

ダイヤモンド表面における高分子形成反応 (3) ダイヤモンド粉末

表面における芳香族ジアミンと PMDA によるイミド化反応

(静岡理科大学) ○古知政勝・岡山利和・小川善朗、(物質・材料研究機構) 安藤寿浩

1 緒言

前回は、ダイヤモンド粉末表面で蒸着反応させたオキシジアニリン(ODA)とパラフェニレンジアミン(p-PDA)がアミド結合を形成することを報告した^{1, 2)}。

今回は、そのアミド結合したジアミンの未反応アミンにピロメリット酸二無水物(PMDA)を反応させて、イミド結合を形成させることを目的とした。これは、単一分子レベルで反応を制御して、機能性のポリイミド鎖をダイヤモンド表面に固定させる技術への第一歩である。また、粉末表面のイミド結合の配向を真空蒸着重合法で作製したポリイミドフィルムのそれと比較、検討した。

2 実験

2-1 ダイヤモンド粉末表面のイミド化反応: ダイヤモンド粉末は、表面を液相酸化してある市販のもの (GE, USA) を使用した。粒子サイズは直径 $0.5\mu\text{m}$ 以下である。

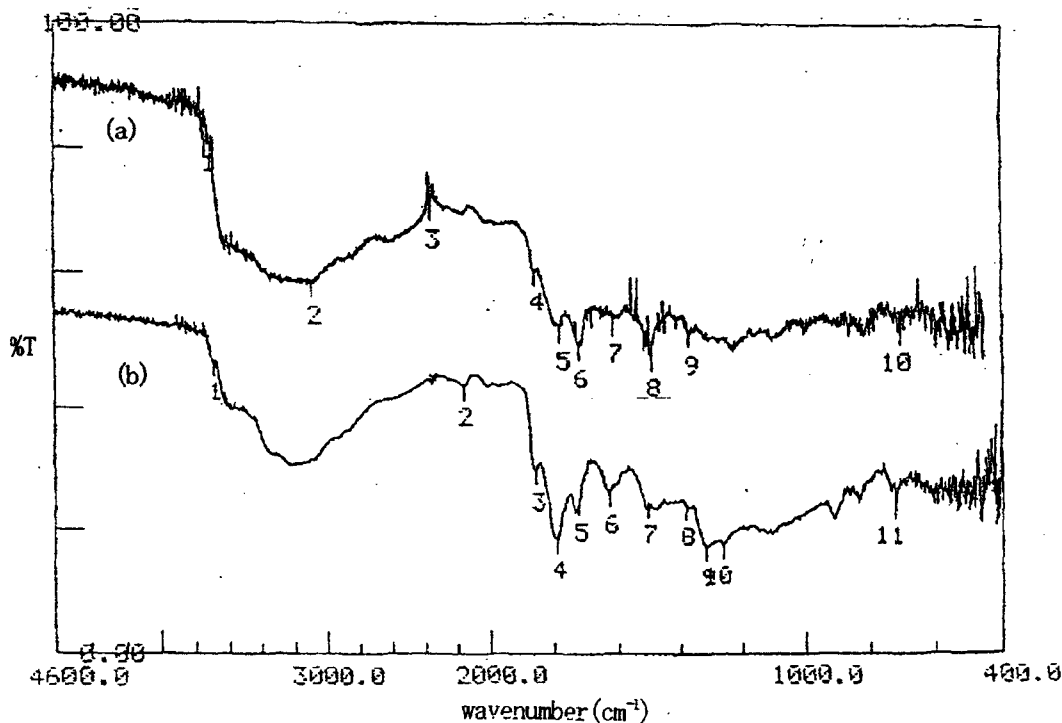


図1 拡散反射 FT-IR スペクトル: (a) (dia. + 4,4'-ODA + PMDA), (b) (dia. + p-PDA + PMDA)

全方向同時蒸着重合装置を用いて¹⁾、最初にダイヤモンド粉末表面に2種類の芳香族ジアミン4,4'-ODA($T_m=187^\circ\text{C}$)とp-PDA($T_m=140^\circ\text{C}$)を、約 2×10^{-5} Torrのモノマー室で各 190°C 、 120°C で蒸発させた後、それぞれ 200°C の反応室でダイヤモンド粉末表面と20分間反応させてアミド結合を形成させた²⁾。つぎの段階では、 200°C に保持した反応室で、ダイヤモンド表面に固定されたそれぞれのジアミンの未反応のアミン側に、 230°C のモノマー室で蒸発させたPMDA($T_m=275^\circ\text{C}$)を20分間蒸着反応させた。

拡散反射FT-IRスペクトルは、JASCOFT/IR8300分光器により $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$ の範囲を分解能 2cm^{-1} で測定した。スペクトルのピーク分離は、“ORIGIN”によりGauss関数を用いて行った。

2-2 真空蒸着重合ポリイミド(VDP-PI)フィルム：全方向同時蒸着重合装置を用いて、上記の条件下で芳香族ジアミンとPMDAを蒸着重合させてVDP-PI(PMDA/ODA)およびVDP-PI(PMDA/PDA)フィルム(厚さ約 $5\mu\text{m}$)をアルミ箔上に作製し、その後真空中で($200^\circ\text{C}/1\text{hr} + 250^\circ\text{C}/2\text{hr} + 350^\circ\text{C}/2\text{hr}$)の熱処理を行った。

ATR FT-IRスペクトルは、JASCOFT/IR8300分光器により、分解能 2cm^{-1} で $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$ の範囲を測定し、ピーク分離は、“ORIGIN”によりGauss関数を用いて行った。

3 結果と考察

3-1 イミド結合の形成：図1には、ダイヤモンド粉末表面でアミド結合を形成した芳香族ジアミンにPMDAを蒸着反応させた(Dia. + 4,4'-ODA + PMDA)および(Dia. + p-PDA + PMDA)の拡散反射FT-IRスペクトルを示した。図1(a)からわかるように、(dia. + 4,4'-ODA)のスペクトル²⁾には見られなかったイミド環のC=O対称伸縮振動(NO. 5 $\sim 1780\text{cm}^{-1}$)と非対称伸縮振動(NO. 6 $\sim 1720\text{cm}^{-1}$)とが出現しており、4,4'-ODAとPMDAによるイミド結合の形成が確認された。また、PMDAの未反応-C=O-O-C=O-振動が $\sim 1860\text{cm}^{-1}$ (NO. 4)に見出される。さらに、(dia. + 4,4'-ODA)では残っていた4,4'-ODAの未反応の側の-NH₂の振動($2900\sim 3200\text{cm}^{-1}$)がこのイミド結合の形成により消失している。同様に、図1(b)の(Dia. + p-PDA + PMDA)のスペクトルにおいても、C=O対称伸縮振動(NO. 4 $\sim 1780\text{cm}^{-1}$)と非対称伸縮振動(NO. 5 $\sim 1720\text{cm}^{-1}$)の出現、および、PMDAの未反応-C=O-O-C=O-振動(NO. 3 $\sim 1860\text{cm}^{-1}$)の出現、未反応-NH₂振動($2900\sim 3200\text{cm}^{-1}$)の消失が確認され、p-PDAとPMDAとによるイミド結合の形成が明らかになった。

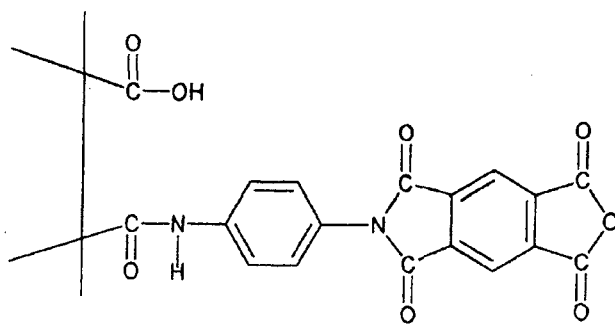


図2 ダイヤモンド粉末表面におけるp-PDAとPMDAによるイミド結合の形成

図2にダイヤモンド粉末表面における (Dia. + p-PDA + PMDA) の蒸着反応によるイミド結合の形成を模式的に示した。ダイヤモンド粉末表面に存在する-COOH 基と反応してアミド結合を形成した PDA の未反応の-NH₂ と PMDA とが反応してイミド結合が形成される。この段階では、PMDA の片側には未反応の酸無水物基-C=O-O-C=Oが残っている。なお、IR 入射光の電場ベクトルが粉末表面に垂直になる拡散反射法の測定では、キャスト法で作製されたポリイミドフィルムの通常の IR スペクトル (透過法)³⁾と異なり、図1からわかるように、ダイヤモンド表面で形成されたこれらのイミド結合における C=O 対称伸縮振動の強度が C=O 非対称伸縮振動に比して相対的に大きくなっていることが注目される。

3-2 イミド結合の配向：ポリピロメリットイミドのイミド環 C=O 対称伸縮振動 (~1780cm⁻¹) の遷移モーメントは、分子軸方向に強く配向している。したがって、分子軸に垂直に配向しているイミド環 C=O 非対称伸縮振動 (~1720cm⁻¹) に対する強度比 (I₁₇₈₀/I₁₇₂₀) を比較することにより、イミド結合の配向を調べることができる^{3,4)}。

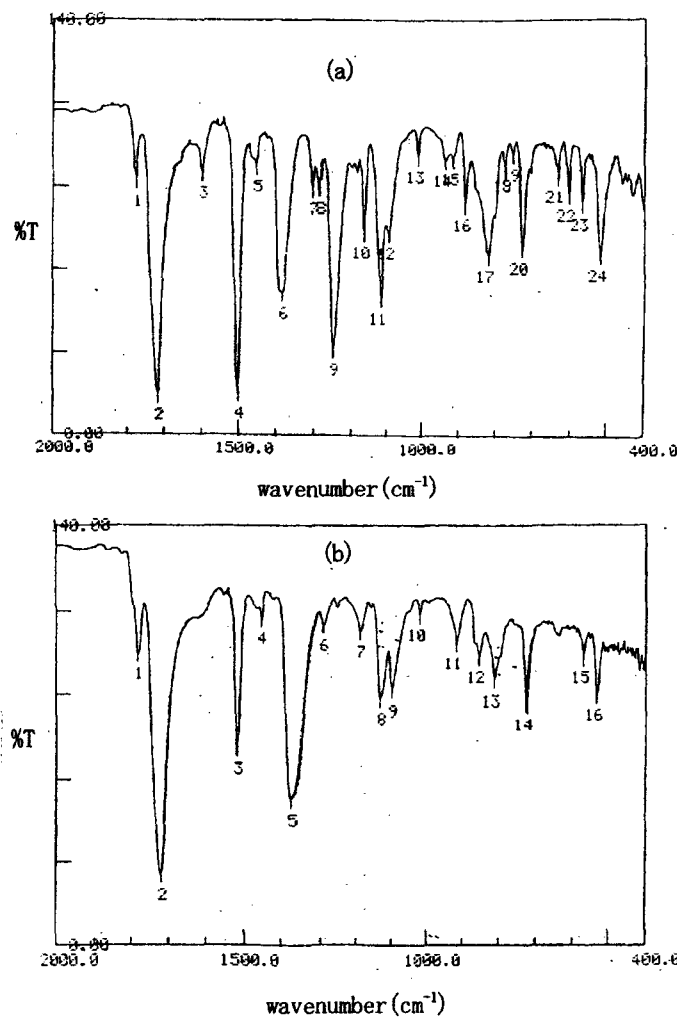


図3 VDP フィルムの ATR FT-IR スペクトル：(a) PI(PMDA/4,4'-ODA)，(b) PI(PMDA/p-PDA)

図3および4は、それぞれ、VDP-PI (PMDA/4,4'-ODA) および VDP-PI (PMDA/p-PDA) の ATR FT-IR スペクトルである。いずれの場合でも、イミド環 C=O の対称伸縮振動 (NO. 1 ~ 1780 cm⁻¹) のピークは非対称伸縮振動 (NO. 2 ~ 1720 cm⁻¹) のそれよりかなり小さい。これは、ATR 法では IR 入射光の電場ベクトルは基板に垂直になるから、高分子鎖が面内配向しているポリイミドフィルムにおいては分子軸に垂直に配向している ~1720 cm⁻¹ の C=O 非対称振動の吸収が大きくなることに対応している。

図5は、前述の (dia. + p-PDA + PMDA) (図1(b)) における 1700~1900 cm⁻¹ のスペクトルをピーク分離した結果である。2種のイミド環 C=O 伸縮振動と酸無水物 -C=O-O-C=O- 振動を含む計3個のピークに分離されている。これら分離された各ピークの面積比を使って、イミド結合の配向度の指標となる強度比 (I_{1780}/I_{1720}) が計算できる。

表1に、図1および3のスペクトルから求めた I_{1780}/I_{1720} の値をまとめた。この表から、ダイヤモンド粉末表面のイミド結合は表面に垂直に配向していること、および、その垂直配向の度合いは、屈曲性の 4,4'-ODA に比べ直線性の p-PDA によるイミド結合の方がはるかに大きいことがわかる。また、VDP-PI フィルムでは、ポリイミド鎖はいずれも面内に配向しているが、その度合いは直線性の PI (PMDA/p-PDA) の方が屈曲性の PI (PMDA/4,4'-ODA) より大きいことも確認された。

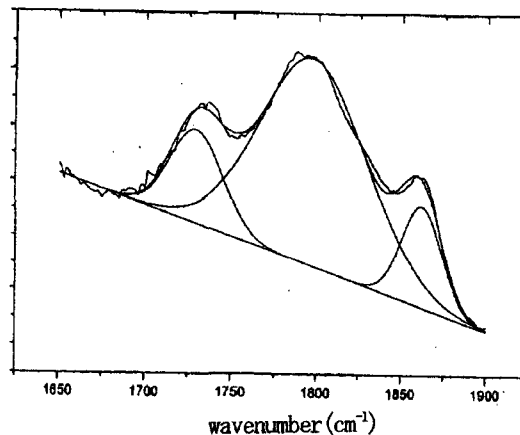


図5 Gauss 関数によるピーク分離

表1 イミド結合の配向

試料	I_{1780}/I_{1720}
VDP-PI (PMDA/4,4'-ODA) film	0.18
Dia. + 4,4'-ODA + PMDA	2.67
VDP-PI (PMDA/p-PDA) film	0.09
Dia. + p-PDA + PMDA	4.67

文献

- 1) 古知、下村、近藤、横田、安藤：『ポリイミド最近の進歩1999』, p. 113 (1999).
- 2) 古知、岡山、小川、安藤：『ポリイミド・芳香族高分子 最近の進歩2004』, p. 116 (2004).
- 3) S. E. Molis: "Polyimides: Materials, Chemistry and Characterization", p. 659 (1989, Elsevier).
- 4) A. Kubono, H. Higuchi, S. Umemoto, N. Okui: Thin Solid Film, 232, p. 256 (1993).