

# アミド・エステル結合を主鎖に有するポリイミドの結晶構造における 超高圧印加に伴う圧縮挙動の解析

## Analysis of Compression Behaviors of Crystalline Structures of Polyimides containing Amide or Ester Linkage in the Main Chain under Very High Pressure

藤原 瑛右<sup>1</sup>, 石毛 亮平<sup>1</sup>, 安藤 慎治<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> 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 Fujiwara<sup>1</sup>, Ryhohei Ishige<sup>1</sup>, Shiji Ando<sup>1,\*</sup>

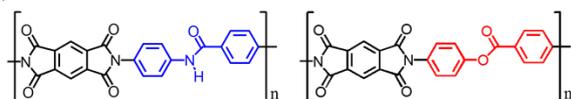
<sup>1</sup>Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2, Meguro-ku, Tokyo 152-8551, Japan

### 1 はじめに

ポリイミド (PI) は耐熱性・耐薬品性・機械的強度に優れたスーパー・エンブレであり, 次世代の電子・光学材料として期待されている. PI の光・電子・熱物性は, 化学構造 (一次構造) のみならず凝集状態 (分子鎖充填の粗密) と密接に関係している. 我々は PI の凝集状態を変化させる外部摂動としての「高圧印加」に着目し, これまで超高圧下における PI の凝集状態変化と光学特性の相関を解析することによって, PI の物性制御に対する圧力印加の有効性を示した [1]. 分子鎖の凝集状態変化に起因する光学物性の変化は分子鎖間の相互作用に媒介されるが, 両者の相関については詳細な構造解析に基づく体系的な議論がなされていない. そこで本研究では, 主鎖にアミド結合を有し強固な引力相互作用の一種である分子間水素結合形成が期待される PI と, その構造類縁体である主鎖にエステル結合を有する非水素結合性 PI の高結晶性粉末試料に対して, 超高圧下における広角 X 線回折 (WAXD) および赤外吸収 (IR) スペクトル測定を行い, 水素結合能の有無による PI の凝集状態および分子間相互作用の分子レベルでの解明を目的とした.

### 2 実験

主鎖にアミド結合およびエステル結合を有する全芳香族 PI の高結晶性粉末 (PMDA/DABA, PMDA/APAB) (図 1) を溶液熱イミド化法 [2] によって調製し, 超高圧下における WAXD および FT-IR 測定を行った. 超高圧印加にはダイヤモンドアンビルセル (DAC) (図 2) を用い, 印加圧力は試料室内に封入した Ruby 片の蛍光波長のピークシフト値 ( $\Delta\lambda$ ) と圧力 ( $P$ ) の関係式  $P=2.74 \cdot \Delta\lambda$  から算出した [3]. 圧力媒体として WAXD 測定には Daphne7474 ((株)出光興産), FT-IR 測定には KBr を用いた. 大気圧から約 4



PMDA/DABA

PMDA/APAB

図 1 : 本研究で使用した PI の構造式

GPa までの超高圧下における WAXD 測定は物質構造科学研究所・放射光科学研究施設 (Photon Factory) BL-10C, FT-IR 測定は当研究室の顕微 IR 装置 (JASCO IRT-3000 (株)日本分光)を用いて実施した.

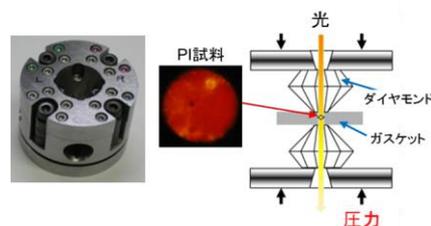


図 2 : ダイヤモンドアンビルセル (DAC) の写真 (左) と断面の模式図 (右)

### 3 結果および考察

PMDA/DABA 結晶性粉末の超高圧下における WAXD 強度プロファイルを図 3a に示す. 2 種の PI 結

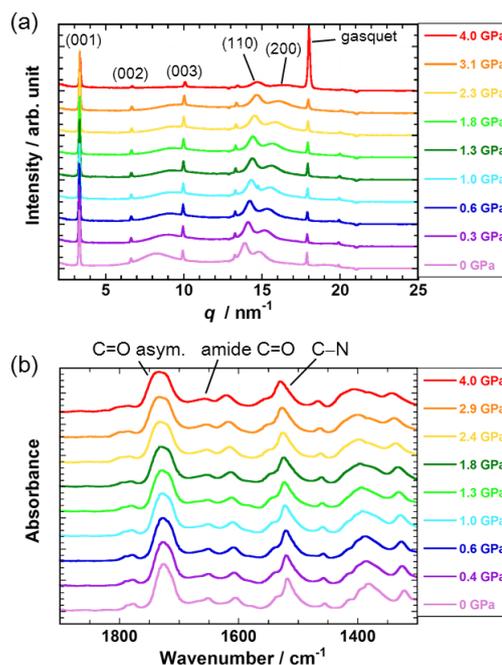


図 3 : PMDA/DABA の超高圧下における a) WAXD プロファイル, b) IR スペクトル

晶は直方晶に帰属され [4], 分子鎖軸方向の繰り返し長 ( $c$ -軸長) に対応する(00 $l$ )回折ピークおよび分子鎖間 ( $a$ -,  $b$ -軸方向) の周期に対応する( $hk0$ ) 回折のピーク位置は圧力増大に伴い低角側へシフトし, 圧力印加により結晶格子が収縮したことが明かである. 各圧力における格子定数から歪み  $\varepsilon = \Delta d/d_0$  ( $d_0$ : 0 GPa での格子定数,  $\Delta d$ : 圧力印加による格子定数の変化量) を算出し, 各結晶軸方向の圧縮挙動を検討した. PMDA/DABA の超高圧印加に伴うFT-IR スペクトル変化を図 3b に示す. イミド環のC-N伸縮振動 (1370  $\text{cm}^{-1}$  付近) および C=O 逆対称伸縮振動 (1720  $\text{cm}^{-1}$  付近) の IR ピークは, 圧力増大に伴い高波数側へシフトした. これは加圧による凝集状態の稠密化に伴って結合長が短縮するとともに, 結合定数 ( $k$ ) が増加したためと解釈できる.

IR ピーク位置の圧力依存性から, 両者PIの体積圧縮に伴う分子構造・凝集状態および水素結合構造の変化について考察することができる. まず, 分子鎖軸方向 ( $c$ -軸方向) の圧縮挙動を両PI 試料について比較する. PMDA/APAB および PMDA/DABA の  $c$ -軸方向の格子定数は,  $\sim 4$  GP の加圧によりともに 1.1% 減少した (図 4a). また PMDA/APAB および PMDA/DABA の C-N 伸縮振動ピークは, 圧力印加により高波数へシフトした (図 4b). C-N 伸縮振動はPI 分子鎖軸と平行な遷移モーメントを有するため, その波数変化は  $c$ -結晶軸方向の圧縮に起因し, 分子鎖方向の結合長変化に対応すると考えられる. また図 4b において, PMDA/APAB および PMDA/DABA の C-N 伸縮振動ピークは, 4 GPa までの圧力印加によってそれぞれ 15.8  $\text{cm}^{-1}$ , 25.3  $\text{cm}^{-1}$  の高波数シフトし,

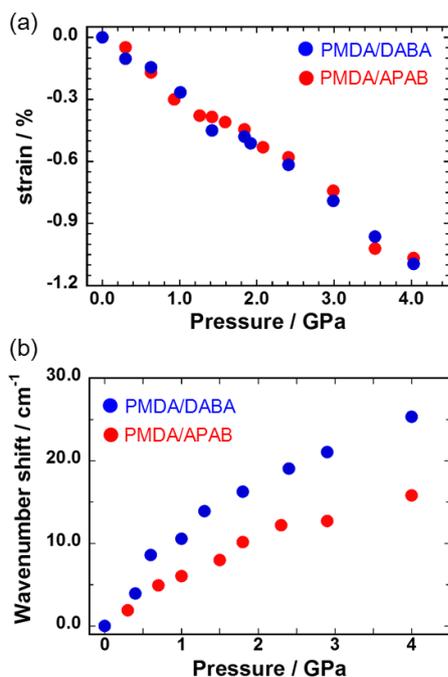


図 4: PMDA/DABA および PMDA/APAB の圧力印加に伴う a)  $c$ -軸方向の歪み ( $\varepsilon$ ), b) イミド環の C-N 伸縮振動のピーク波数の圧力依存性.

後者の結合定数  $k$  の増大がより顕著であることが示唆される. これはエステル結合部に比べ, 平面構造を有するアミド結合部において圧縮に伴う結合角変化などの形態変化が生じにくく, 結果として C-N 結合部に応力集中が生じたためと解釈できる.

一方, 分子鎖間方向 ( $a$ -,  $b$ -軸方向) の圧縮挙動を比較すると, 4 GPa までの圧力印加による  $a$ -軸方向の格子定数の減少は, 両者 PI においてともに 8.2% であるが (図 5a),  $b$ -軸方向の格子定数の減少は, PMDA/APAB で 6.2%, PMDA/DABA で 4.2% であり, 水素結合性 PI の結晶格子が圧縮されにくいことを見出した (図 5b). 大気圧(0.1 MPa)下における PMDA/APAB および PMDA/DABA の  $a$ -,  $b$ -軸の格子定数を比較すると,  $a$ -軸の格子定数は両者ともに 8.40 Å であるが,  $b$ -軸の格子定数はそれぞれ 5.25 Å, 5.21 Å と, 水素結合性 PI がより小さな値を示した. また, PMDA/DABA のジアミン部と類似の水素結合構造を形成すると推定される poly-(paraphenylene-terephthalamide)(PPT)の直方晶結晶に対して, 分子鎖

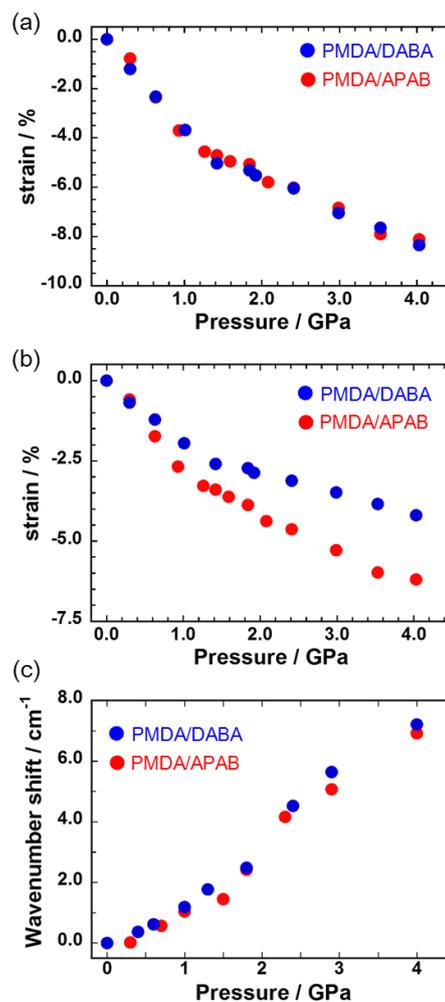


図 5: PMDA/DABA および PMDA/APAB の圧力印加に伴う a)  $a$ -軸方向, b)  $b$ -軸方向の歪み ( $\varepsilon$ ), c) イミド環の C=O 逆対称伸縮振動のピーク波数の圧力依存性.

間方向の周期長に対応する  $a$ -、 $b$ -軸の格子定数はそれぞれ 7.80 Å, 5.19 Å と報告され [5], PMDA/APABおよびPMDA/DABAの  $a$ -、 $b$ -軸の格子定数とほぼ同様の値を示している。さらに PPT 結晶における分子間水素結合の形成が  $b$ -軸方向である[4]ことから、PMDA/DABAが結晶格子中でPPTと同様の分子鎖の収容形態をとると仮定すると、 $b$ -軸方向に分子間水素結合が形成されることから、PMDA/APABに比べて $b$ -軸方向への歪みが抑制されると予想される。また、 $a$ -、 $b$ -軸方向の格子定数の加圧による変化率（減少率）は、低圧域（>1.0 GPa）において高圧域（<1.0 GPa）に比べ大きかった。さらに C=O 逆対称伸縮振動の吸収ピーク波数は、両者 PI ともに  $7.0 \text{ cm}^{-1}$  の高波数シフトを示し、高圧域においてより大きなシフト幅を示した（図 5c）。C=O 逆対称伸縮振動は、遷移モーメントを分子鎖間方向に有しており、このピーク波数変化は  $a$ -、 $b$ -軸方向の圧縮に起因すると考えられる。これらの結果は、両者 PI における結晶格子の圧縮機構が低圧域と高圧域で異なることを示唆している。低圧域での圧縮は分子間に存する自由体積減少の寄与が大きく、分子構造の直接的な変形量は小さいために、C=O 結合の  $k$  の増加率が比較的小さいと考えられる。一方、高圧域では、低圧域での圧縮により自由体積分率がすでに低下しており、収縮による分子構造（結合長）変化の寄与が相対的に大きくなるために、C=O 結合の  $k$  の増加率が増大し、IR ピーク位置のシフト幅が大きくなったと考えられる。したがって、低圧域では自由体積減少を主要因とする大きな圧縮、一方高圧域では自由体積圧縮に加え、結合長の短縮など分子鎖の形態変化に起因する分子構造の直接的な圧縮が生じていることが示唆される。

最後に、加圧による PMDA/DABA の水素結合構造（N-H $\cdots$ O=C）の変化について考察する。アミド結合の N-H 伸縮振動ピークは他の振動ピークとは異なり加圧により  $30 \text{ cm}^{-1}$  低波数へシフトし、結果として、圧縮による  $k$  の減少が示唆された（図 6）。これは水素結合構造において H 原子と向かい合う O 原子が圧縮により H 原子に接近し、水素結合強度が増大するモデルにより説明可能である。すなわち、水素結合強度の増大に伴って N-H 結合長が伸長し、結合定数

( $k$ ) が低下したと解釈できる [6]。つまり、圧力印加に伴う凝集状態の稠密化により PMDA/DABA の水素結合強度が増大すると考えられる。

#### 4 まとめ

主鎖にアミド結合を有する水素結合性 PI (PMDA/DABA) と、その構造類縁体である主鎖にエステル結合を有する非水素結合性 PI (PMDA/APAB) の超高压印加に伴う局所的な構造変化を WAXD (Photon Factory, BL-10C) および顕微 FT-IR 測定に基づいて比較・考察した。分子鎖軸方向 ( $c$ -軸方向) の圧縮には分子鎖の結合長変化が大きく寄与し、平面構造を有するアミド結合は平面構造を有しないエステル結合と比べて圧縮に伴う結合角の変化などが生じにくいことが示された。また、両者 PI の分子鎖間方向 ( $a$ -、 $b$ -軸方向) の圧縮挙動を比較すると、低圧域では主として自由体積減少による大きな体積圧縮が生じ、一方、高圧域ではおもに分子構造（結合長）の短縮を伴う形態変化による圧縮が生じることが示された。加えて、PMDA/DABA においては水素結合の効果により、PMDA/APAB に比べて  $b$  軸方位の圧縮率が小さくなることが示唆された。さらに PMDA/DABA の水素結合（N-H $\cdots$ O=C）の強度が加圧に伴い増大することが N-H 結合の結合定数 ( $k$ ) の低下より示された。以上の結果より、超高压印加における WAXD および FT-IR 測定を用いることで、分子間水素結合を形成する PI の凝集状態変化および水素結合構造の変化を定量的に評価できることが明らかとなった。

#### 参考文献

- [1] K. Takizawa, *et. al*, *Macromolecules*, **44**, 49 (2011). *ibid.* **45**, 4764 (2012), *ibid.* **47**, 3951 (2014).
- [2] Y. Nagata, *et. al*, *Polym. J.*, **28**, 6557 (1996).
- [3] G. J. Piermarini, *et. al*, *J. Appl. Phys.*, **44**, 5377 (1973).
- [4] R. Ishige, *et.al*, *Macromolecules*, **50**, 2112 (2017).
- [5] M. G. Northolt *et al.*, *Euro. Polym. J.*, **10**, 799 (1974).
- [6] E. R. Lippincot, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1099 (1955).

\* sando@polymer.titech.ac.jp

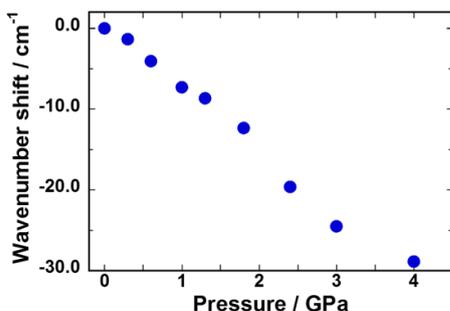


図 6 : PMDA/DABA の圧力印加に伴うアミド結合の N-H 伸縮振動のピーク波数の圧力依存性。