

【概要】われわれは、電子・光・航空宇宙産業で用いられる高耐熱性の全芳香族ポリマー薄膜（主として、芳香族ポリイミド：PI）を「極端条件下」、すなわち超高压および低～高温条件において様々な手法でその場（in situ）観測し、秩序構造・凝集状態・局所運動において生ずる圧力変化・温度変化を定量的に評価して、分子間相互作用がこれら高性能高分子の圧縮・膨張過程や光物理過程に与える影響を解明してきた。具体的には、高压光学セル（～4,000 気圧）やダイヤモンド・アンビル・セル（DAC, ～80,000 気圧）による超高压印加と、（顕微）加熱ステージによる温度変化（室温～350℃）により PI 分子鎖の繰り返し単位と分子鎖間距離に生ずる構造変化を、広角 X 線回折や独自開発の熱膨張測定系で観測し（図 1）、それらを同条件で観測した光吸収／励起／発光スペクトル、発光寿命、（近、中、遠）赤外スペクトル、屈折率／複屈折などと比較・対照して考察し、その知見を基に新しい光・電子・熱機能性を有する新規 PI 材料の分子設計指針の獲得を目指す研究を行ってきた。

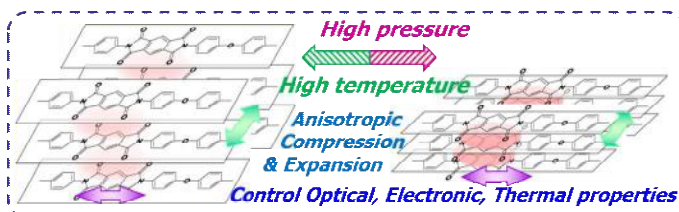


Fig. 1. Deformation of PI ordered structure by application of ultra-high pressure and temperature.

1. 高压印加によるポリイミドの異方的構造・物性変化の観測.

耐熱性高分子の中でも過酷な使用環境に耐える全芳香族ポリイミド（PI）の分子鎖は、電子受容体として働く「酸無水物部」と電子供与体として働く「ジアミン部」が交互に繰り返すドナー・アクセプター構造を有し、固体状態における「電荷移動(CT)相互作用」の存在が知られている。この CT 相互作用は分子間にも作用するため、PI の物性が分子鎖の凝集状態に依って変化するためと考えられてきた。従って、分子鎖の秩序構造・凝集状態・局所運動と分子間相互作用の関係を解明することが、PI の光・電子・熱物性の理解および高性能化の鍵となる。

PI の凝集状態を意図的に変化させる外部摂動として「静水圧印加」が有効との着想を得て、高压ハンドポンプと光学セル[1]、次いで地球惑星科学の分野で超高压印加の方法として発展してきたダイヤモンドアンビルセル（図 2）を用い、PMDA-ODA PI 薄膜の超高压（8 GPa≒8 万気圧）印加による光吸収／蛍光スペクトルの変化を観測した（図 3）[2]。その結果、光吸収帯が不確定であった可視短波長域（380～450 nm）に明確な吸収帯が出現し、分子間 CT 蛍光の励起波長帯と一致することを明らかにした。これは芳香族高分子の分子間 CT 吸収帯を高压印加によりで判別した初めての例である。また高压印加により PI の蛍光スペクトルが顕著に減衰する現象を観測し[3]、これを分子間エネルギー移動に帰属した。興味深いことに、PI の分子構造にほぼ依らず、1～2 GPa を境に高压印加による物性変化が変曲点を示すが、これは普遍的に見られる現象である。

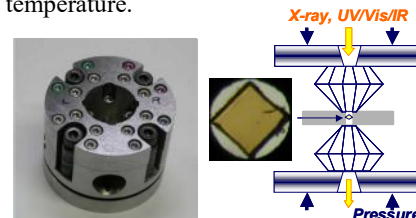


Fig. 2. Photo and schematic view of DAC.

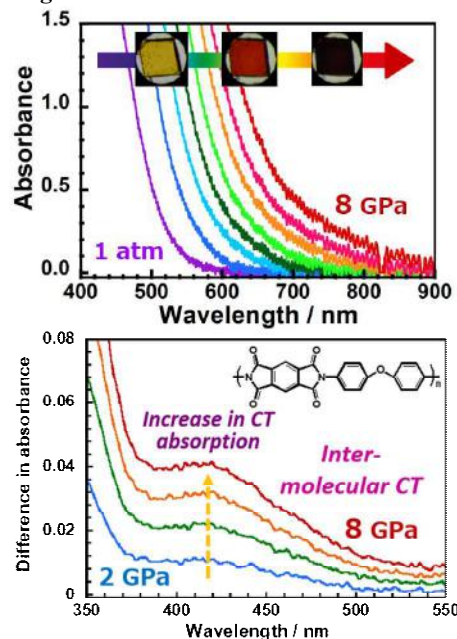


Fig. 3. Pressure-induced changes in optical absorbance of PMDA-ODA PI caused by pressure with their difference spectra.

Analysis and functionalization of anisotropic changes in structure and properties of heat-resistant polymers under high pressure and temperature

Shinji ANDO (¹Dept. Chem. Sci. Eng., Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan) Tel: 03-5734-2137, Fax: 03-5734-2889, E-mail: ando.s.aa@m.titech.ac.jp

次いで、DAC 法をシンクロトロン放射光による広角 X 線回折法や各種の顕微分光法と組み合わせることで、超高压下(1~10 GPa)での高分子薄膜の X 線回折法や顕微分光法を開発し[4]、これを PI 薄膜に適用して超高压下での結晶構造変化や光学物性変化を観測してきた。また、各種 PI の結晶性粉末を調製し、高压下での広角 X 線回折測定により、各結晶軸方向の線形圧縮率を計測したところ (図 4)、PMDA-ODA PI において分子鎖間(*a*-、*b*-軸)での極めて大きな異方性が観測され、かつ分子鎖方向では(圧縮ではなく)膨張が観測された[5]。これは結晶内の分子鎖の収容形式に関係しており、熱膨張率の異方性とも強い相関がある。PI に内在する CT 相互作用の意図的な抑制を意図して開発された「無色透明半芳香族 PI」においても、同様の傾向が観測されたが、低結晶性のため秩序/凝集構造との相関は明らかでなかった。そこで、高压下での顕微 FT-IR 測定により、PI 分子鎖方向(C-N 伸縮振動)と分子鎖間方向(C=O 非対称伸縮振動)の吸収ピークの圧力依存性を比較した。前者の波数は 2 GPa で、後者の波数は 1 GPa で明確な変曲点を示した (図 5)。これは、低圧域(<1 GPa)ではまず圧縮されやすい分子鎖間の自由体積が低減し、次いで 2 GPa まではおもに側鎖方向に圧縮応力がかかり、それを超えると分子鎖方向にも強い圧縮応力がかかって、PI 分子鎖の結合長や結合角に顕著な構造変化が生ずることを示唆している (図 6) [6]

次に高压下での分光測定を蛍光発光スペクトルに拡張した。「高蛍光性 PI」の青色蛍光ピーク強度は高压印加により顕著に減衰し、この解析から励起状態での光物理過程、特に分子間エネルギー移動に関する情報を得ることができる (図 7)。一方、PI 主鎖への重ハロゲン(臭素・ヨウ素)導入により、分子内の項間交差が強化された「室温燐光性 PI」においては、1 GPa までの加圧により燐光強度が顕著に増大する。これは三重項の励起子エネルギーの散逸原因である分子の局所的な振動運動が、高压印加により抑止されることで生じた「圧力誘起発光増強」現象である[7]。

われわれは電子機器の微小光学素子に使用可能な高屈折率・低複屈折(高 n ・低 Δn)の PI ($n > 1.8$)を上田充先生(東工大名誉)と開発してきた。高分子の屈折率は密度とほぼ比例関係にあることから、高压印加による PI の n と Δn の変化には興味を持たれる。そこで、汎用 PI を DAC に封入し異方的なブリルアン散乱を計測したところ、2 GPa の印加により、 n は 0.12 上昇し、 Δn は半減した[8]。この屈折率上昇は 11.3% の密度増加に相当し、X 線測定からの体積圧縮率とも整合性がとれる。但し、他の物性と同様、減圧後は速やかに加圧前の状態に戻るため、高屈折率の固定化は容易でない。

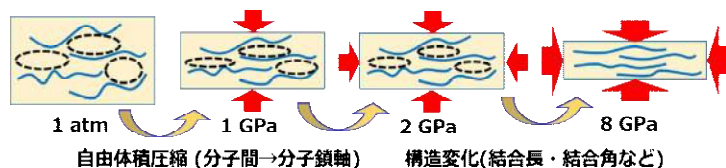


Fig. 6. Schematic image of compression of free volume and change in molecular structure by application of high pressure up to 8 GPa.

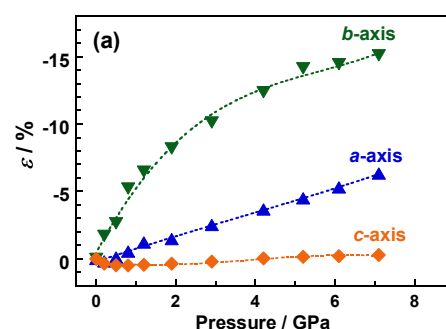


Fig. 4. Pressure-induced changes in the lattice parameters of PMDA-ODA PI.

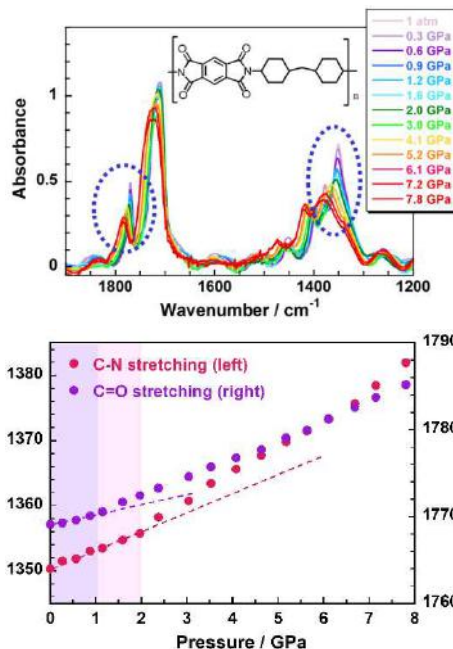


Fig. 5. Pressure-induced changes in FT-IR spectra and peak wavenumbers of PI.

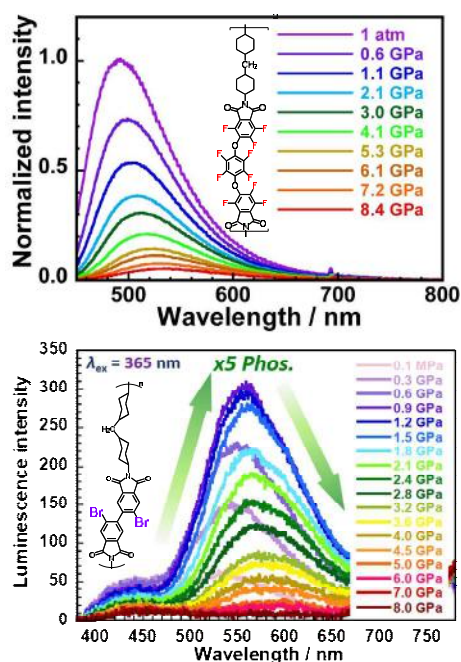


Fig. 7. Pressure-induced changes in the photoluminescence spectra of two PIs.

第2部 高温下によるポリイミドの異方的な構造・物性変化の観測。

多層銅張積層板や柔軟ディスプレイ基板用途のPIには、400℃以上の耐熱性と20 ppm/K以下の低線膨張率(CTE, α)が要求される。PI薄膜のCTEは分子鎖の剛直性と面内配向性に強く依存し、直線性の高いPIは<30 ppm/Kの低CTEを、特にかさ高い側鎖(-CH₃, -CF₃)を有するPIは分子鎖が伸びきり、鎖間の熱膨張が大きい負のCTEを示す。全芳香族PIにおいては、低温/高温下で自由体積変化とともに秩序構造変化が生ずるため、線形熱膨張率における大きな異方性として観測される。そこで、剛直な分子構造を有する13種のPIから高結晶粉末を調製し、

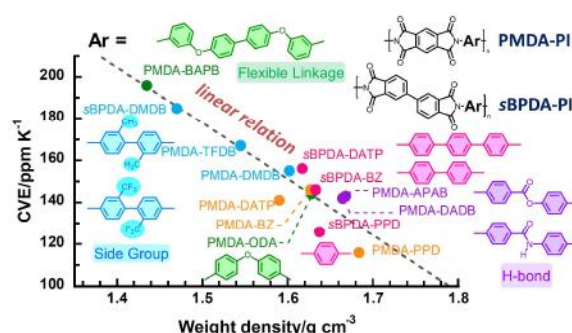


Fig. 7. Coefficients of volumetric thermal expansion vs. weight density of crystal lattices for thirteen PIs.

シンクロトロン放射光施設にて温度可変広角X線回折(室温~350℃)を測定して、各結晶軸方向のCTEと体積膨張率(CVE, β)を評価した[9]。すべてのPIのCVEは、結晶密度と明確な線形関係にあり(図7)、繰り返し単位が直線状かつ単純な構造ほどCVEが小さい。これはGrüneisenの式で説明でき、分子凝集が密で、かつ分子運動の振動モードが少ないほど低CVEであることを示している。一方、TMAと近赤外干渉法を用いて10種のPIの面内・面外CTE($\alpha_{\parallel}$, $\alpha_{\perp}$)を評価したところ、剛直な構造を有するPIは極めて大きなCTEの異方性を示し、屈曲構造を有するPIは等方的なCTEを示した(図8)[10]。ここで、CTEの異方性($\alpha_{\perp} - \alpha_{\parallel}$)が偏光FT-IRや複屈折から評価した分子鎖の配向係数(P_{200})と明確な相関を示したことから、半結晶性または非晶性PIにおいても、その熱膨張挙動は結晶性粉末で観測された挙動にほぼ従うと理解される。これらの知見を基盤として、低CVEを示すPIを探索したところ、*m*-フェニレン結合を有するBPDA-MPDが最も小さなCVE(113.7 ppm/K)を与えることが明らかとなり[11]、この結果は動的機械分析(DMA)による β 緩和挙動($\tan \delta$ の温度依存性)によっても裏付けられた。また、さらに低いCVEを目指して分子間に熱架橋構造を導入したところ、*m*-フェニレン結合との協奏効果により100 ppm/Kを下回る最小のCVE値が得られた[12]。最後に、極端条件での構造・物性観測に基づく機能性PI材料開発の研究コンセプトの概略図を右に示す。

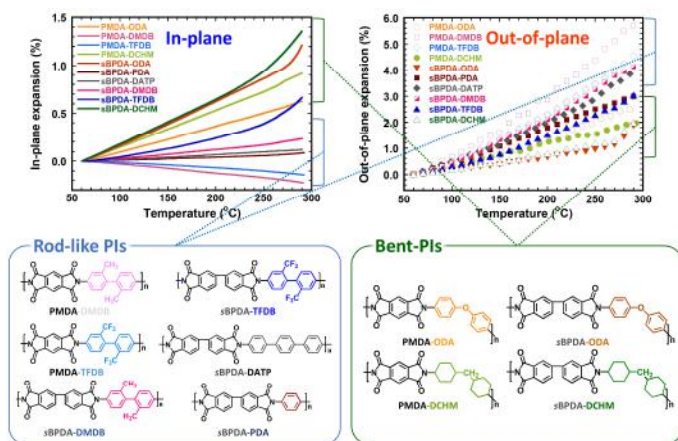
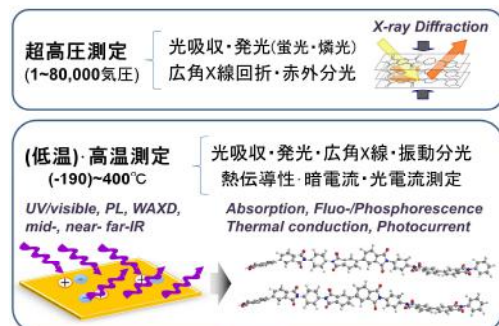
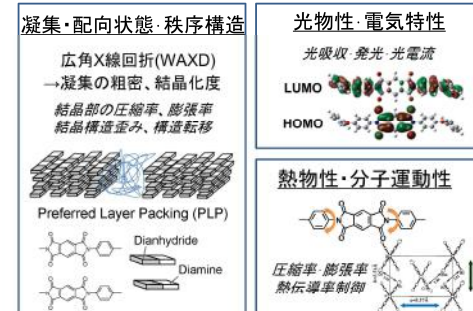


Fig. 8. In-plane and out-of-plane thermal-expansion behaviors of ten PI films measured by TMA and near-IR interferometry.



極端条件下での秩序・凝集構造/物性発現機構の解明



新しい設計原理に基づく光・電子・熱機能性ポリマー開発

謝辞 石毛亮平 准教授と卒業生諸氏に感謝いたします。

文献 [1] J. Wakita et al. *J. Phys. Chem. B*, **113**, 8835-8846 (2009). [2] K. Takizawa, et al. *Macromolecules*, **44**, 349-359 (2011). [3] K. Takizawa, et al. **45**, 4764-4771 (2012). [4] K. Takizawa, et al. **43**, 2115-2117 (2010). [5] K. Takizawa, et al. **47**, 3951-3958 (2014). [6] E. Fujiwara, et al. *J. Phys. Chem. B*, **122**, 8985-8997 (2018). [7] 磯田他, 高分子学会予稿集, **70**, 1G08 (2021). [8] E. Fujiwara, et al. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **31**, 599-606 (2018). [9] R. Ishige et al. *Macromolecules*, **50**, 2112-2123 (2017). [10] S. Ando, et al. *Macromol. Chem. Phys.*, **219**, 1700354 (2018). [11] T. Okada, et al. *Polymer*, **146**, 386-395 (2018). [12] T. Ando, et al. *Polymers*, **10**, 761 (2018).