

アミド結合を主鎖に有するポリイミドの 超高压下における凝集構造と水素結合強度の相関

東工大物質理工 ○藤原瑛右・福留浩志・石毛亮平・安藤慎治

【緒言】ポリイミド (PI) の熱・光・電気物性は、化学構造のみならず凝集構造 (分子鎖充填の疎密) とも密接に関係している。PI の凝集構造を制御する手段として“超高压印加”が有効であり、加圧に伴い凝集構造は稠密化する [1]。しかし、超高压印加後に除圧すると PI の凝集構造には明確な履歴が残らないため、稠密な凝集構造により発現する諸物性を大気圧下でも保持させるためには、高压状態で形成された構造を固定化する方法が必要になる。これまで水素結合ネットワークを分子間で形成する系において、圧力印加に伴うネットワーク構造変化による不可逆的な構造転移が報告されている [2]。本研究では、水素結合性アミド結合を主鎖骨格に含む PI の超高压下における FT-IR 測定に基づき、凝集構造と水素結合強度の相関を解明して、凝集構造制御に向けた知見を獲得することを目的とした。

【実験】試料として水素結合性アミド結合を含む全芳香族 PI (sBPDA/DABA, Fig. 1) の高結晶性粉末および薄膜 (厚さ 1~2 μm) を用いた。高結晶性 PI 粉末は溶液加熱イミド化法により調製した [3]。薄膜試料は前駆体であるポリアミド酸溶液を Si 基板上にスピコートし、その後 N_2 雰囲気下で熱イミド化することで得た。加圧装置としてダイヤモンドアンビルセル (DAC) (Fig. 2)、圧力媒体として KBr 粉末を用いた。試料室として直径 200 μm の穴を開けたステンレス製のガスケットを用いた。印加圧力は、試料室内に Ruby 片を封入し、その蛍光の圧力印加に伴うピークシフト値 ($\Delta\lambda$) と圧力 (P) の関係式 $P=2.74 \Delta\lambda$ を用いて計測した [4]。大気圧から約 5 GPa までの超高压下における FT-IR 測定は日本分光製 顕微 IR 装置 IRT-3000 を用いて行った。

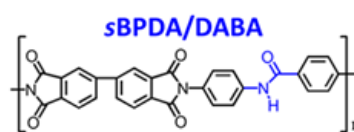


Fig. 1 Structure of polyimide (PI).

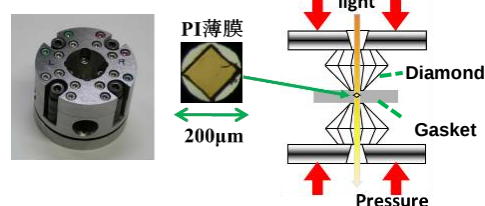


Fig. 2 Outer appearance of DAC, optical microscope image a PI film in DAC, and schematic presentation of a cross-section of DAC. Light can be extended to X-ray, UV, visible, near-IR and mid-IR radiations.

【結果と考察】sBPDA/DABA の高結晶性粉末の超高压印加に伴う FT-IR スペクトルの変化を Fig. 3 に示す。イミド環の C=O 対称伸縮振動 (1775 cm^{-1} 付近) は、圧力増加に伴い高波数シフトした (Fig. 3a)。これは加圧による凝集構造の稠密化に伴い化学結合が短縮することで結合定数 (k) が増大したためと考えられる。一方、水素結合性のアミド結合 N-H 伸縮振動ピーク (Fig. 3b) は、圧力増加に伴い低波

Correlation between Aggregation State and Hydrogen-Bonding Strength of Polyimide Containing Amide Linkages in Main Chain under Very High Pressure

Eisuke FUJIWARA, Hiroshi FUKUDOME, Ryohei ISHIGE, Shinji ANDO* (Dept. Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-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 state / hydrogen bonding

Abstract : The relationships between the pressure-induced changes in aggregation structure and the strengths of hydrogen-bonding (H-bond) was examined for a polyimide (PI) containing amide linkage, on the basis of infrared absorption spectra of a film (PI-film) and semi-crystalline powder (PI-cryst) at very high pressures up to 5 GPa. The bathochromic shifts observed for N-H stretching vibration of amide group at elevated pressures is related to an enhancement of the strength of H-bond. By applying pressures, the N-H stretching bands of PI-cryst were shifted to shorter wavenumbers, while that of the PI film was not apparently shifted. The experimental results indicate that the H-bonds in a PI containing amide linkage was significantly strengthened by applying pressure, and stronger H-bonds are formed in PI-cryst than in PI-film under very high pressure.

数シフトした。これは、水素結合強度の増大により説明できる。一般に加圧に伴い $\text{H}\cdots\text{O}$ 間距離が減少して水素結合強度が増大することで、 N-H 結合は伸長すると考えられている [5]。そのため、水素結合強化による共有結合長の増加が圧縮による結合長の減少を上回り、結合定数 (k) が低下したため、吸収帯が低波数シフトしたと考察できる。

次に、sBPDA/DABA 薄膜の超高压印加に伴う FT-IR スペクトルの変化を Fig. 4 に示す。イミド環の C=O 対称伸縮振動は、圧力増加に伴い高波数シフトした (Fig. 4a)。これは、高結晶性 PI 粉末の場合と同様、圧縮に伴う結合の短縮により結合定数 (k) が増大したためと考えられる。一方、アミド結合の水素結合性 N-H の伸縮振動のピーク波数は、圧力が増加してもほぼ一定であった (Fig. 4b)。これは水素結合強化による結合長の増加と圧縮による結合長の減少の2つの効果が相殺され、結合定数 (k) が大きく変化しなかったためと考えられる。

2 種類の PI 試料のイミド環の C=O 対称伸縮振動およびアミド結合の水素結合性 N-H 伸縮振動のピーク位置の圧力依存性を Fig. 5 に示す。高結晶性 PI 粉末の C=O 対称伸縮振動ピークは、PI 薄膜のそれに比べて大きく高波数シフトした。このことから、高結晶性 PI 粉末は PI 薄膜に比べて圧縮による結合長の減少幅が大きく、高压印加により稠密な凝集構造を形成したと考えられる。また、高結晶性 PI 粉末の N-H 伸縮振動では、ピークの低波数シフトが観測されたが、PI 薄膜では明確なピークシフトは観測されなかった。したがって、固体状態で形成される水素結合が強固であるほど N-H 結合の伸長の程度は大きく、圧縮による結合長の短縮効果を上回ると考えられることから、高結晶性 PI 粉末は高压下において PI 薄膜に比べて強固な水素結合を形成していると示唆される。

以上の結果より、主鎖骨格に水素結合性アミド結合を含む全芳香族 PI である sBPDA/DABA は、超高压印加により稠密な凝集構造を形成し、それに伴い水素結合強度が増大することが示唆された。また、高結晶性 PI 粉末は PI 薄膜に比べ、より稠密な凝集構造と強固な水素結合を形成することが示唆された。

[1] K. Takizawa, J. Wakita, S. Azami, S. Ando, *Macromolecules*, **44**, 49 (2011). *ibid.* **45**, 4764 (2012), **47**, 3951 (2014). [2] S. Li, Q. Li, K. Wang, M. Zhou, X. Huang, J. Liu, K. Yang, B. Liu, T. Cui, G. Zou, B. Zou, *J. Phys. Chem C*, **117**, 152 (2013). [3] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, *J. Appl. Phys.*, **44**, 5377 (1973). [4] 永田康久, 大西祐輝, 梶山千里, *高分子論文集*, **53**(1), 63 (1996). [5] P. Colomban, G. Sagon, M. Lesage, J. M. H. Ramirez, *Vib. Spectrosc.*, **37**, 83 (2005).

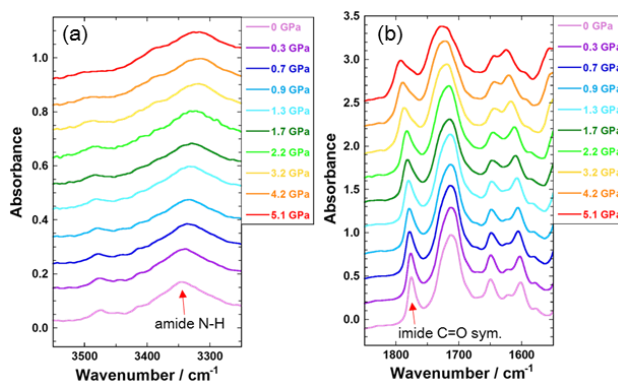


Fig. 3 Pressure-dependence of IR spectra for the semi-crystalline powder of PI in the range of (a) 3250-3550 cm^{-1} and (b) 1850-1550 cm^{-1} .

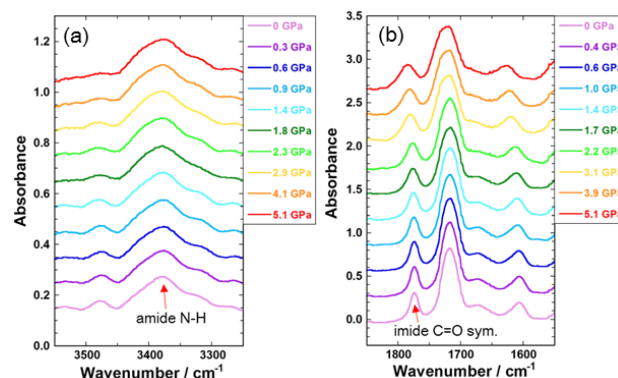


Fig. 4 Pressure-dependence of IR spectra for the PI film in the range of (a) 3250-3550 cm^{-1} and (b) 1850-1550 cm^{-1} .

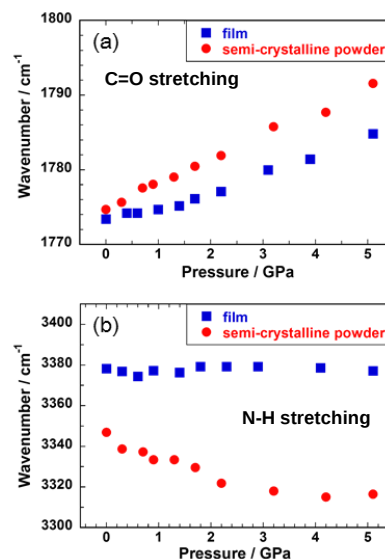


Fig. 5 (a) Peak shifts of C=O symmetric stretching of imide group and (b) that of N-H stretching vibration bands of amide group by applying high pressure.