

アミド結合を有するポリイミドの超高压印加による 水素結合の強度変化

Variations in Intermolecular Hydrogen Bonding Strength of Polyimide Containing Amide Linkages Induced by Very High Pressure

藤原 瑛右¹, 石毛 亮平¹, 安藤 慎治^{1,*}

¹ 東京工業大学 物質理工学院, 〒152-8552 目黒区大岡山 2-12-1-E4-5

Eisuke Fujiwara¹, Ryhohei Ishige¹, Shiji Ando^{1,*}

¹Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2, Meguro-ku, Tokyo 152-8551, Japan

1 はじめに

代表的なスーパー・エンブレであるポリイミド (PI) の光・熱・電気物性は、化学構造のみならず分子間相互作用や凝集状態と密接に関係している。我々はこれまで、凝集構造の稠密化や分子間水素結合性基の導入が PI 分子鎖の局所運動を抑制し、体積熱膨張率を低減させることを報告した [1, 2]。そこで、水素結合性基の効果的な導入により PI の凝集構造をさらに稠密化できれば、更なる熱膨張率の低減が期待できる。PI の凝集状態を制御する手段として“超高压印加”が有効である [3]。本研究では、水素結合形成能をもつ PI とその類似構造で水素結合能のない PI について、超高压下における広角 X 線回折 (WAXD) および FT-IR 測定を用い、凝集状態変化と水素結合強度の圧力依存性を検証して、超低熱膨張性 PI に向けた知見の獲得を目的とした。

2 実験

水素結合能を有するアミド結合と、有さないエステル結合を繰り返し単位に含む全芳香族 PI の高結晶性粉末 (*s*BPDA/DABA、*s*BPDA/APAB) (図 1) を調製し、超高压下における WAXD および FT-IR 測定を行った。PI の高結晶性粉末は溶液熱イミド化法により調製した [4]。超高压印加には、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた (図 2)。圧力媒体として WAXD 測定には混合シリコンオイル、FT-IR 測定には KBr を用いた。印加圧力は、試料室内に Ruby 片を封入し、その蛍光の圧力によるピークシフト値 ($\Delta\lambda$) と圧力 (P) の関係式 $P=2.74 \Delta\lambda$ を用いて計測した [5]。大気圧から約 2 GPa までの、超高压下における WAXD 測定は物質構造科学研究所・放射光科学施設 (Photon Factory) BL-10C、FT-IR 測定は当研究室の日本分光製 顕微 IR 装置 IRT-3000 を用いて行った。

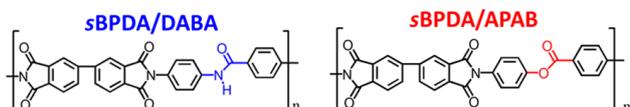


図 1 : 本研究で使用した PI の構造式

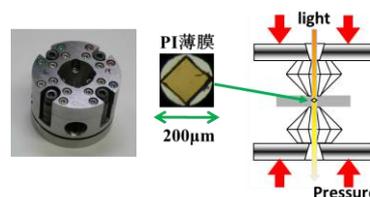


図 2 : ダイヤモンドアンビルセル (DAC) の写真(左)と断面の模式図(右)

3 結果と考察

*s*BPDA/DABA および *s*BPDA/APAB の超高压印加に伴う WAXD パターン変化を図 3 に示す。低压領域 (~約 2 GPa) において、分子鎖間方向 (*a*, *b* 軸) の秩序性を反映する回折ピークは、分子鎖軸方向 (*c* 軸) の秩序性を反映するそれに比べ、加圧に伴い相対的に大きくシフトする。これは PI の体積圧縮がおもに分子鎖間に存在する自由体積の減少に起因するためと考えられる [3]。したがって、図 3 で観測された各 PI の 2 つの回折ピークについて、加圧に伴うシフトが相対的に大きいピークを分子鎖間横方向 (*a*, *b* 軸) の面間隔、一方、わずかなシフトを示すピークを分子鎖軸方向 (*c* 軸) の面間隔の回折ピークと帰属した。大気圧~約 1.6 GPa の低压領域において、*s*BPDA/APAB の分子鎖間を反映する回折ピークは、*s*BPDA/DABA のそれに比べて相対的に大きくシフトした (図 4)。このことから低压領域において *s*BPDA/APAB は *s*BPDA/DABA に比べて、相対的に大きな自由体積を有することが示唆される。

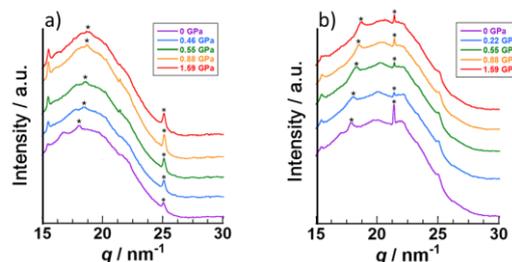


図 3 : a) *s*BPDA/DABA, b) *s*BPDA/APAB の圧力可変 X 線回折強度プロファイル (*: *c* 軸, *: *a*, *b* 軸)

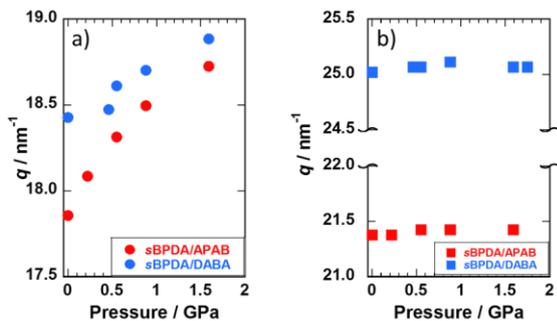


図4：圧力印加に伴う a) a, b 軸, b) c 軸の回折ピーク位置のシフト

sBPDA/DABA および sBPDA/APAB の超高压印加に伴う FT-IR スペクトルの変化を図 5 に示す。PI に特徴的な吸収ピーク (イミド環の C=O 逆対称伸縮振動 (1720 cm⁻¹ 付近)、C=O 対称伸縮振動 (1775 cm⁻¹ 付近) は、圧力増加に伴い高波数シフトした (図 5 a), b))。これは加圧によって PI の凝集状態が稠密化し、化学結合長が短縮することで、結合定数 (k) が増大したためと考えられる。

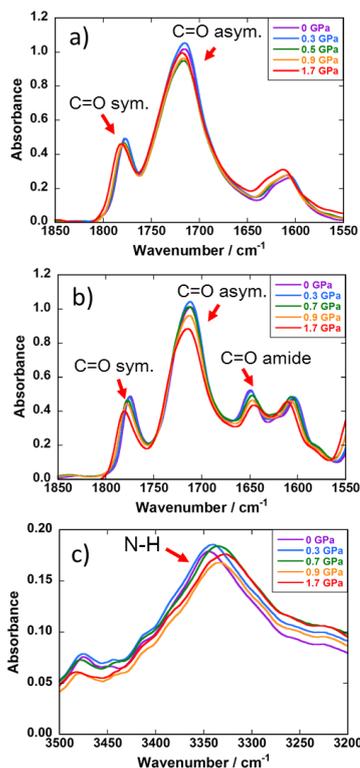


図5：各圧力下での a) sBPDA/APAB および b), c) sBPDA/DABA の IR スペクトル

一方、sBPDA/DABA のアミド結合の C=O 伸縮振動ピーク (図 5 b)) および水素結合性 N-H 伸縮振動ピーク (図 5 c)) のシフト挙動は、他の振動ピーク挙動と異なり圧力増加に伴い低波数シフトした。この特異な挙動は、水素結合を形成する H 原子と O 原子が圧縮により近接し、水素結合強度が増大することにより説明できる。一般に水素結合の強度が増大

すると、H···O 間距離は減少し C=O 結合と N-H 結合とが伸長することが知られている。上記の実験では、水素結合強化による共有結合長の増大効果が、圧縮による結合長の短縮効果を上回ったために、結合定数 (k) が減少し、結果として低波数シフトが観測されたと考察できる。したがって、高压印加によりアミド結合を有する PI 分子鎖の凝集状態が稠密化するとともに水素結合が強化されたと考えられる。また、二重結合は単結合に比べて結合が強固なことから、C=O 伸縮振動のピークシフトは N-H 伸縮振動のピークシフトに比べて小さいと考えられる (図 6)。

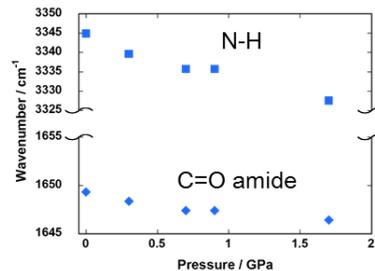


図6：圧力印加に伴うアミド結合の C=O 伸縮振動ピークおよび N-H 伸縮振動ピークシフト

4 まとめ

水素結合能を有する PI (sBPDA/DABA) と有しない PI (sBPDA/APAB) の超高压下における構造変化を WAXD および FT-IR 測定に基づいて比較・考察した。超高压下での WAXD 測定から、大気圧～約 1.6 GPa において、sBPDA/DABA は sBPDA/APAB に比べ、相対的に小さな自由体積を有することが示された。これは分子間の水素結合ネットワークの形成によると考えられる。また、超高压下における FT-IR 測定から、sBPDA/DABA の大気圧～約 1.7 GPa では、体積圧縮による分子鎖間距離の稠密化に伴って水素結合強度が増大することが示された。これらの事実より、水素結合性 PI の凝集構造を稠密化できれば、水素結合に基づく分子間相互作用が増大し PI 分子鎖の局所運動が抑制されることで、体積熱膨張の大幅な低減化が期待できる。

参考文献

- [1] 岡田朋大, 溝呂木将, 関口健治, 安藤慎治, 高分子学会予稿集, **62**(1), 700 (2013).
- [2] 岡田朋大, 安藤慎治, ポリイミド最近の進歩 2014, **21**, 92 (2014).
- [3] K. Takizawa, J. Wakita, S. Azami, S. Ando, *Macromolecules*, **44**, 349 (2011). *ibid.* **45**, 4764 (2012). *ibid.* **47**, 3951 (2014).
- [4] 永田康久, 大西祐輝, 梶山千里, 高分子論文集, **53**(1), 63 (1996)
- [5] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, *J. Appl. Phys.*, **44**, 5377 (1973).

* sando@polymer.titech.ac.jp