

業績

高压・高温下における耐熱性高分子の異方的な構造・物性変化の観測と機能開拓

Analysis and Functionalization of Anisotropic Changes in Structure and Properties of Heat-Resistant Polymers under High Pressure and Temperature



あんどうしんじ
安藤慎治

東京工業大学物質理工学院 応用化学系・教授（工学博士）

高温・高压の過酷な使用環境に耐える芳香族ポリイミド (PI) は、電気電子、航空宇宙、情報通信などの分野で広く用いられている。受賞者は、ポリイミドの秩序構造・凝集状態・局所運動を「極端条件」と呼ばれる超高圧や高温下においてさまざまな分析手法でその場観測し、それらの異方的な圧力・温度変化に基づいて新たな光・電子・熱機能性高分子を開発してきた。以下に受賞者の研究業績を要約する。

1. 高压印加によるポリイミドの異方的構造・物性変化の観測と光機能材料開発

受賞者は、PIの凝集状態を意図的に変化させる外部摂動として「静水压印加」が有効との着想を得て、高压ハンドポンプと光学セル、次いでダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用い、PI薄膜の超高圧 (8 GPa $\approx$ 8 万気圧) 印加による光吸収スペクトルの変化を観測したところ、可視短波長域に明確な吸収帯が出現し、分子間電荷移動 (CT) 蛍光の励起波長帯との一致を確認した。これは芳香族高分子の分子間CT吸収帯を高压印加の手法により、判別した初めての例である。次いで、DAC法を広角X線回折法や顕微分光法と組み合わせることで、高压下でのPIの結晶構造変化や光学物性変化を観測した。たとえば、最も汎用的なPIにおいて二つの分子鎖間方向にきわめて大きな線形圧縮率の異方性が観測され、かつ分子鎖方向では（圧縮ではなく）膨張が観測された。これは結晶内の分子鎖の収容形態に関係し、熱膨張率の異方性とも強い相関がある。加えて、高压下での顕微FT-IR測定により、PI分子鎖方向と分子鎖間方向に遷移モーメントをもつ吸収波数の圧力依存性を比較したところ、前者は2 GPa、後者は1 GPaに明確な変曲点を示した。これは低压域 (<1 GPa) において圧縮されやすい分子鎖間の自由体積がまず低減し、次いで2 GPaまでは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構造変化が生ずることを示唆している。また、高压下での蛍光発光スペクトル測定により、「高蛍光性PI」の青色蛍光ピーク強度が高压印加により顕著に減衰し、一方、主鎖への臭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までの加圧で燐光強度が顕著に増

大した。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」現象であり、高分子での観測はきわめて珍しい。

2. 高温下によるポリイミドの異方的な構造・物性変化の観測と熱機能材料開発

多層銅張積層板や柔軟ディスプレイ基板用のPIには、400℃以上の耐熱性と20 ppm/K以下の低線膨張率(低CTE)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の低いCTE、とくにかさ高い側鎖を有する剛直なPIは鎖間の熱膨張が大きい負のCTEを示す。剛直な分子構造を有する13種のPIを用いて高結晶粉末を調製し、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)を評価した。すべてのPIのCVEは、結晶密度と明確な線形関係にあり、繰り返し単位が直線状かつ単純な構造ほどCVEが小さい。一方、熱機械分析(TMA)と近赤外干渉法を用いて10種のPIの面内・面外CTEを評価したところ、剛直な構造を有するPIはきわめて大きな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。ここで、CTEの異方性が分子鎖の配向係数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を与えることが明らかとなり、この結果は動的機械分析(DMA)による β 緩和挙動によっても裏付けられた。また、さらに低いCVEを目指して熱架橋構造を分子間に導入したところ、*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。

以上のように受賞者のポリイミドの構造-物性相関の解明と応用に関する研究は、高分子科学に基礎をおき、技術、産業に寄与する独創的かつすぐれた研究成果である。これら一連の成果は国内外で高く評価されており、高分子学会三菱ケミカル賞に値するものと認められた。