

酸無水物部分に屈曲構造を有する半芳香族ポリイミドの 超高圧印加による凝集状態変化

東工大院理工 ○福留 浩志・滝沢 和宏・安藤 慎治

【要旨】

主鎖に屈曲構造を有するポリイミド (PI) の凝集状態を明らかにするため、PI 薄膜の超高圧印加 (~8 GPa) に伴う紫外/可視光吸収・蛍光スペクトル変化の解析を試みた。圧力印加に伴う光吸収端波長のエネルギーシフトおよび蛍光強度変化を比較することにより、屈曲構造を有する *a*BPDA から合成される PI は直線的な構造を有する *s*BPDA から合成される PI 比べ、大気圧下および超高圧下において相対的に疎な凝集状態を形成しており、高圧印加により大きな圧縮が生じることが明らかとなった。

1. 緒言

“主鎖に屈曲構造を有するポリイミド (PI)” は、耐熱性・耐薬品性・機械的強度などの PI 本来の諸物性を保ちつつ加工性・透明性に優れる点から注目されている。PI 材料の各種物性が分子鎖の化学構造だけでなく凝集状態とも密接な関係があることから、高機能 PI 材料を開発する上で、PI の凝集状態と分子構造の相関を明らかにすることは重要である。一般に、PI の凝集状態を明らかにする目的には X 線回折が用いられるが、非晶性が高い PI への適用は困難である。そのため、“主鎖に屈曲構造を有する非晶性 PI” の凝集状態については、これまで詳細な測定や議論がなされてこなかった。PI は有機溶媒に不溶であるため、分子鎖の凝集状態を変化させる外部摂動として“静水圧の印加”が有効であり、これまで我々は圧力印加による PI の凝集状態変化と光学特性、凝集構造の相関を明らかにしている[1-6]。そこで、主鎖に屈曲構造を有する PI の凝集状態の解明を目的として、直線性の高い PI および屈曲構造を有する PI について、超高圧下 (8 万気圧以下) における光学物性の測定および解析を行った。

2. 実験

超高圧下における光学測定には、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物の構造異性体 2 種 (*s*BPDA, *a*BPDA) から合成される PI 及びそれらに蛍光性末端基を導入した PI を用いた (Fig. 1)。これらの半芳香族 PI 薄膜は、ポリアミド酸シリルエステル溶液をそれぞれ Si 基板上にスピコートし、その後 N₂ 雰囲気下で熱イミド化することで得た。加圧装置としてダイヤモンドアンビルセル (Fig. 2)、静水圧媒体に混合シリコンオイル、試料として一辺約 0.15 mm に切断した PI 薄膜を用いた。ダイ

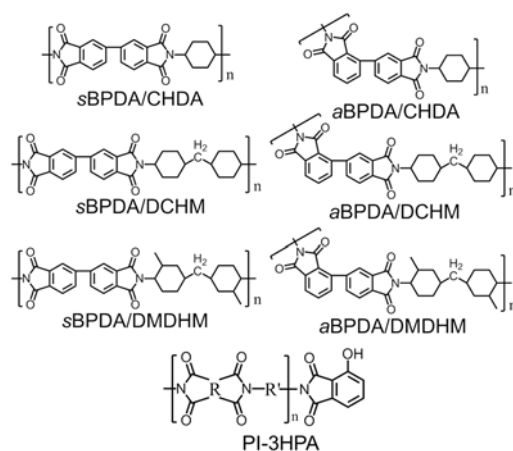


Fig. 1 Molecular structures of PIs

ヤモンドのキュレット面は直径 600 μm , ガasketには厚さ 200 μm のステンレスを用い, ガasketに約 210 μm 径の穴を開けて試料室とした. 試料室内の圧力はルビー片の蛍光シフト値から算出し[3], 各試料に約 8 GPa までの超高压を印加して超高压実験を行った.

紫外/可視 (UV/vis) 光吸収スペクトル測定的光源には浜松ホトニクス製 Xe ランプ (150 W), 蛍光スペクトル測定の励起光源には波長 360 nm の紫外 LED を用いた.

3. 結果と考察

*s*BPDA/DCHM 薄膜の超高压下における UV/vis 光吸収スペクトルを Fig. 3a に示す. 圧力印加に伴い光吸収スペクトルの吸収端は長波長シフトした. これは, 圧力印加に伴って分子鎖間距離が短縮することで, 分子間 van der Waals 相互作用に起因する安定化効果が増大するためと考えられる (この相互作用は分子鎖間距離のほぼ 6 乗に反比例する). また, *a*BPDA/DCHM 薄膜の UV/vis 光吸収スペクトルの吸収端も超高压印加にともない長波長シフトした (Fig. 3b). これは, *s*BPDA/DCHM と同様, 圧力印加に伴い分子鎖間距離が短縮したことで, van der Waals 相互作用が増大したためと考えられる. 圧力印加による *s*, *a*BPDA/DCHM の光吸収帯の長波長シフトを比較するため, 光学密度 (OD) が 1.0 となる光吸収端波長のエネルギーシフト値を圧力に対してプロットした (Fig. 4). 全ての圧力域において *s*BPDA/DCHM の吸収端波長の圧力変化に対するエネルギーシフト値の変化量 $\Delta\varepsilon/\Delta p$ は *a*BPDA/DCHM と比べ大きな値を示した. これは, 分子鎖間距離が小さな PI ほど同距離の短縮に伴う van der Waals 相互作用増大の効果が大きいことに起因している. BPDA/DCHM と同様に, BPDA/CHDA および

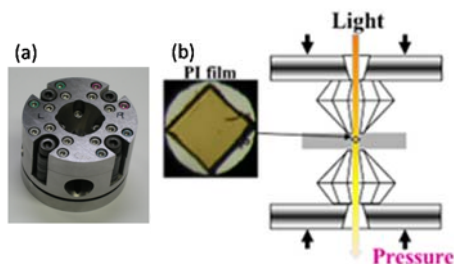


Fig. 2 (a) Appearance and (b) schematic illustration of diamond anvil cell (DAC)

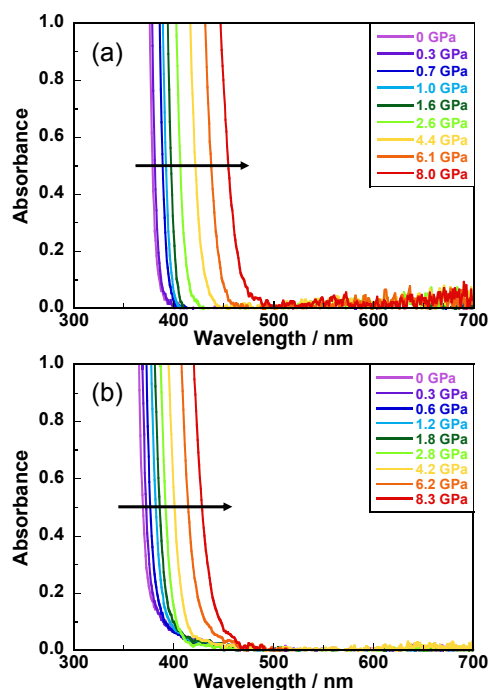


Fig. 3 UV-vis absorption spectra of (a) *s*BPDA/DCHM and (b) *a*BPDA/DCHM under high pressure.

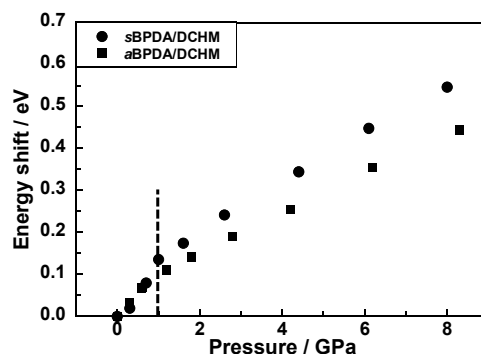


Fig. 4 Energy shifts of *s*BPDA/DCHM and *a*BPDA/DCHM as a function of pressure.

BPDA/DMDHM 薄膜についても、光吸収スペクトルの吸収端は長波長シフトし、*s*BPDA-PI の $\Delta\varepsilon/\Delta p$ は *a*BPDA-PI と比べ大きな値を示した。したがって、全ての圧力域において屈曲構造を有する *a*BPDA-PI は直線性の高い *s*BPDA-PI と比べ、相対的に疎な凝集状態であることが明らかとなった。さらに、低圧域 (< 1 GPa) では高圧域 (> 1 GPa) に比べ、 $\Delta\varepsilon/\Delta p$ が顕著に大きいことから、低圧域ではおもに自由体積の圧縮を伴う大きな圧縮が生じ、高圧域ではおもに構造変化（結合長の短縮など）を伴う圧縮が生じたと考察した。さらに、異なるジアミン間で $\Delta\varepsilon/\Delta p$ を比較するため、圧力に対してエネルギーシフト値をプロットした (Fig. 5)。*s*BPDA-PI では、 $\Delta\varepsilon/\Delta p$ が *s*BPDA/CHDA ($n=1.719$) > *s*BPDA/DCHM ($n=1.619$) > *s*BPDA/DMDHM ($n=1.565$) の順に大きく、大気圧下における屈折率の順序と一致している。このことは、大気圧下で形成された凝集状態が密である PI は、超高圧下においても相対的に密な凝集状態を形成していること示唆している。一方、*a*BPDA-PI では異なるジアミン間で $\Delta\varepsilon/\Delta p$ の違いはとても小さく、*s*BPDA/DMDHM に近い値を示した。これは、屈曲構造の導入により密な凝集状態の形成が阻害されることで、*s*BPDA/DMDHM と同程度の凝集状態を形成していることを示唆している。

次に、*s*BPDA/DCHM の末端を蛍光性基 (3HPA) で封止した *s*BPDA/DCHM-3HPA 薄膜の超高圧下における末端基蛍光のスペクトル変化を示す (Fig. 6a)。末端基蛍光の強度は圧力印加により減少した。これは圧力印加に伴い分子鎖間距離が短縮したことで、分子運動に起因する熱失活などの無輻射失活過程の寄与が増大したためと考えられる。同様に、他の PI 薄膜の末端基蛍光の強度は圧力印加により減少した。*s*BPDA/DCHM-3HPA と *a*BPDA/DCHM-3HPA の蛍光強度変化を比較するため、大気圧下での蛍光強度で規格化した強度比を圧力に対して図示した (Fig. 7)。屈曲構造

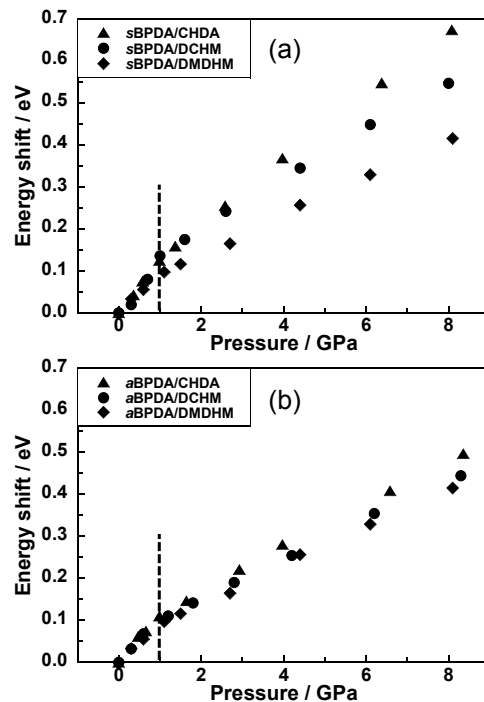


Fig. 5 Energy shifts of (a) *s*BPDA-PI and (b) *a*BPDA-PI as a function of pressure.

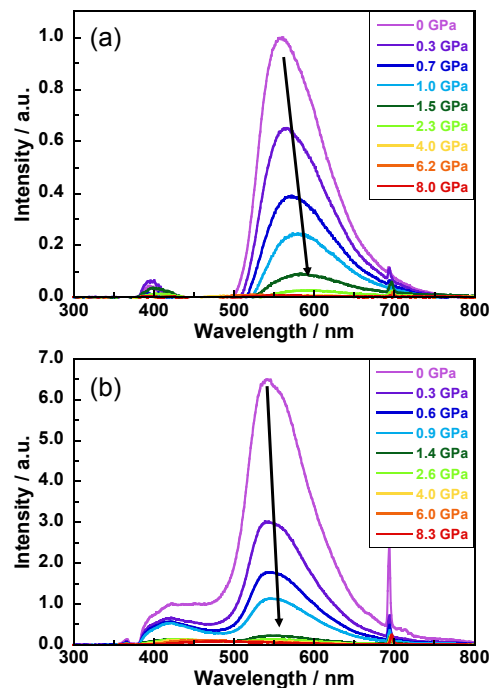


Fig. 6 Fluorescence spectra of (a) *s*BPDA/DCHM and (b) *a*BPDA/DCHM under high pressure.

を有する PI は直線性の高い PI に比べ、圧力印加により末端基蛍光の強度が大きく減少した。前者は後者に比べ分子鎖間距離の短縮が大きいため、無輻射失活過程の増大が顕著になったと考えられる。同様に、BPDA/CHDA-3HPA および BPDA/DMDHM-3HPA 薄膜についても、蛍光スペクトルの蛍光強度は圧力印加に伴って減少し、屈曲構造を有する PI は直線性の高い PI と比べ大きな蛍光強度の減少を示した。この事実から、屈曲構造を有する PI は直線性の高い PI と比べ、相対的に大きく圧縮されることが明らかとなった。

4. 結論

6 種の半芳香族 PI の超高压下における UV/vis 光吸収スペクトル測定および圧力印加に伴う光吸収端波長のエネルギーシフト値 $\Delta\varepsilon/\Delta p$ を比較することにより、屈曲構造を有する PI は直線性の高い PI に比べ全ての圧力域で相対的に疎な凝集状態を形成する。また、低压域 (< 1 GPa) では高压域 (>1 GPa) に比べ、 $\Delta\varepsilon/\Delta p$ が顕著に大きいことから、低压域ではおもに自由体積の圧縮を伴う大きな圧縮が生じ、高压域ではおもに構造変化（結合長の短縮など）を伴う圧縮が生じることが示唆される。全 6 種の半芳香族 PI の超高压下における蛍光スペクトル測定および圧力印加に伴う末端基蛍光の強度変化の比較より、屈曲構造を有する PI は直線性の高い PI に比べ相対的に大きく圧縮される。以上のことから、屈曲構造を有する PI は直線性の高い PI と比べ、大気圧下および超高压下において相対的に疎な凝集状態を形成し、かつ大きな圧縮が生じることが明らかとなった。

5. 参考文献

- [1] J. Wakita, S. Ando, *J. Phys. Chem., Part B.*, **113**, 8835-8846 (2009).
- [2] K. Takizawa, J. Wakita, S. Azami, S. Ando, *Macromolecules*, **43**, 2115 (2010).
- [3] J. Wakita, S. Inoue, N. Kawanishi, S. Ando, *Macromolecules*, **43**, 3594 (2010).
- [4] K. Takizawa, J. Wakita, S. Azami, S. Ando, *Macromolecules*, **44**, 349 (2011).
- [5] K. Takizawa, J. Wakita, K. Sekiguchi, S. Ando, *Macromolecules*, **45**, 4764-4771 (2012).
- [6] K. Takizawa, H. Fukudome, Y. Kozaki, S. Ando, *Macromolecules*, **47**, 3951-3958 (2014).
- [7] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, *J. Appl. Phys.*, **44**, 5377 (1973).

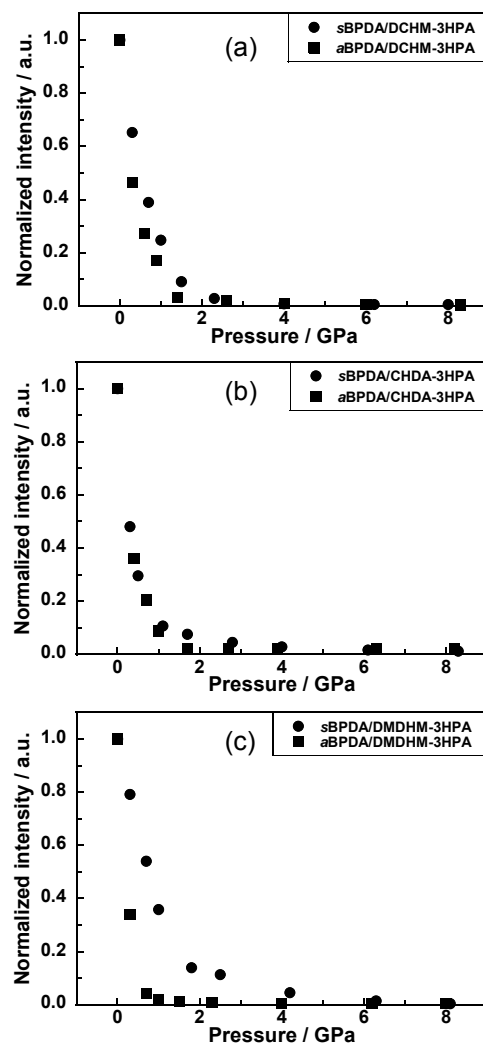


Fig. 7 Intensities of fluorescence peaks of (a) BPDA/DCHM, (b) BPDA/CHDA, and (c) BPDA/DMDHM as a function of pressure.