

高分子のためのキャラクタリゼーション：物理特性・化学特性の評価

(東工大・物質応化) 安藤 慎治・石毛 亮平

Tel : 03-5734-2137, e-mail: ando.s.aa@m.titech.ac.jp

われわれは、ポリイミド (PI) を中心とした芳香族ポリマーに ① 光機能性, ② 熱機能性, ③ 電子機能性を付与する「高機能性エンブラ創製」に向けた研究開発を行っている. その過程では**高分子の精密な構造・物性計測が鍵**となるが, 既存の高分子分光の手法では, 十分な構造・物性情報が得られないことも多い. そこで, 研究上の必要に応じて, 高分子分光の新たな手法を開発してきた. 本論では, 光・熱・電子用途の機能性 PI に焦点を絞り, これまでに開発・応用してきた**高分子の物理・化学特性の解析手法**について概説する.

I. 遠赤外吸収スペクトルと DFT 計算によるポリイミドのコンホメーション解析 [1,2]

遠赤外吸収分光法 (Far-IR) は, 低結晶性や非晶質の試料でも測定が容易であるが, 中赤外の指紋領域よりさらに低波数域であるため, スペクトルの帰属・解析は一般に複雑である. そこで, 赤外吸収スペクトルが高い精度で予測可能な密度汎関数法 (DFT) を用い, PI のモデル化合物の Far-IR スペクトルと主鎖の二面角及び分子間相互作用の相関を得ることで, 非晶性高分子である PI 薄膜のコンホメーション解析が可能となることを示した.

II. 超高圧下 (～8 万気圧) における広角 X 線回折・光吸収／蛍光スペクトル [3-8]

高分子の固体物性は, 分子鎖の化学構造・高次構造のみならず分子間の凝集状態とも密接な関係がある. その凝集状態を変化させる外部摂動として静水圧が有効であり, ダイアモンドアンビルセル (DAC) を用いて PI に超高圧 (～8 GPa) を印加し, 光吸収, 蛍光・燐光, 広角 X 線回折, 顕微赤外／Raman 分光を行って, その凝集状態変化と分光特性の相関を解明してきた. 低圧域 (<2 GPa) ではおもに分子間の自由体積の圧縮を伴う大きな圧縮が生じ, 一方, 高圧域 (>2 GPa) ではおもに構造変化 (結合長・結合角の短縮など) を伴う圧縮が生じる. 最近, 新たに見出した圧力誘起の蛍光・燐光増強現象についても紹介する.

III. 近赤外域光干渉スペクトル解析によるポリイミド薄膜の体積膨張率測定 [2, 9, 10]

従来, 高分子の分子構造と面内方向熱膨張係数 ($CTE_{//}$) との関係は多くの報告があるが, 面外方向熱膨張係数 ($CTE_{\perp}$) に関する報告は少なく, 分子構造との系統的な関係は解明されていない. われわれは PI 薄膜の熱機械分析 (TMA) から $CTE_{//}$ を, また温度可変近赤外スペクトル測定から $CTE_{\perp}$ と面内熱光学係数 (dn_f/dT) を測定して, 体積膨張係数 (CVE) を算出する方法を新たに開拓し, 低 CVE 物質を設計しつつ, 分子構造との関係を議論している.

IV. 偏光多角入射分解赤外分光法 (p-MAIRS) による高分子薄膜の 3 次元配向評価 [11,12]

高分子薄膜中における分子鎖の三次元的な配向状態を評価する分析法として, 偏光赤外 (IR) 法, ATR-IR 法, 反射吸収 (RAS)-IR 法が知られているが, われわれは膜厚 50～250 nm の高分子薄膜の三次元的な配向状態を簡易かつ定量的に評価する手法として, 温度可変の偏光多角入射分解フーリエ変換赤外分光法 (pMAIRS) を開発し, 高分子主鎖の三次元的な配向状態の *in situ* 精密評価を行っている. 本法は従来法に比べ極めて簡便かつ正確である.

[文 献] [1] T. Okada et al., *Polymer*, **86**, 83 (2016). [2] S. Ando, et al. *Polymers*, **10**, 761 (2018). [3] K. Takizawa et al, *Macromolecules*, **43**, 2115 (2010). [4] *ibid.* **43**, 3594 (2010). [5] *ibid.* **44**, 349 (2011). [6] *ibid.* **45**, 4764 (2012). [7] *ibid.* **47**, 3951 (2014). [8] E. Fujiwara, et al. *J. Phys. Chem. B*, **122**, 8985 (2018). [9] S. Ando, et al. *Macromol. Chem. Phys.*, 1700354 (2017). [10] T. Okada, *Polymer*, **146**, 386 (2018). [11] R. Ishige, et al. *Macromol. Chem. Phys.*, 1700370 (2017). [12] K. Tanaka, et al. *Macromolecules*, **52**, 5054 (2019).