

## 3.4 蛍光色素を用いたポリアミド酸のイミド化反応の追跡

東邦大理学部  
長谷川匡俊

### 3.4.1 緒言

イミド化反応の追跡にはIR法が簡便で実際によく用いられている。5 $\mu$ m程度の薄いフィルムを透過法で測定することにより定量的に測定できる。その際、段階的昇温によってイミド基の赤外吸収バンドとベンゼン環バンド（内部標準）の吸光度比Rの増加が一定値に達した時の温度で便宜的にイミド化率100%とみなして途中段階でのイミド化率を算出する方法がとられる。しかし筆者の経験ではR値はポリイミドの化学構造に固有の値ではなく膜厚によって変化する傾向がある。数十 $\mu$ mの厚いフィルムではATR法で1-2 $\mu$ m程度の表面層の測定は可能であるが、透過法でさらに深い領域をみることは困難である。そのような厚いフィルムではイミド化速度は膜厚方向に分布を持つことが予想され、これは化学イミド化では必然的である。今のところ厚いフィルムの表面から深い領域を調べるには断面を顕微赤外法で見る方法を取るしかない。以下にこれまで報告されたイミド化追跡法の特徴を簡単に示す。

1. IR<sup>[1]</sup>
  - ・簡便に測定できる
  - ・透過法では膜厚に制限がある。
2. 熱天秤<sup>[2]</sup>
  - ・試料形状の制限なし（粉末でも可）
  - ・定量性に優れている。
  - ・残留溶媒、吸着水を完全に除去する必要がある
3. 誘電率測定<sup>[3]</sup>
  - ・誘電的性質の変化をモニターする
  - ・定量性なし
4. 分子間C T蛍光<sup>[4]</sup>
  - ・P I鎖の凝集状態の情報を与える。
  - ・定量性なし
5. 蛍光色素のP A Aフィルム中での蛍光消光
  - ・厚いフィルムでも可
  - ・溶媒が残っていても測定可

熱天秤法（TG）では原理的に定量性に優れており、試料の形状や透明性の制限はない反面、測定前に残留溶媒や吸着水を完全に除去する必要があり、厚いフィルムほどきびしくなる。

筆者らはある蛍光色素がポリアミド酸（PAA）フィルム中で強く蛍光消光を受けるが、これをイミド化するとその色素本来の強い蛍光を発するようになることを見いだした。ここではこの現象をイミド化追跡に適用可能かどうかについて述べる。残留溶媒除去の必要や膜厚制限がない点ではこの方法はIR、TG法に対して相補的である。

### 3.4.2 実験

ポリアミド酸エステル（PAE）は常法によって合成したPAAを水素化ナトリウムおよびヨウ化メチルと反応させて合成した。ペリレンテトラカルボン酸二無水物と2-メチルシクロヘキシルアミンから合成

した蛍光色素 (MCPBI)は $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , THF, DMAc, NMP中で非常に強い蛍光 (蛍光収率  $\phi_f = 0.9$ ) を発する。図1にDMAc中の可視吸収および蛍光スペクトルを示す。この色素をNMPに150°Cで溶解後室温にもどし、PAAの10wt%DMAc溶液とよく混合後、65°C空气中でキャストして色素含有PAAフィルム ([MCPBI] =  $3 \times 10^{-3}$  M) を得た。図2に見られるようにPAA(BPDA/PDA) (BPDA:ピフェニルテトラカルボン酸二無水物, PDA: p-フェニレンジアミン) フィルム中のMCPBIの可視吸収は媒体に比べて十分に強くイミド化しても535nm付近で色素のみを選択的に光励起できる。

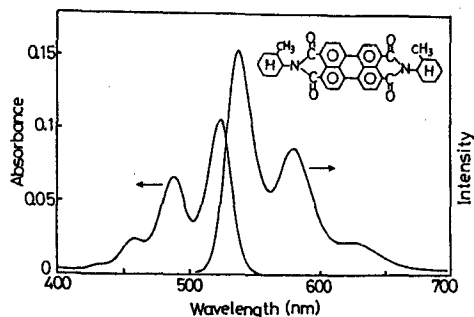


図1 DMAc中のMCPBIの可視吸収  
および蛍光スペクトル

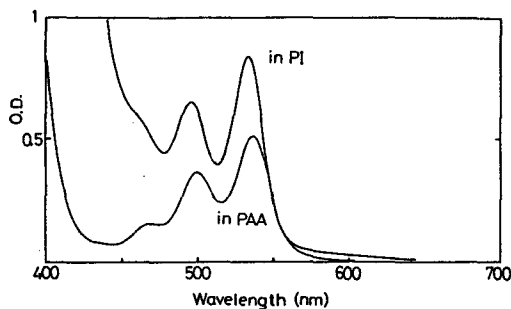


図2 PAAおよびPIフィルム中の  
MCPBIの吸収スペクトル

等温熱イミド化反応は自作の高速昇温炉中で行い、蛍光収率に比例する量  $I$  ( $= I_f / (1 - \exp(-2.303A))$ ) (ここで  $I_f$  は相対蛍光強度,  $A$  は励起波長における吸光度を表す) およびイミド化率  $i$  の時間変化を測定した。厚いフィルムでは  $1516\text{cm}^{-1}$  バンドの代わりに  $1020\text{cm}^{-1}$  バンド (ベンゼン環) を内部標準として用いた。フィルム試料の  $\phi_f$  は MCPBI 含有 PMMA フィルムの  $\phi_f$  を 0.9 と仮定して相対的に求めた。


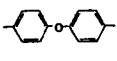

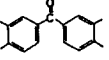
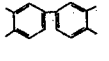
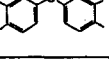
化学イミド化はPAAフィルムを無水酢酸/ピリジン (7/3) 中に浸漬して行った。

### 3.4.3 結果と考察

#### (1) PAA中でのMCPBIの蛍光消光

先に述べたように MCPBI は NMP 中で  $\phi_f = 0.9$  の非常に強い蛍光を示し、この溶液を PAA の 10wt %DMAc 溶液と混合しても依然として強い蛍光を発するが、溶媒を飛ばしてフィルム化すると蛍光はほとんど観測されなくなる。しかしこれをイミド化すると再び強い蛍光を発するようになる。表1に示した範囲内ではPAAの化学構造にあまり依存せず、蛍光はほとんど消光される。PAA中で特にMCPBIの吸収スペクトルの形状や波長が大きく変化するという事はなく、静的消光の原因であるPAA-色素間の相互作用は弱いことを示している。ペリレンがトリフルオロ酢酸などのプロトン性溶媒中で顕著に消光されるという経験から類推して、PAA中のカルボキシル基をエステル化した

表1 種々のPAAフィルム中のMCPBI  
の蛍光収率

		
	$1.1 \times 10^{-2}$	$2.2 \times 10^{-2}$
	$1.2 \times 10^{-2}$	$4.1 \times 10^{-2}$
	$4.2 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^{-2}$
	$7.2 \times 10^{-3}$	$2.5 \times 10^{-2}$

PAE中でのMCPBI蛍光を測定した。しかしPAEでも蛍光性の回復はみられないことから(表2)消光はカルボキシル基によるものではないと考えられる。このことは側鎖に安息香酸構造を持つPoly(vinyl hydrogen phthalate)中でMCPBIの蛍光消光が起こらないことから支持される。次にPAA中の芳香族アミド基を脂肪族アミド基に替えてみたところ、MCPBI本来の強い蛍光を発することから、消光は芳香族アミド基との分子間相互作用に起因しており、PI化による蛍光性の回復はアミド基の消失の結果であるといえる。

## (2) 熱イミド化

表3に種々のポリイミド中のMCPBIの $\phi_f$ を示す。芳香族ポリピロメリットイミドでは蛍光の回復は見られなかった。脂肪族ポリピロメリットイミドPI(PMDA/MBCHA)中で消光はまったく起こらないことからPMDAユニットは消光剤として働かないことは明かである。図3のようにPI自体の電荷移動(CT)性が強いほど $\phi_f$ が小さいという傾向が見られた。今の所これを分子論的にうまく説明することはできない。このように全ての系に適用できるわけではないが、市販ポリイミド材料として有用なビフェニル型PIではイミド化によるMCPBI蛍光の変化が大きく、期待が持てる。

表3 種々のPIフィルム中のMCPBIの蛍光収率の関係




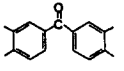

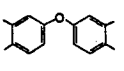
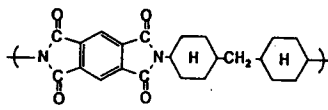
			
	$2.7 \times 10^{-3}$	$1.6 \times 10^{-2}$	
	$6.5 \times 10^{-2}$	0.13	
	0.26	0.27	
	0.38	0.62	
 PI(PMDA/MBCHA)			

図4(a)に約 $17 \mu\text{m}$ のPAAフィルムの $150^\circ\text{C}$ での等温イミド化反応によるIおよびイミド化率 $i$ の時間変化を示す。両曲線とも反応時間と共に増加し、やがて一定値に達している。イミド化反応の停止はフィルムのガラス温度が反応温度を越えたときのガラス化によるものであるが、蛍光強度の変化もガラス化に対応して止まっている。これは $di/dt$ および $di/dt$ の時間変化(図4(b))からよくわかる。このように $150^\circ\text{C}$ のような比較的低い反応温度ではMCPBI蛍光の変化がイミド化反応の進行と密接に対応していることが示された。

表2 PAAおよびPAE中のMCPBIの蛍光収率

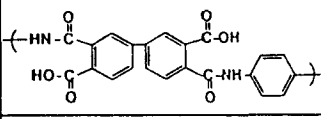
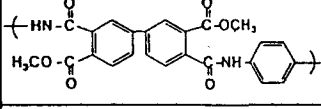
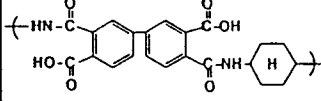
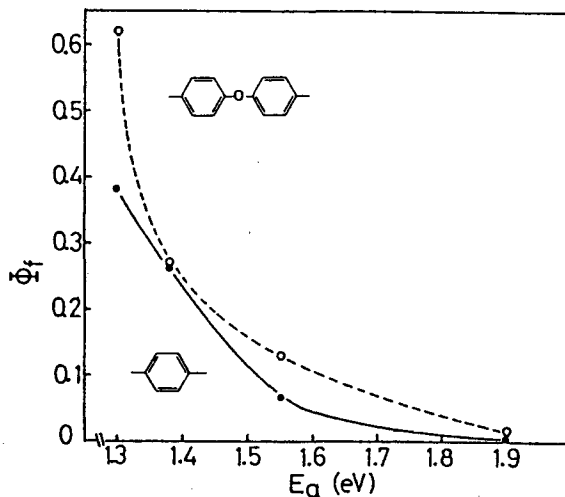
PAA or PAE	$\phi_f$
	$4.2 \times 10^{-3}$
	$1.4 \times 10^{-2}$
	0.72

図3 PI中の酸無水物部分の電子親和力とMCPBI蛍光収率の関係



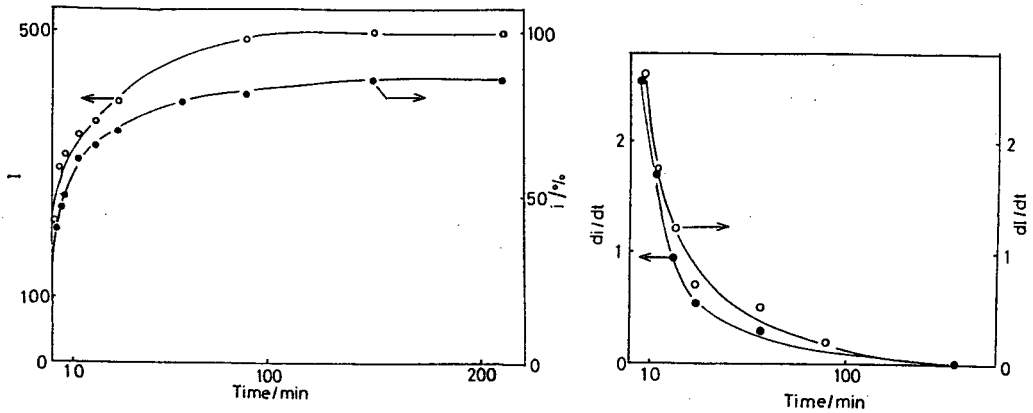


図4 (a) 等温熱イミド化 (150°C) によるイミド化率  $i$  および  
 蛍光強度  $I$  の時間変化  
 (b) 変化率  $di/dt$  および  $dI/dt$  の時間変化

実際にはポストキュアは非常に高温 (300°C以上) で行われるので高温処理による蛍光変化を調べた。図5は段階的昇温に伴う吸光度  $A$ ,  $I$ , および  $i$  の変化を示している。 $I$  はイミド化の進行とよく対応して増加するが、250°C以上での熱処理は逆に  $I$  の低下をもたらした。変化の大きさは小さいがむしろ吸光度  $A$  の方が  $i$  の変化とよく対応している。高温処理による  $I$  の低下の原因として1) MCPBIの

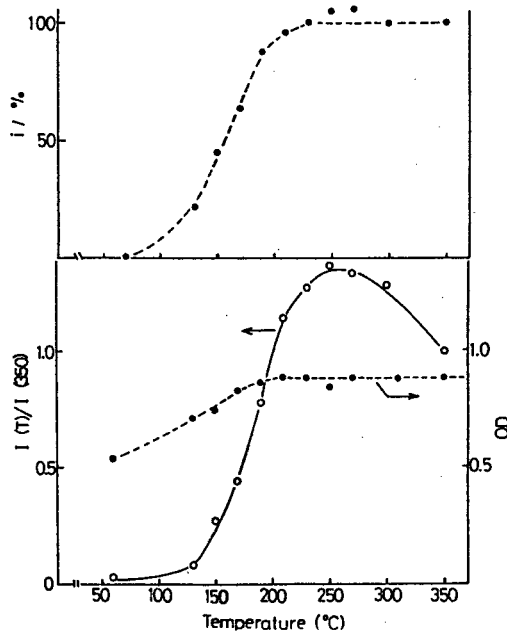


図5 段階的昇温に伴うイミド化の進行と吸光度  $A$  および  $I$  の変化

熱分解によるクエンチャーの生成, 2) MCPBIの熱分解による非蛍光性分子 (もとのMCPBIとあまりかわらない吸収スペクトルをもつ) への変化, 3) MCPBI分子とPI鎖の相互作用による消光が考えられる。経験的にMCPBI分子は媒体であるPI(BPDA/PDA)よりも熱的に弱いことが予想されるので1),

2) は十分起こりえる。3) が主因であるとする唯一の説明はMCPBI (電子受容体) と芳香族アミンユニット (電子供与体) 間のCT錯体形成であるが、電子供与性のないPI(BPDA/CHDA)の場合でもPI(BPDA/PDA)と同様な高温熱処理によるIの低下がみられ、3) は主因ではないといえる。このように熱処理温度の低くてすむ屈曲性PIの場合を除けば、この蛍光プローブが芳香族PIほど高温に対して強くないという欠点を残している。

### (3) 化学イミド化

イミド化を化学的に行った場合にはMCPBI色素の熱分解を心配する必要はない。図6は約50 $\mu$ mのPAAフィルムのイミド化の進行に伴うIの時間変化を示す。化学イミド化反応は図中の反応式のように進むが、反応機構の異なる等温熱イミド化と同様にIは反応時間と共に増加して一定値に達した。ジシクロヘキシルカルボジイミドによるイソイミド化反応でも同様にIは増加した。この場合もやはり芳香族アミド基の消失によるものである。

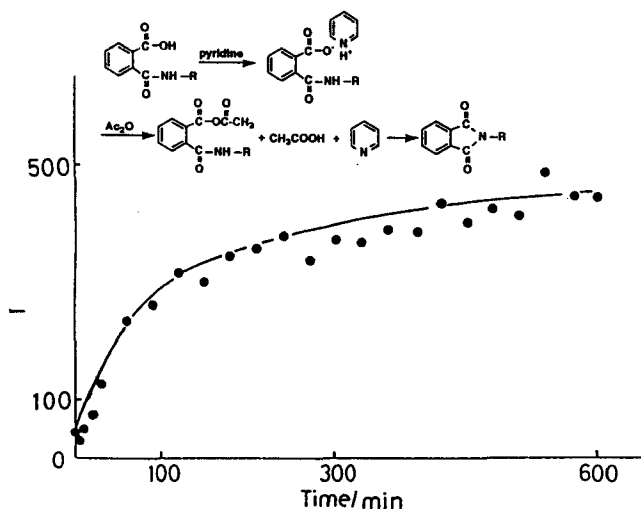


図6 化学イミド化によるIの時間変化

以上のようにMCPBI蛍光色素は250 $^{\circ}$ C以上の高温に弱いという欠点を残すものの厚いフィルムの化学イミド化あるいはイソイミド化反応の追跡のような特殊な用途に適用できると考えられる。

### 文献

1. (a) R.Ginsburg et al., "Polyimides", K.L.Mittal Eds. Plenum, N.Y., p-237, 1984.  
(b) C.A.Pryde, J.Polym.Sci.: Part A, 27, 711 (1989).
2. S.Numata et al., "Polyimides", K.L.Mittal Eds. Plenum, N.Y., p-259, 1984.
3. D.R.Day et al., "Polyimides", K.L.Mittal Eds. Plenum, N.Y., p-249, 1984.
4. M.Hasegawa et al., Polym.J., 22, 875, (1990).