

半芳香族ポリイミドの凝集構造

東邦大学理学部 長谷川匡俊・石井淳一・進藤洋一

〒274 千葉県船橋市三山2-2-1 TEL, FAX 0474-72-4960

E-mail mhasegaw@ns2.toho-u.ac.jp

【緒言】 酸二無水物成分またはジアミン成分のどちらか一方のみ芳香族である、半芳香族ポリイミド(PI)は熱安定性やフィルム特性(タフネス)などの点でやや難点があるために全芳香族PIに比べてそれほど盛んに研究および実用化されていないが、これを液晶配向膜として用いた液晶セルは高い電圧保持率を示す点で有用性が最近見い出されている[1]。半芳香族PIのそのような特性は電荷移動錯体が形成されないことと関係があるといわれている。またこの性質のために半芳香族PIフィルムは可視領域の吸収を持たないので着色しない。本論文では半芳香族PIの化学的および物理的構造—物性相関を知るために、まず蛍光分光法を用いてWAXDではみることの難しいよりローカルな凝集構造を調べてみた。

【実験】 脂環式ジアミン, trans-1,4-cyclohexanediamine (t-CHDA, Aldrich)と芳香族酸二無水物, 3,4,3',4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride (s-BPDA, 和光純薬)からDMAc中でポリアミド酸, PAA (10 wt%)をつくった。脂環式ジアミンのDMAc溶液にBPDA粉末を加えていくと反応途中でゲル化が起こった。約70℃で攪拌しながらゲルを溶かし、その後室温で攪拌を続けることにより十分高分子量のPAAが得られた($\eta_{red}(0.5wt\%)=1.0 \text{ g dl}^{-1}$ in DMAc中)。このPAA溶液を石英板に60℃:2hでキャストし、150℃:0.5h + 200℃:0.5h + 250℃:1h (step 250℃ cure)または他に設定したcure条件でイミド化した。モデル化合物はs-BPDAと2倍モルのcyclohexylamineを反応させた後、トルエンで再結晶して得た。PIフィルムの蛍光スペクトル(補正済)および蛍光異方性比 $r = (I_{VV} - GI_{VH}) / (I_{VV} + 2GI_{VH})$ は室温, 空气中, 全面反射配置で測定した。

【結果と考察】

1. PI(s-BPDA/t-CHDA)フィルムの基底状態ダイマー蛍光

全芳香族PIフィルムでは一般に分子間電荷移動錯体に由来するCT蛍光のみ観測され、主鎖中のジアミンおよび酸二無水物(ジイミド)フラグメントからの蛍光は見られない。これは効率的な分子内および分子間電荷移動過程の存在による[2-4]。一方250℃でキュアした半芳香族ポリイミドPI(s-BPDA/t-CHDA) (この状態ではまだアモルファス)は415nmピークの蛍光を示す。モデル化合物との比較から以前はこの蛍光をビフェニルジイミド部位からの蛍光と帰属していたが[3]、本研究ではこの蛍光が分子間会合による基底状態ダイマー蛍光であるという証拠を得た。

図1に厚いPIフィルム(50 μm)の蛍光および励起スペクトルを示す。励起波長によらず415nmにピークを持つ同一の蛍光が見られた。またこの蛍光バンドと鏡像関係の365nm励起バンドが見られた。この励起バンドは薄膜(<1 μm)ではみられないバンドである[3]。365nm励起バンド内で励起した場合、蛍光異方性比 $r = -0.12$ であった。通常、蛍光が偏光している場合、 r 値は $0 < r < 0.4$ の範囲をとるが、 $r < 0$ であることは吸収と発光の遷移モーメントが直交しているような状態を意味する。この一例としていくつかの液晶ポリエステルは励起エネルギー移動を伴わないサンドイッチ型エキシマーおよび基底状態ダイマー構造をとり、 $r < 0$ になることが報告されてい

る[5]。これよりPI(s-BPDA/t-CHDA)フィルム中にはPI鎖同士の会合によるビフェニルジイミド基間サンドイッチ型基底状態ダイマー構造が存在すると類推される。

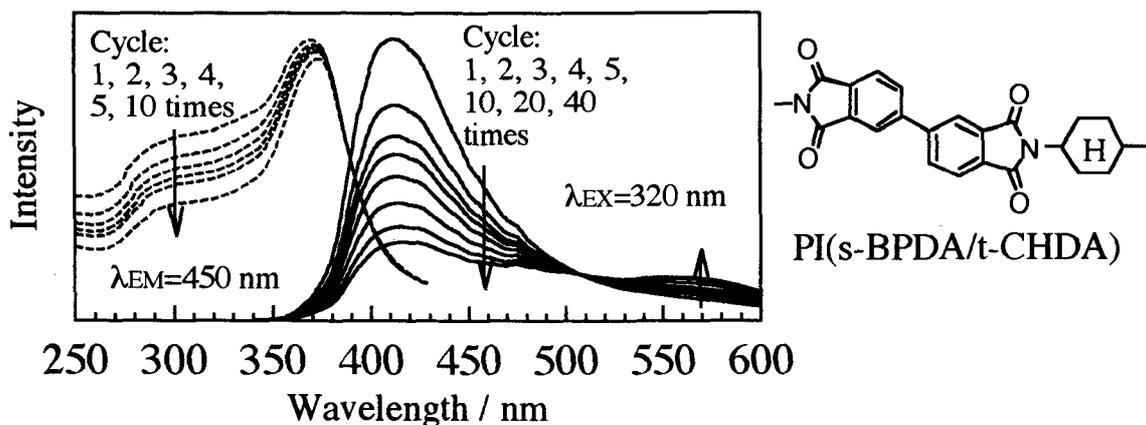


Fig.1 Changes in the fluorescence and excitation spectra with scan time for PI(s-BPDA/t-CHDA) thick film (50 μ m) cured at 250°C.

全芳香族PI(s-BPDA/PDA)では励起状態における効率的なCT経由無輻射失活過程の存在のため優れた耐紫外線性を有するが、半芳香族PI(s-BPDA/CHDA)は紫外線にそれほど強くないとがわかった。図1に示すように蛍光計にセットしたままでスキャンを繰り返すと(光をあて続けると)415nm蛍光バンド(320nmで励起した場合)が徐々に弱くなった。これは光吸収基の光分解によるものと思われる。短波長励起(320nm)ではちょうどビフェニルジイミド基を叩いており、ベンゾフェノン基にみられる水素引抜反応のような反応が起こっているのかも知れないが現在調査中である。このように適当な主鎖剛直性を有し、低熱膨張性が期待される半芳香族ポリイミドPI(s-BPDA/CHDA)はPhotopolymerとしての可能性も持っているかも知れない。

2. PI(s-BPDA/t-CHDA)フィルム中における励起エネルギー移動

先に述べたように320nm励起と365nm励起では全く同一の蛍光スペクトル(415nmピーク)が得られるが、偏光度が大きく異なり、前者では $r=0.03$ [3] であるのに対して後者では $r=-0.12$ である。通常固体中でランダムなエネルギー移動を経た後の蛍光発光の場合、蛍光の偏光解消が起こり r 値はゼロに近づく。比較としてビフェニルジイミド基の固有の r 値(PMMAフィルム中にモデル化合物をランダムに分散(10^{-4} M)して得られた)は約0.3である [3]。従って320nm励起による蛍光は先ずビフェニルジイミド部位の励起後、励起エネルギー移動を経て最終的にダイマーサイトにトラップされて得られたものであり、一方365nm励起は基底状態ダイマーを直接叩くものと考えるとスペクトル結果をうまく説明できる。

3. PI(s-BPDA/t-CHDA)の結晶化と蛍光変化

ビフェニル基間相互作用の存在はよく知られている。例えばシアノビフェニル基は液晶性発現の原因である[6]。我々はPI(s-BPDA/t-CHDA)においても類似な相互作用(ビフェニルジイミド基間)が存在することをStructure-sensitive IRバンドのスペクトル変化に基づいて調べている[7]。この相互作用により熱処理温度の増加と共にCrystal-likeな秩序構造が形成されるようになり、結果として T_g が高くなっていき T_g 直後での貯蔵弾性率の低下が緩やかになっていく[8]。

図2に反射モードWAXDパターンの変化を示す。可塑剤としてのDMAcをPAAフィ

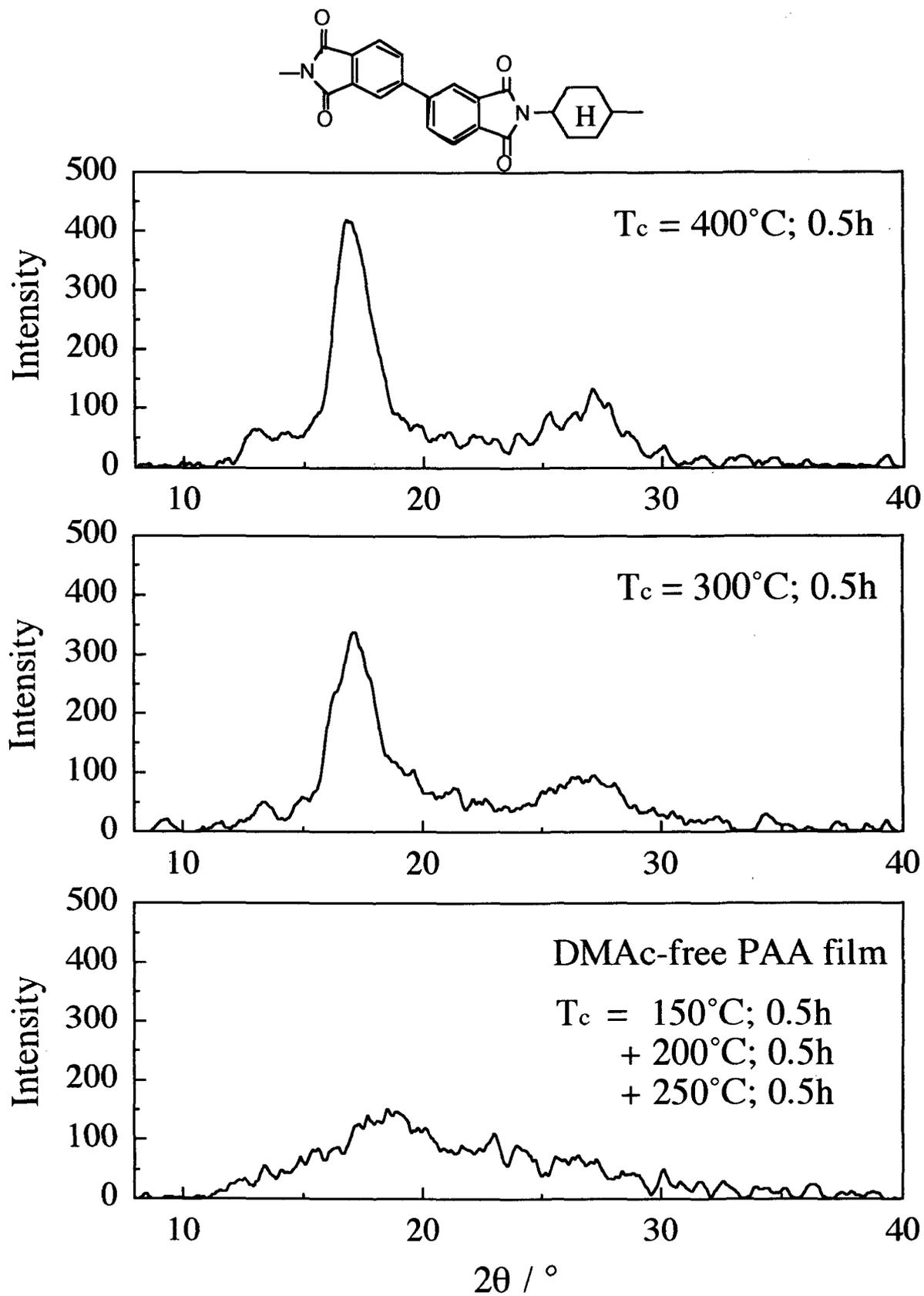


Fig.2 Reflection mode WAXD patterns of PI(s-BPDA/t-CHDA) films (50 μm thick) with different cure histories.

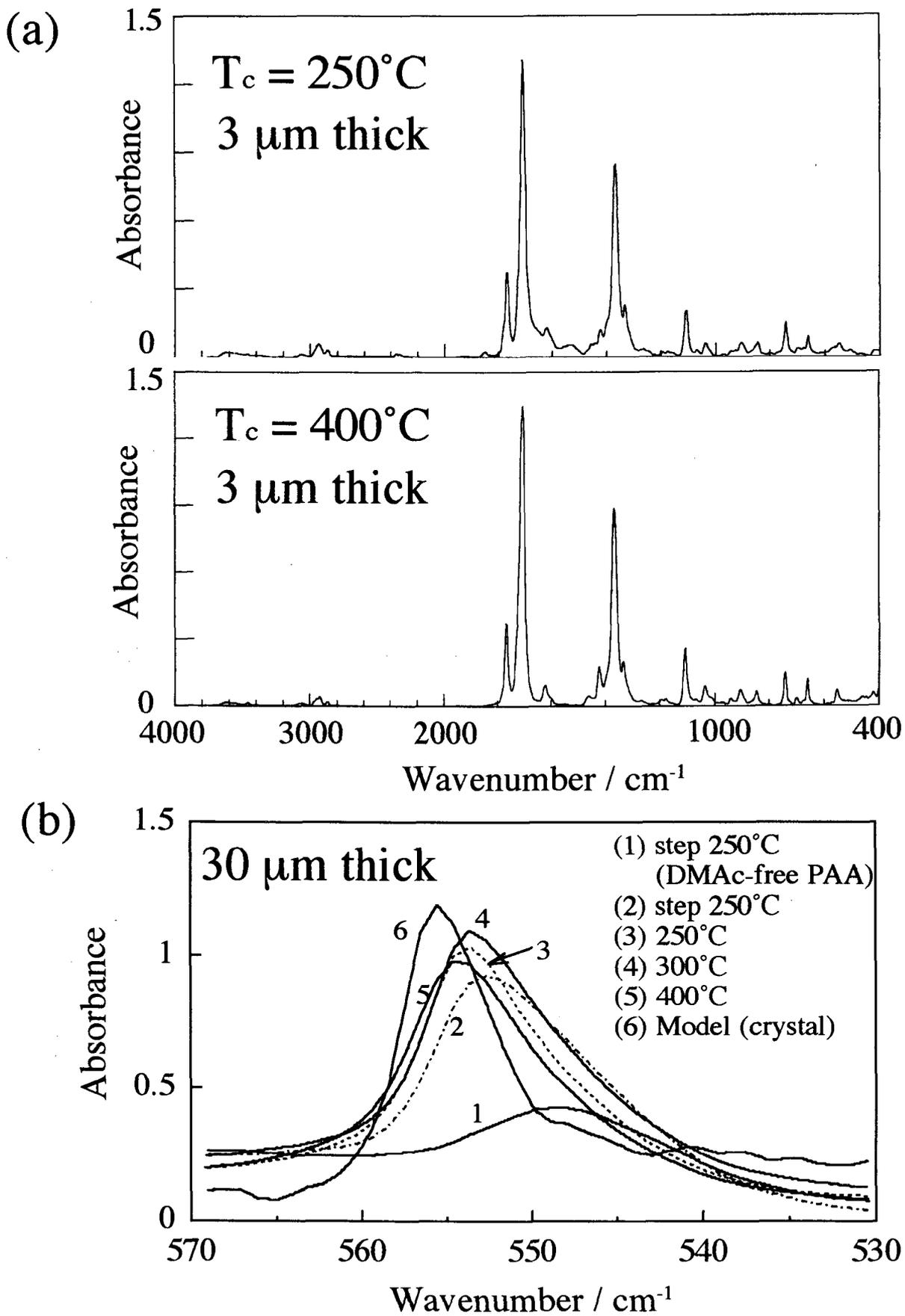


Fig.3 FT-IR spectra of PI(s-BPDA/t-CHDA) films with different cure histories.

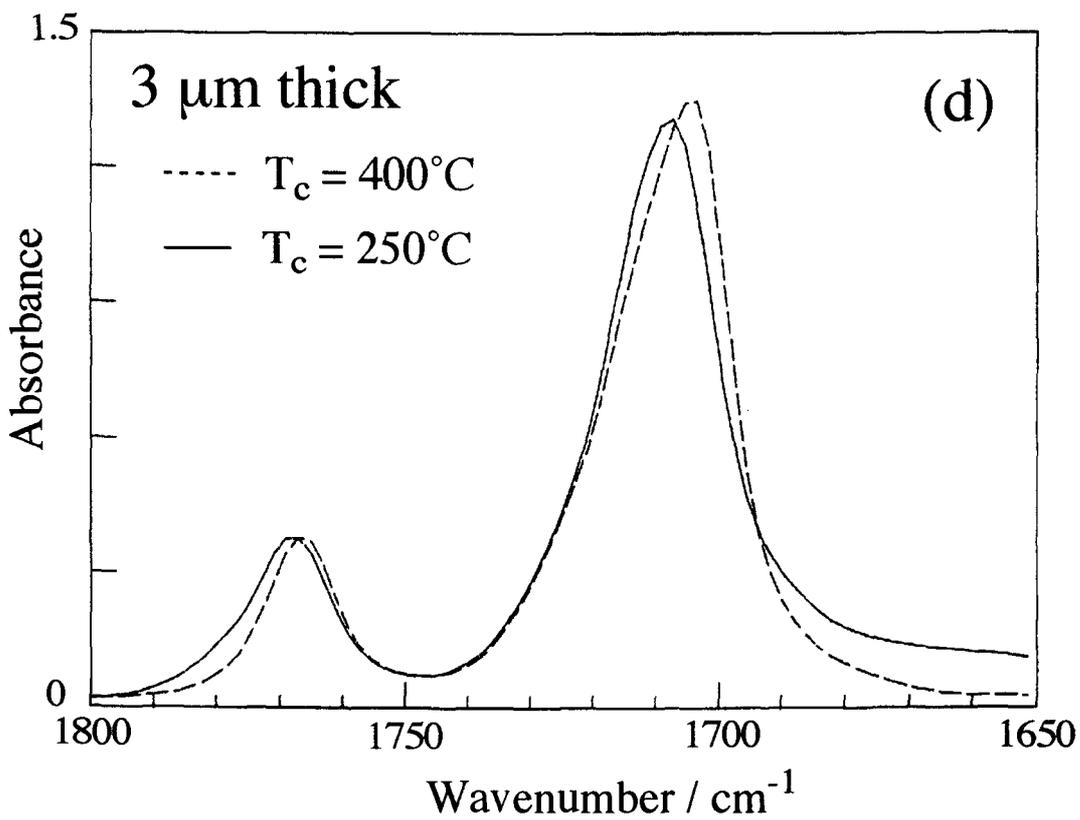
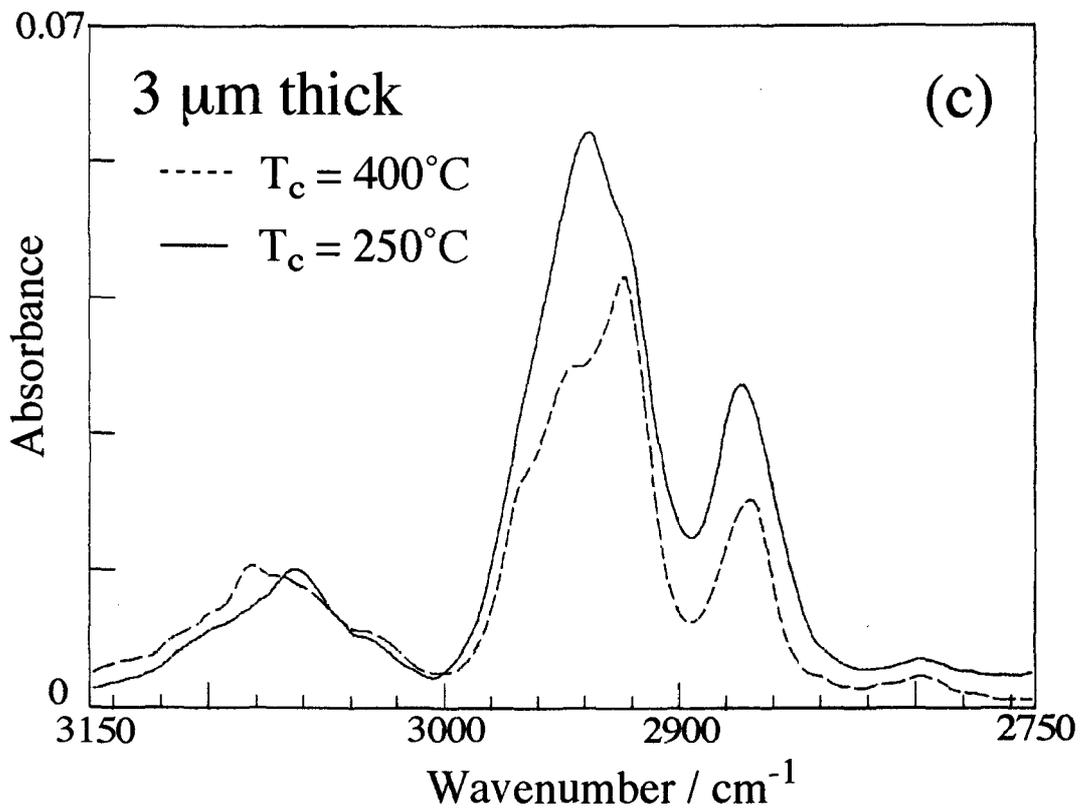


Fig.3 Continued

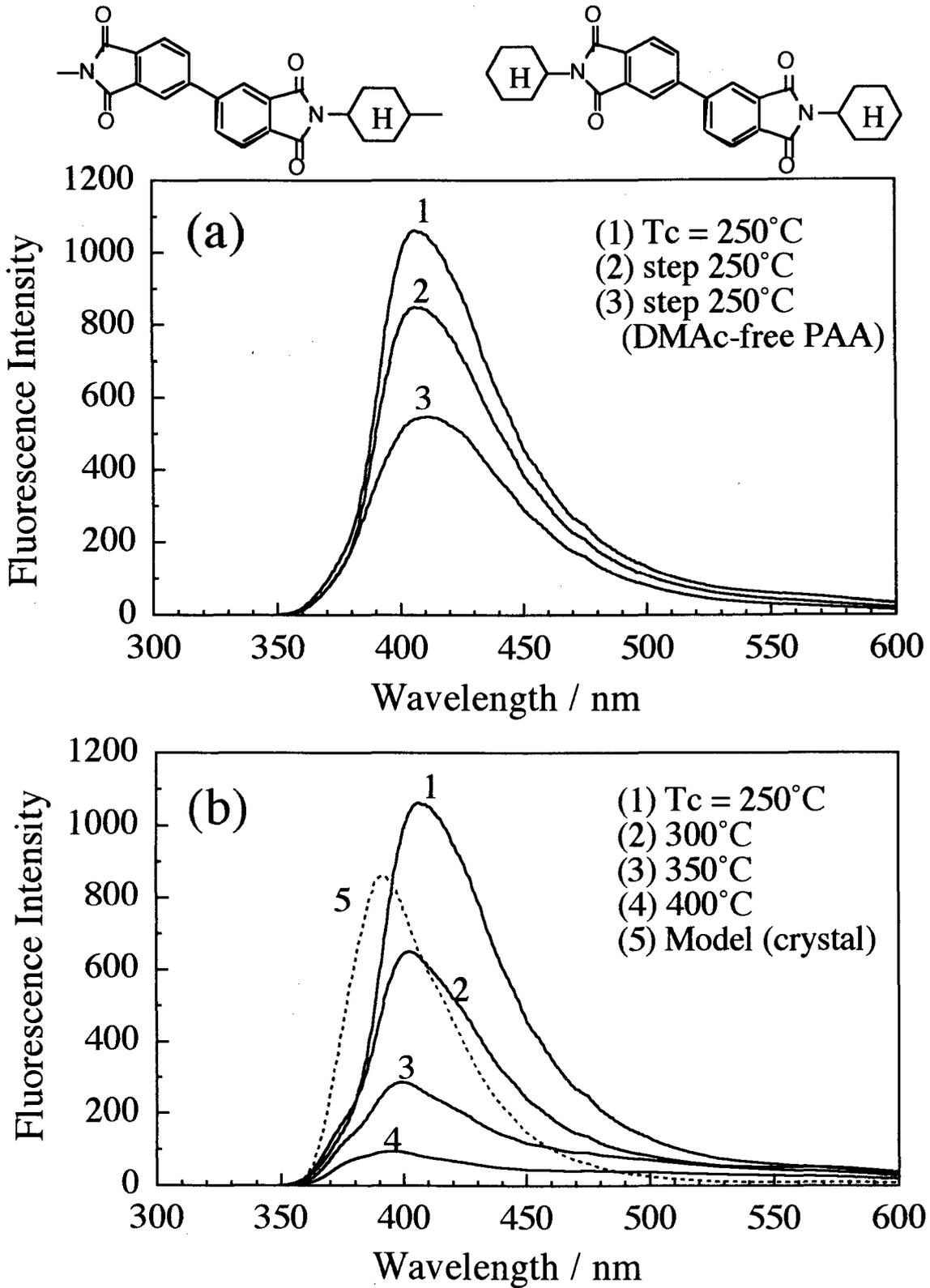


Fig.4 Change in the fluorescence spectra with varying cure history for PI(s-BPDA/t-CHDA) and its model compound crystal.

ルムから除去後、250℃で熱イミド化するとアモルファスであるが、溶媒が残った状態で高温でイミド化するとPIの結晶性が高くなっていく。250℃および400℃ CureフィルムのFT-IRスペクトルを広い波数範囲で比べてみても大きな差異は認められないが(図3(a))、Structure-sensitiveバンド[7]を詳細に見てみるとイミド化条件がシビアになるにつれてバンドシフトおよび分裂が起こる(図3(b)–(d))ことから、秩序構造形成に続いて結晶化が起こっていることがわかる。これはイミド化温度が高く、激しい分子運動を与えるほど秩序構造形成に有利に働くためと考えられる。

図4(a), (b)にCure条件を種々変えた場合の蛍光スペクトル変化を示す。図4(a)においてPIフィルム作製の際の最終処理温度は3つとも250℃であるが、(3), (2), (1)の順にCureの程度が激しくなる：(3) PAAフィルム中の残留溶媒DMAc(可塑剤として働く)を除去した後Step 250℃でCure, (2) PAAキャストフィルムをそのままStep 250℃でCure, (1) 250℃ 1段階でCure。それに従い蛍光スペクトルは波長は変化しないで強度のみ増加した。これは結晶化よりむしろアモルファス領域での分子パッキングが密になり、ビフェニルジイミド基間基底状態ダイマーが増加したためと解釈できる。先に示したように1段階Cure温度の増加と共に結晶性の増加が起こるが、図4(b)において415nm 蛍光バンドは短波長シフトを伴いながら強度の減少し、最終的にモデル化合物結晶の蛍光波長に近くなった。このような強度の低下はPIの結晶化に伴いビフェニルジイミド面間距離が離れ、基底状態ダイマー(分子間距離：3–4 Å)が形成不能(ダイマーPopulationの減少)になったことによると推測できる。

以上の結果をまとめて図5に模式的に示す。アモルファス領域ではビフェニルジイミド基間基底状態ダイマーが形成されている。孤立クロモフォアを光励起するとエネルギー移動を経てダイマーサイトにトラップされ発光するが、ダイマーサイトを直接励起しても同一の蛍光が観測される。一方、結晶化するとビフェニルジイミド基間距離が増加してダイマー形成できなくなり、ダイマー蛍光が低下する。現在モデル化合物の結晶構造を解析してこれを確かめているところである。

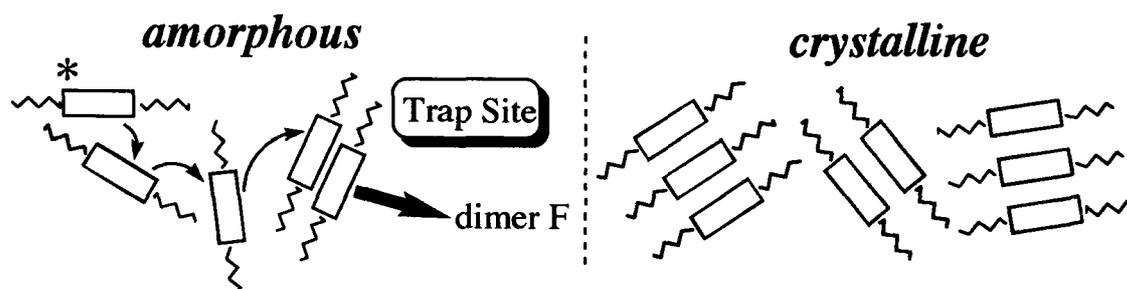


Fig.5 Schematic diagram for ordered structures and photophysics in PI(s-BPDA/t-CHDA).

【参考文献】

- (1) 菊地 宣, 第2回ポリイミド研究会講演予稿集, 東工大, Nov., 1993.
- (2) M.Hasegawa, M.Kochi, I.Mita, R.Yokota, *Eur. Polym. J.*, **25**, 349 (1989).
- (3) M.Hasegawa, Y.Shindo, T.Sugimura, S.Ohshima, K.Horie, M.Kochi, R.Yokota, I.Mita, *J. Polym. Sci.: B*, **31**, 1617 (1993).
- (4) M.Hasegawa, Y.Sonobe, Y.Shindo, T.Sugimura, T.Karatsu, A.Kitamura, *J. Phys. Chem.* **98**, 10771 (1994).
- (5) H.Hashimoto, M.Hasegawa, K.Horie, T.Yamashita, H.Ushiki, I.Mita, *J. Polym. Sci.: B*, **31**, 1187 (1993).
- (6) T.Ikeda, S.Kurihara, D.B.Karanjit, S.Tazuke, *Macromolecules*, **23**, 3938 (1990).
- (7) L.Vladimirov, M.Hasegawa, R.Yokota, M.Kochi, ポリイミド最近の進歩1996 (Proceedings of 4th Japan Polyimide Conf.), Raytech Co., 1996, p 103.
- (8) M.Hasegawa, J.Ishii, T.Matano, Y.Shindo, T.Sugimura, T.Miwa, M.Ishida, Y.Okabe, A.Takahashi, ACS Symposium Series 614, Microelectronics Technology: Polymers for Advanced Imaging and Packaging, E.Reichmanis, C.K.Ober, S.A.MacDonald, T.Iwayanagi, T.Nishikubo, Eds., p 395.