

(東工大・物質理工) ○石毛亮平, 原 昇平, 安藤慎治

【緒言】最近, われわれは含フッ素全芳香族ポリイミド(PI)である *s*BPDA-TFDB (Fig. 1) の薄膜をその前駆体であるポリアミド酸(PAA)から熱イミド化により調製する際に, 所定の熱処理温度に達するまでの昇温速度を調整し, 高速昇温時 ($> 100\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) には高結晶性 PI 膜が, 低速昇温時 ($< 10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) には非晶質 PI 膜が得られることを見出した. 本研究においては, これら同一の化学構造をもちながら秩序性の異なる PI 膜について, 遠赤外スペクトルを利用した *s*BPDA 部の二面角の解析に基づき分子鎖形態を評価し, 巨視的な機械特性である耐摩耗性との相関について検討した.

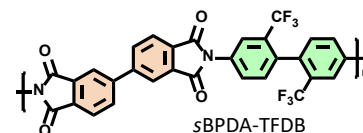


Fig. 1 Chemical structure of *s*BPDA-TFDB

【実験】等モルの 4,4'-bipthalic anhydride と 2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine を *N*-メチルピロリドン中, 室温にて 1 日攪拌し, *s*BPDA-TFDB の前駆体である PAA の溶液を調製した. PAA 溶液をシリコン基板上にスピコート法にて展開した後, $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 1 時間乾燥することで PAA 膜を得た. この PAA 膜を平均昇温速度 $3\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ にて $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで加熱して得られた試料を Slow-PI, PAA 膜を $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ に設定したホットプレート上へ移し急速加熱して得られた試料を Fast-PI とする. 熱処理は乾燥室素気流下にて実施した. 微小角入射 X 線散乱(GI-WAXD)測定は, 高エネルギー加速器研究機構のフォトンファクトリーのビームライン BL-10C にて実施した(課題番号 2019G673). X 線の波長は $1.00\text{ }\text{\AA}$ とした. 遠赤外分光測定には, ポリエチレン製の窓材を有する TGS 検出器を備えた日本分光製 FT/IR-6100 型フーリエ変換赤外分光光度計を用いた. 薄膜干渉を避けるため, 入射光を p 偏光とし, 入射角が Brewster 角となるように試料基板を設置した. また各 PI 薄膜の配向度 *S* を pMAIRS 法により取得した面内・面外スペクトルの二色比から評価した. なお *S* は面内配向性の増大に伴い 0 から -0.5 へ減少する.

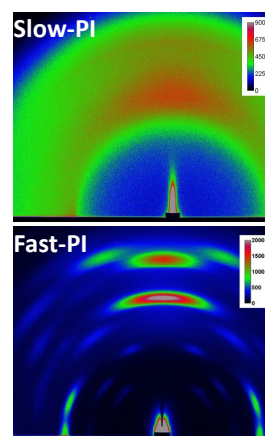


Fig. 2 GI-WAXS images of Slow-PI and Fast-PI.

【結果と考察】Fig. 2 の GI-WAXS 像から, Slow-PI が散漫散乱のみを示す非晶質である一方, Fast-PI は異方性が強く鋭い回折ピークを示す高配向の結晶質であることが判明した. また pMAIRS より評価した *S* は Slow-PI が -0.05 , Fast-PI が -0.2 であり, GI-WAXS の結果と矛盾しない. Fig. 3 に示す遠赤外吸収スペクトルには, 両 PI に共通して 550 cm^{-1} 付近に明確な吸収が確認された. 密度汎関数法に基づくモデル化合物の振動計算から, この吸収のピーク波数は *s*BPDA のビフェニル基の二面角 φ に敏感であり, 直線性の高い形態に対応する $\varphi = 180^{\circ}$ から屈曲した形態に対応する $\varphi = 0^{\circ}$ へと二面角が変化するに伴って, 高波数偏移することが見出されている[1]. Slow-PI は Fast-PI に比べてピークが幅広であり, 550 cm^{-1} 付近のピーク波数が高波数偏移していることから, Slow-PI は主鎖が屈曲して持続長が減少し非晶質となる一方, Fast-PI は主鎖が伸長して高配向結晶を形成したと考えられる. さらに, 消しゴムで両 PI 膜を複数回擦ると, Fast-PI は膜厚が急減したのに対し, Slow-PI では顕著な膜厚減少は認められず, 耐摩耗性を示した. Fast-PI では伸長した分子鎖が結晶中で基板に対して平行に配向し, 分子鎖間には弱い分子間力しか作用しないために, 外力により膜が表層から剥離したと考えられる. 一方 Slow-PI は, 屈曲した主鎖間の絡み合いが[2]摩擦時に分子鎖が表面から脱離するのを抑制したために, 耐摩耗性を示したと考えられる. 以上の検討より, 遠赤外分光法に基づき PI の固体中における分子鎖形態を解明し, 絡み合いが生じうる屈曲した形態により耐摩耗性が発現することを明らかにした.

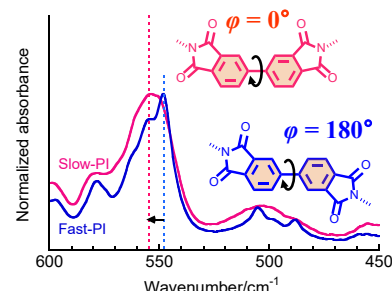


Fig. 3 Relationship of far-IR spectra of Slow-PI and Fast-PI with dihedral angle of biphenyl moiety.

【参考文献】[1] T. Okada, S. Ando, *Polymer* **2016**, 86, 83–90.

[2] L. J. Fetters, D. J. Lohse, W. W. Graessley, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1999**, 37, 1023–1033.

Relationship of Chain Conformation with Crystallinity and Abrasion-Resistivity of Fluorinated Rigid Aromatic Polyimide

Ryohei ISHIGE¹, Shohei HARA¹, Shinji ANDO¹ :Dept. Chem. Sci. Eng. Tokyo Institute of Technology, 2-12-1-E4-5, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552 Japan, Tel: +81-3-5734-3757, Fax: +81-3-5734-3757, E-mail: ishige.r.aa@m.titech.ac.jp