

アミド結合・エステル結合を主鎖に有する結晶性ポリイミドの 超高压印加による圧縮挙動の解析

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) の光・熱・電気物性は、凝集状態 (分子鎖充填の疎密) と密接に関係する。PI の凝集状態を変化させる外部摂動として“静水压”が有効である。これまで当研究室では、圧力印加に伴う PI の凝集状態変化と光学特性の相関を解析し、PI の物性を設計する上で凝集状態の制御が重要であることを示した [1]。さらに高分子鎖の凝集状態は、分子鎖間相互作用の影響を強く受ける。しかし圧力印加による分子間相互作用の変化とそれに伴う凝集状態変化については、詳細な構造解析に基づく体系的な議論が十分になされていない。本研究では、水素結合を形成する PI の凝集状態および水素結合構造の解明を目的として、主鎖にアミド結合を有する水素結合性 PI とその構造類縁体である主鎖にエステル結合を有する非水素結合性 PI の高結晶性粉末試料に対し、超高压下における広角 X 線回折(WAXD)・赤外吸収(IR)スペクトル測定を行い、得られた結果に基づいて圧縮挙動を比較・検討した。

【実験】超高压下における WAXD・IR スペクトル測定には、アミド結合およびエステル結合を有するジアミンから合成される全芳香族 PI (PMDA/DABA, PMDA/APAB, Fig. 1) の高結晶性粉末試料を用いた。高結晶性 PI 粉末は溶液熱イミド化法により調製した [2]。加圧装置としてダイヤモンドアンビルセル (DAC) (Fig. 2) を用いて、試料に大気圧～4 GPa までの圧力を印加し各々の測定を行った。圧力媒体として WAXD 測定には混合シリコンオイル、FT-IR 測定には KBr を用いた。試料室内部の圧力は、試料室内にルビー片を封入し、532 nm 励起によるルビー蛍光の圧力依存性 (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 [3]。超高压下における WAXD 測定は高エネルギー加速器研究機構・放射光科学研究施設 (Photon Factory) BL-10C で実施し (課題番号: 2014G708), FT-IR 測定は日本分光製 顕微 IR 装置 IRT-3000 を用いて行った。

【結果と考察】PMDA/DABA の超高压下における WAXD 強度プロファイルを示す (Fig. 3)。両者 PI は直方晶であることから分子鎖軸方向の繰り返し長 (c 軸長) に対応する回折ピーク構造を反映する(001)回折ピークおよび分子鎖間 (a, b 軸方向) の周期長を反映する($hk0$)回折ピークから各圧力下における格子定数を評価し、歪み $\varepsilon = \Delta d / d_0$ (d_0 : 0 GPa での格子定数, Δd : 圧力印加による格子定数の変化量) の加圧による変化から a, b, c 軸方向への圧縮挙動について考察した。また PMDA/DABA の超高压下における FT-IR スペクトルを示す (Fig. 3b)。イミド環の C-N 伸縮振動 (1370 cm^{-1} 付近) およ

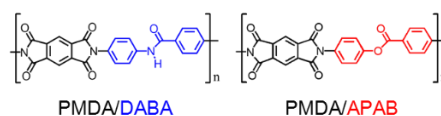


Fig. 1 Molecular Structures of polyimides.

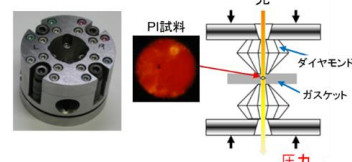


Fig. 2 Photo-image of DAC, optical microscope image of PI semi-crystalline powder in DAC, and schematic drawing of a cross-section of DAC.

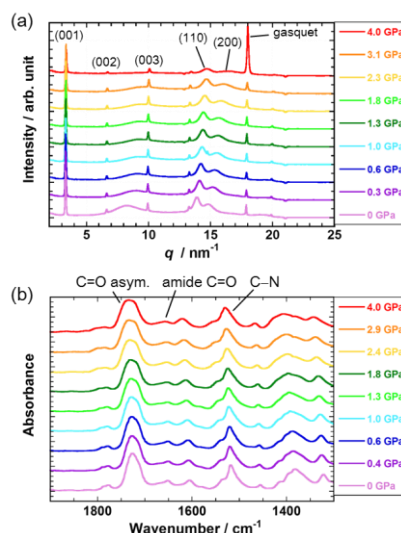


Fig. 3 Pressure-dependence of (a) WAXD profiles and (b) IR spectra for the semi-crystalline powder of PMDA/DABA.

Analysis of Compression Behaviors of Semi-Crystalline Polyimides Containing Amide or Ester Linkages in the 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

び C=O 逆対称伸縮振動 (1720 cm^{-1} 付近) のピーク位置は, 加圧とともに高波数側へシフトした. これは加圧による凝集状態の稠密化に伴って結合長が短縮し, 結合定数 (k) が増大したためと解釈できる. この IR ピークの波数変化から, 両者 PI の圧縮に伴う分子構造・凝集状態変化について考察した.

PMDA/DABA および PMDA/APAB の繰り返し単位長 c は, 4 GPa までの加圧によりそれぞれ 1.4 %, 0.8 % 減少した (Fig. 4a). また C-N 伸縮振動ピークは, 加圧により高波数シフトした (Fig. 4b). これらの事実から, 両者 PI の c 軸方向の圧縮が分子鎖の結合長短縮に起因することが明らかとなった.

a, b 軸方向の格子定数は, 高压域 ($<1.5\text{ GPa}$) に比べて低压域 ($>1.5\text{ GPa}$) で大きく減少した (Fig. 5a). また C=O 逆対称伸縮振動ピークは, 低压域に比べて高压域でより大きく高波数シフトした (Fig. 5b). これらの結果から, 両者 PI における圧縮機構が低压域と高压域では異なると考えた. 低压域では分子間の自由体積減少に起因する大きな圧縮が生じるため, 結合長の歪みが緩和されることで C=O 結合長の短縮が抑制されたと考えられる. 一方, 高压域では圧縮が容易な自由体積がすでに残されていないため, 印加された圧力が結合長の歪みに直接的に作用し C=O 結合が顕著に短縮されたことにより大きな IR ピークシフトが観測されたと考えられる.

最後に, 加圧による PMDA/DABA の水素結合構造 ($\text{N-H}\cdots\text{O}=\text{C}$) の変化について考察する. アミド結合の N-H 伸縮振動ピークは他の振動ピークとは異なり, 加圧により低波数シフトした (Fig. 6). これは水素結合を形成する H 原子と O 原子が加圧により接近し, 水素結合強度が増大したためと考えられる [4]. すなわち N-H 結合は水素結合増大により伸長し, この共有結合長の増大効果が圧縮による結合長の短縮効果を上回ったため結合定数 (k) が減少したと考えた.

以上の結果より, 主鎖にアミド結合・エステル結合を有する PI は, 加圧により分子鎖間方向とともに, 分子鎖軸方向にも結合長の短縮をとまって圧縮することを明らかにした. また両者 PI は 1.5 GPa を境に分子鎖間 (a, b 軸) 方向の圧縮挙動が異なることを見出し, 系内の自由体積が圧縮挙動に大きな影響を与える因子であることを示した. さらに水素結合性 PI のアミド結合の N-H 伸縮振動帯の加圧に伴うピーク波数変化は, 圧力下における水素結合強度の増大とそれともなう結合長変化により合理的に説明できることを示した.

【参考文献】 [1] S. Ando, *et. al*, *Macromolecules*, **44**, 49 (2011). *ibid.* **45**, 4764 (2012), **47**, 3951 (2014). [2] Y. Nagata, *et. al*, *Polym. J.*, **28**, 6557 (1996). [3] G. J. Piermarini, *et. al*, *J. Appl. Phys.*, **44**, 5377 (1973). [4] P. Colomban, *et. al*, *Vib. Spectrosc.*, **37**, 83 (2005).

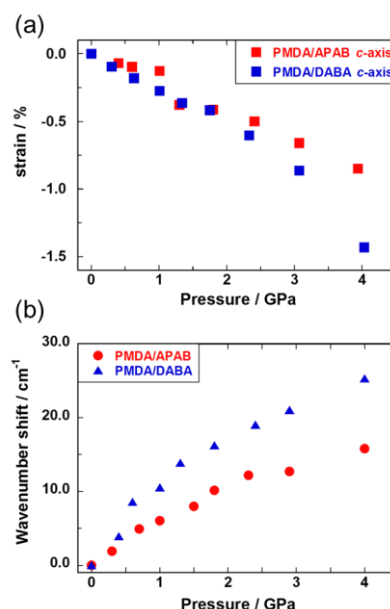


Fig. 4 (a) Pressure dependence the strain (ε) along c -axis and (b) peak shifts of C-N stretching band of imide group of PMDA/APAB and PMDA/DABA.

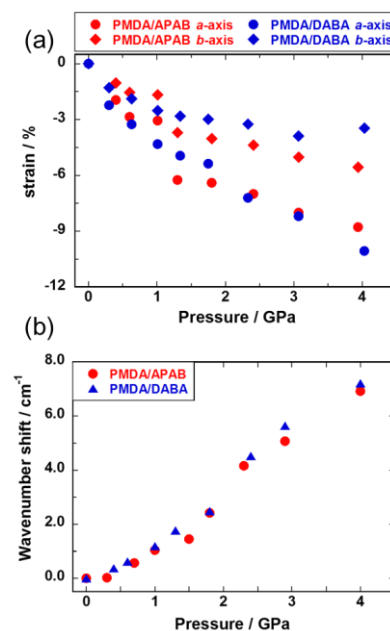


Fig. 5 (a) Variations in the strain (ε) of a and b and (b) peak shifts of C=O asymmetric stretching of imide group of PMDA/APAB and PMDA/DABA by applying pressure.

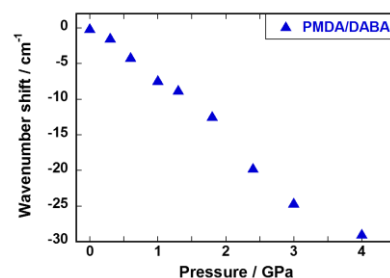


Fig. 6 Shift of the peak position for N-H stretching band of amide linkage of PMDA/DABA induced by pressure.