions was induced at very high pressure (8 GPa) to fixate the main chains. FT-IR and UV/vis absorption spectra were measured for the PI films at ambient pressure before and after UV irradiation to monitor the progress of crosslinking reactions and the changes in aggregation states of BP-PIs. With the progress of cross-linking, the absorbance of C=O stretching vibration of benzophenone was decreased with increasing that of O-H stretching vibration. At the same time, the UV/vis absorption band showed a bathochromic shift which should be related to the enhanced van der Waals interactions caused by reduced interchain distances. In particular, the UV/vis spectrum of a PI film irradiated by UV at 8 GPa showed a significant bathochromic shift even after releasing the pressure. This fact clearly indicates that the aggregation structures generated under very high pressure could be partly fixed by photo crosslinking, and it could be possible to maintain the characteristic properties of PIs associated with the highly dense molecular packing such as high refractive indices and reduced volumetric thermal expansion.

【結果・考察】DAC 試料室に充填した BTDA/DMDHM の紫外光照射前後の FT-IR スペクトルを Fig. 4 に示す。照射によりベンゾフェノン構造の C=O 伸縮振動に由来するピーク (1670 cm^{-1} 付近) の強度が減少し、一方 O-H 基の伸縮振動に由来する幅広なピーク (3400 cm^{-1} 付近) 強度が増大した。これらの変化は BTDA/DMDHM の分子間光架橋反応によるベンゾフェノン骨格の構造変化および O-H 基の生成に起因する [5]。

次に、超高压印加と紫外光照射による BTDA/DMDHM の構造変化と凝集状態変化を反映する履歴効果を光吸収スペクトルから検討した。ここで、波長シフトは光吸収帯の吸光度 1.0 の波長から算出した。BTDA/DMDHM に超高压を印加した場合、約 40 nm の長波長シフトが観測された (Fig. 5)。これは圧力印加に伴い PI の分子鎖間距離が減少し、鎖間の π - π 相互作用が増大したことで遷移エネルギーが低下したためと考えられる。しかし超高压下での稠密な凝集状態が常圧下ではほとんど維持されないため、除圧後は約 10 nm の長波長シフトが履歴として残るのみである (Fig. 6)。次いで、常圧下で紫外光を 30 分間照射した BTDA/DMDHM の光吸収スペクトルを Fig. 7 に示す。波長 400 nm 付近の吸収端変化は光架橋により新たに生成した構造に由来する吸収と考えられ、光架橋反応の進行は光吸収の増大として明確な履歴が残る。

一方、超高压下 (8 GPa) で紫外光を 30 分間照射した後、除圧した BTDA/DMDHM の光吸収スペクトルには、約 70 nm の長波長シフトが大きな履歴として観測された (Fig. 8)。Fig. 7 との比較から、これは光架橋構造の形成のみに由来するスペクトル変化ではなく、Fig. 5 とのスペクトル変化の類似性から光架橋により超高压下での稠密な凝集構造が固定化され、その一部が常圧下でも保持されたことを反映したためと考えられる。

上記の結果より、超高压 (8 GPa) のみを印加した場合、または常圧下で紫外光照射のみをした場合の光吸収スペクトル変化に比べ、超高压下で紫外光照射した場合には光吸収スペクトルに明確で大きな履歴が発現することが明らかとなった。これは光架橋反応により超高压下で形成された凝集構造が固定化されたことを示唆しており、稠密構造に由来する諸物性が常圧下でも保持しうる可能性を示している。

[1] K. Takizawa, J. Wakita, S. Azami, S. Ando, *Macromolecules*, **44**, 349 (2011). *ibid.* **45**, 4764 (2012). *ibid.* **47**, 3951 (2014). [2] K. Murakami, S. Ando, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **24**, 277 (2011). [3] A. A. Lin, V. R. Satri, G. Tesoro, A. Reiser, *Macromolecules*, **21**, 1165 (1988). [4] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, *J. Appl. Phys.*, **44**, 5377 (1973). [5] H. Higuchi, T. Yamashita, K. Horie, I. Mita, *Chem. Mater.*, **3**, 188 (1991).

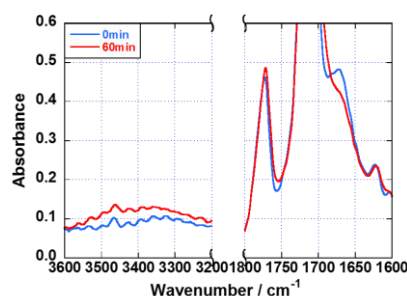


Fig. 4 IR absorption spectra of PI film before and after photo-irradiation.

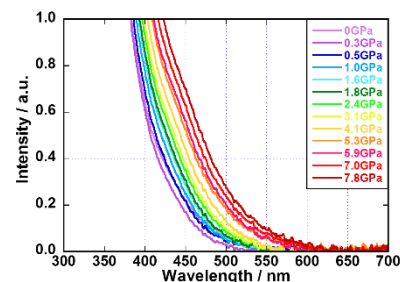


Fig. 5 Variations in UV/vis spectra of PI by applying pressure.

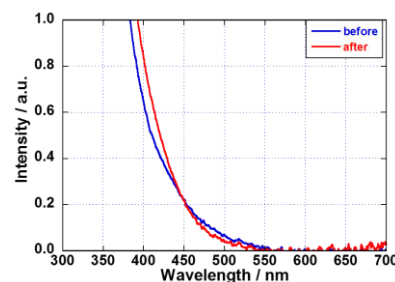


Fig. 6 Hysteresis in UV/vis spectra by applying pressure (8 GPa).

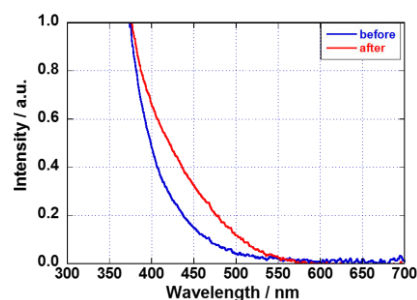


Fig. 7 Hysteresis in UV/vis spectra by photo irradiation for 30 min.

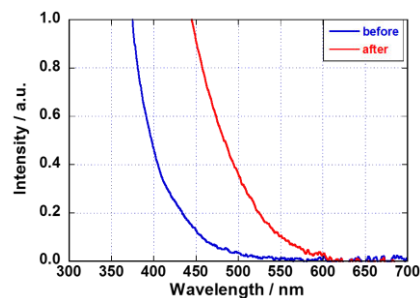


Fig. 8 Hysteresis in UV/vis spectra by photo irradiation for 30 min under very high pressure (8 GPa).