

高温・高圧下での紫外線照射によるベンゾフェノン含有 ポリイミドの分子間架橋反応と屈折率変化

東工大院理工 ○村上 公也・安藤 慎治

[要旨]

ポリイミド(PI)の熱伝導・光物性制御を目的として、高圧印加が高分子の凝集状態と屈折率に与える効果に着目し、紫外線(UV)照射による分子間架橋反応を利用して高圧下(400 MPa, 4,000 気圧)で稠密化した凝集状態の固定を試みた。UV照射時の温度・圧力が架橋反応率と屈折率上昇に与える効果を考察した。常温常圧下でのUV架橋によりPIの屈折率は上昇し、これは凝集状態の稠密化によると考えられる。UV照射時間が一定の場合、高温下で架橋すると常温下に比べ架橋反応率が上昇し、これは反応速度の増大によると考えられる。高圧下架橋試料は常圧下架橋試料に比べ0.001~0.002程度高い屈折率を示した。両者の架橋反応率はほぼ等しく、高圧下架橋試料における蛍光強度の圧力依存性は常圧下架橋試料に比べて小さいため、両者の屈折率変化の差は凝集状態の稠密さの違いに起因する。このことから、高圧下で稠密化したPIの凝集状態はUV架橋により部分的に固定され、屈折率の上昇量が增大することが示された。

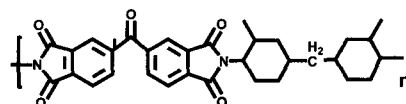
[緒言]

高分子材料の物性(光学物性, 熱伝導性等)には凝集状態の疎密が大きな影響を及ぼすことが知られている。中でも屈折率は高い精度($<\pm 0.0003$)で測定が可能であり、凝集状態による変化を敏感に反映する[1]。高分子の凝集状態を制御する方法としてこれまで熱処理や圧力印加[2-3]が試みられてきたが、圧力印加を行った場合、高圧下において常圧下とは異なる物性が観測されるものの、除圧後は加圧前の状態に戻ることが多い[4]。高分子の高次構造の固定方法としては、液晶化合物の配向を固定する目的で、UV架橋による構造固定化を試みた例が報告されている[5]。また、ベンゾフェノン含有PIに対しUV照射を行うと、光励起により生じた三重項のベンゾフェノンが水素引抜きを行い、生じたラジカル同士の結合により架橋反応が起こることが知られる[6]。

そこで本研究では、高圧印加により稠密化した凝集状態を固定する目的で、ベンゾフェノン含有PIに対して高圧(400 MPa, 4,000 気圧)を印加し、高圧下でのUV照射により分子間架橋を誘起させた後、常圧下架橋試料と高圧下架橋試料の屈折率を評価して、分子間架橋反応の圧力効果を検討した。

[実験]

ベンゾフェノン含有PI: BTDA-DMDHM (Scheme.1)の前駆体となるポリアミド酸溶液を調製して基板上に塗布・製膜し、最高250°Cの熱イミド化によりPI薄膜を得た。この薄膜に対して異なる温度、圧力下で紫外線(UV)照射を行い、分子間架橋反応を誘起した後、赤外吸収(FT-IR)スペクトルによ



Scheme 1 BTDA-DMDHM polyimide.

り反応率(転化率)を算出した。UV光源としては浜松ホトニクス製 UV-LED L10561(波長 365 nm)を用いた。次いで、高圧セル内で高圧(400 MPa)を印加した試料に UV 照射を行った後、プリズムコープラー(Metricon PC-2010)を用いて 3 波長(845 nm, 1324 nm, 1558 nm)での屈折率を測定した。UV 架橋後の試料について、異なる圧力下で蛍光スペクトル測定(日立製作所製 F-4500)を行い、蛍光強度の圧力依存性を比較することで、凝集状態の疎密について定性的な評価を行った。また、IR スペクトルの帰属を目的とし、密度汎関数(DFT)計算を行った。計算パッケージには Gaussian 09 B.01 を使用し、Functional には B3LYP を用いた。構造最適化はまず小さな基底関数系(3-21G(d))で行い、次いで大きな基底関数系(6-311G(d))で行った。振動数計算には 6-311G(d)を用い、実測値と良く一致することが経験的に知られる scaling factor(0.98)により波数を補正した。

[結果と考察]

(1)紫外線照射に起因する架橋反応の反応率算出

UV 照射と同時に *in situ* で測定した BTDA-DMDHM の IR スペクトルを Fig.1 に示す。1771, 1715, 1360 cm^{-1} のピークはイミド構造に特徴的である。UV 照射時間の増加に伴い、1670, 1293, 1246 cm^{-1} では吸光度の減少が、3450 cm^{-1} 付近では吸光度の増大が観察された。架橋前の PI のモデル化合物(M_{pr})とすでに知られているベンゾフェノン含有 PI の反応機構[6]から推測した架橋生成物のモデル化合物(M_{ir})の構造を Scheme 2 に示し、これらについての振動数計算の結果を Fig.2 に示す。実測における 1670, 1293, 1246 cm^{-1} でのピークに対応する吸収ピークは M_{pr} では観測されるものの、 M_{ir} では観測されない。一方、3450 cm^{-1} でのピークに対応する吸収ピークは M_{ir} でのみ観測された。DFT 計算より 1670 cm^{-1} での吸収ピークはベンゾフェノンのカルボニル基の伸縮、1293 及び 1246 cm^{-1} での吸収ピークはベンゾフェノンのカルボニル部の炭素及びベンゼン環の協同的な伸縮、3450 cm^{-1} での吸収ピークは架橋生成物の OH 基の伸縮に起因することが明らかとなった。本研究では、UV 架橋に伴う 1670, 1293, 1246 cm^{-1} の各ピークにおける吸光度の減少量に着目することで、IR スペクトルによる架橋反応率の算出を試みた。これらのピーク位置においては、着目したピークに加え、複数のピークが重なり合っていると考

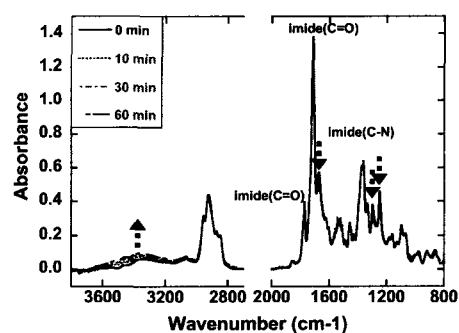
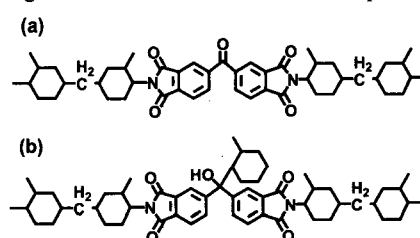


Fig.1 Effect of UV irradiation on IR spectra.



Scheme 2 Structures of model compounds (a) M_{pr} and (b) M_{ir} .

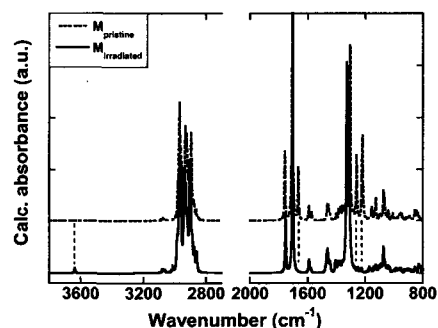


Fig.2 Calculated IR spectra of the model compounds.

えられるため、Fig.3 に示すように、ローレンツ曲線を用いてスペクトルのフィッティングを行い、Fig.4 に示すように、UV 照射前のピーク強度を基準として相対強度を算出することで架橋反応率を求めた。各ピークから算出した架橋反応率はほぼ等しく、UV 照射を 60 min 行った時点での架橋反応率は 1670, 1293, 1246 cm^{-1} の各ピークからそれぞれ 33.6, 31.1, 32.0 % と算出された。

(2) 紫外線照射による屈折率変化

1247 cm^{-1} の IR ピークから算出した架橋反応率と波長 1324 nm で測定した屈折率の関係を Fig.5 に示す。架橋反応率が增大するにつれて屈折率が明確に上昇している。他の測定波長においても同様の傾向が観測された。透明な高分子物質の屈折率は下記の Lorentz-Lorenz 式 eq.1 で表される。

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \cdot K_p \cdot \frac{\alpha}{V_{vdw}} \quad (1)$$

ここで、 n は屈折率、 K_p はパッキング係数であり、分子の凝集状態を表現する。 α は分極率、 V_{vdw} は van der Waals 体積である。この式から屈折率は分子のパッキングと体積当たりの分極率によって定まる。架橋密度が上昇すると密度、屈折率がともに上昇することが報告されており[7]、このことから UV 架橋による PI の屈折率上昇は分子間の凝集状態が稠密化したためと考えられる。

(3) 高温高圧下紫外線照射による屈折率変化

異なる温度、圧力下で UV 照射を行った場合の架橋反応率の変化を Fig.6 に示す。架橋時温度を高く(室温→80°C)することで反応率が大きく上昇する。これは、反応速度の上昇に起因すると考えられる[8]。一方、反応率に対する架橋時圧力の影響は小さい。これは、400 MPa までの加圧ではベンゾフェノン含有 PI の UV 架橋を引き起こす局所的な運動[8]が抑制されなかったことに起因すると考えられる。

異なる圧力下で UV 照射した場合の反応率と屈折率の関係を Fig.7 に示す。高圧下架橋試料は常圧下架橋試料に比べ 0.001~0.002 高い屈折率を示した。これは、高圧印加に

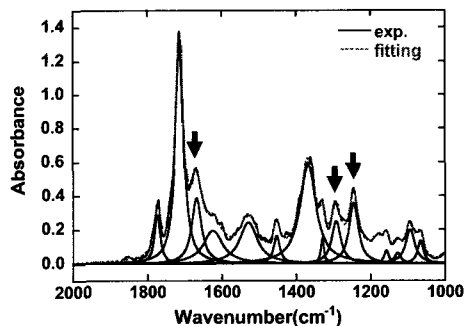


Fig.3 Curve fitting of IR spectrum.

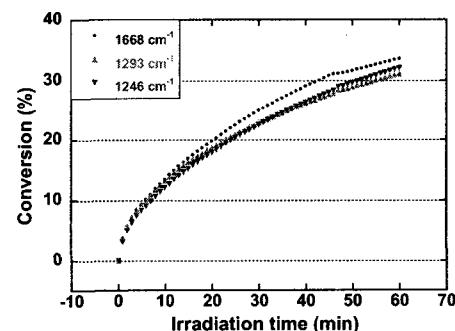


Fig.4 Relationship between conversion and irradiation time.

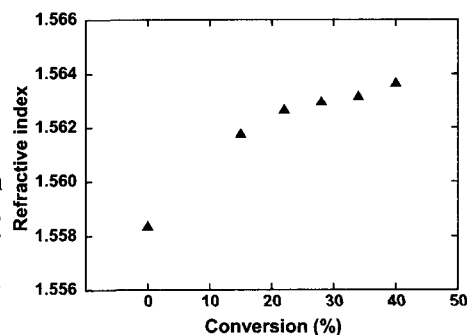


Fig.5 Relationship between conversion and refractive index.

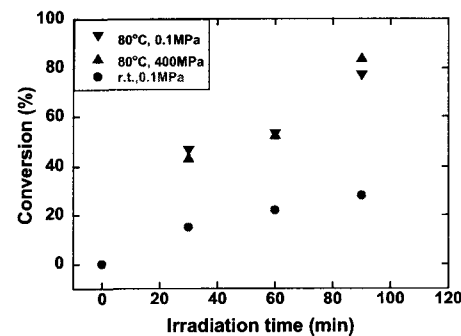


Fig.6 Effect of pressure and temperature on conversion.

より稠密化した凝集状態が架橋により部分的に固定化され、高圧下架橋試料が常圧下架橋試料より稠密な凝集状態を有するためと考えられる。

(4) 蛍光挙動の圧力依存性観測による架橋後試料の凝集状態評価

異なる圧力下で測定した、常圧下架橋試料及び高圧下架橋試料の蛍光スペクトル(励起波長： $\lambda_{ex}=397$ nm)を Fig.8 に示す。いずれの試料においても、高圧印加に伴い蛍光強度の減少が観測された。これは、分子間距離の減少により分子間の無輻射失活(濃度消光)が増大することに起因する。加圧前に稠密な凝集状態を有する試料では圧力印加に伴う凝集状態の変化量が小さくなるため、蛍光強度の圧力依存性が小さくなる。高圧下架橋試料における蛍光強度の圧力依存性は常圧下架橋試料に比べて明確に小さいことから、高圧下架橋試料は常圧下架橋試料に比べて稠密な凝集状態を有することが示された。

[結論]

ベンゾフェノン含有 PI のカルボニル部由来の IR ピークの吸光度減少量から UV 照射による分子間架橋反応率を算出した。常温常圧下での UV 架橋によりベンゾフェノン含有 PI の屈折率が上昇したことから、架橋による凝集状態の稠密化が示された。架橋時温度を上昇させることで架橋反応率が上昇したことから、高温下では反応速度が上昇することが示された。また、高圧下架橋試料は常圧下架橋試料に比べてより大きな屈折率上昇を示した。高圧下架橋試料は常圧下架橋試料に比べてより小さな蛍光強度の圧力依存性を示したことから、架橋時圧力の違いによる屈折率変化量の違いは凝集状態の違いに起因することが示された。以上の議論から、UV 架橋により高圧下で稠密化した PI の凝集状態を部分的に固定でき、架橋による屈折率の上昇量が増大することが示された。

[参考文献]

- [1] Y. Terui and S. Ando, *J. Polym. Sci., Part B*, **42**, 2354 (2004). [2] K. Takizawa, J. Wakita, S. Azami, and S. Ando, *Macromolecules*, **44**, 349 (2011). [3] J. Wakita, and S. Ando, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 8835 (2009). [4] B. Tonpheng and O. Andersson, *Euro. Polym. J.*, **44**, 2865 (2008). [5] G. Maxein, S. Mayer, and R. Zentel, *Macromolecules*, **32**, 5747 (1999). [6] M. Hasegawa, K. Horie, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 259 (2001). [7] A. A. Askadskii, *Polym. Sci. U.S.S.R.*, **32**, 2061 (1990). [8] H. Higuchi, T. Yamashita, K. Horie, and I. Mita, *Chem. Mater.*, **3**, 188 (1991).

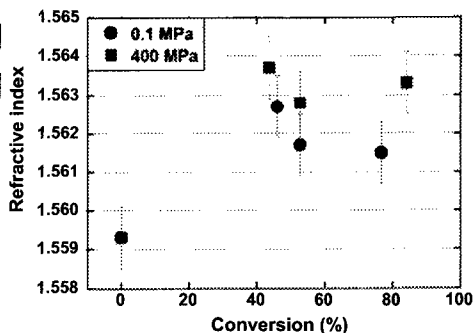


Fig.7 Effect of pressure and temperature on conversion.

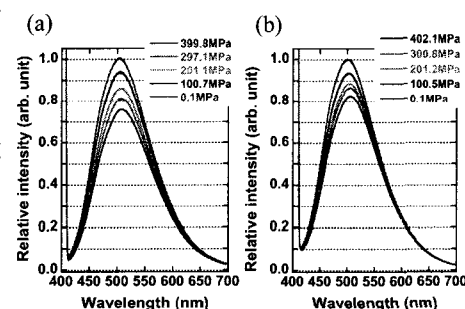


Fig.8 Fluorescence spectra of UV-irradiated PI films under (a) 0.1 MPa, (b) 400 MPa (exciting wavelength=397 nm).