

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ポリイミドの超高压印加に伴う光学物性・凝集状態・結晶構造変化の解析
Title(English)	
著者(和文)	藤原瑛右
Author(English)	Eisuke Fujiwara
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11476号, 授与年月日:2020年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:安藤 慎治,扇澤 敏明,中嶋 健,古屋 秀峰,戸木田 雅利
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11476号, Conferred date:2020/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

ポリイミドの超高圧印加に伴う光学物性・凝集状態・結晶構造変化の解析

藤原 瑛右 (指導教員 安藤 慎治 教授)

【緒言】

ポリイミド(PI)は、優れた耐熱性や機械強度を有するため、過酷な環境下での使用にも耐え得る機能性高分子材料として幅広い分野で応用されている。PI 膜材料の物理的性質は、分子鎖の一次構造のみならず高次構造にも強く依存するため、膜材料のさらなる高機能化には、その高次構造-物性相関に対する理解の深化が重要である。PI が膜中で形成する高次構造は、結晶相・秩序相・非晶相が混在した複雑な構造であるため、微視的な高分子構造と巨視的な固体物性の関係に対する系統的な議論はこれまでなされてこなかった。そこで本論文では、PI 分子鎖の凝集状態・結晶構造を制御するための外部摂動として“高圧印加”に着目し、PI の膜および高結晶性粉末に対して最大 8.0 GPa までの高圧印加しながら X 線回折および各種分光測定を行うことで、凝集状態・結晶構造と光学・熱力学特性の相関を明らかにすることを目的とした。

【第2章 半芳香族ポリイミド薄膜の体積圧縮挙動と凝集状態変化の相関説明】

本章では、直線性および屈曲性の一次構造を有する半芳香族 PI (*s*BPDA-PI および *a*BPDA-PI, Fig. 1a) に対して、0.1 MPa–8.0 GPa の圧力域で実体顕微鏡観察、紫外・可視光吸収スペクトル測定、蛍光スペクトル測定を行い、非晶質 PI 薄膜について体積圧縮に伴う凝集状態変化と薄膜の光吸収・蛍光特性変化の相関説明を試みた。

PI 薄膜は、2.0 GPa までの圧力域では分子鎖間の自由体積の低減に起因する顕著な体積圧縮を示し、それ以上の圧力域ではジアミン部の内部自由度に依存する比較的小さな体積圧縮を示すことが見出された (Fig. 1b)。また、薄膜における酸二無水物部に局在化した軌道間で生じる電子遷移 (LE($\pi \rightarrow \pi^*$)遷移) のエネルギーは、2.0 GPa までの圧力域では分子鎖間距離の減少に伴う分子間相互作用の増大により顕著に減少し、一方、それ以上の圧力域では酸二無水物部の骨格歪みに伴う電子状態変化によりわずかに減少することが見出された (Fig. 1c)。さらに、2.0 GPa 以下の圧力域における *s*BPDA-PI 薄膜の加圧に伴う LE ($\pi \rightarrow \pi^*$) 蛍光強度の減少幅は、0.1 MPa での分子鎖凝集が密であるほど大きくなることを見出された。以上の結果から、PI 薄膜において分子鎖の凝集状態と薄膜の光学特性が相関することを明らかにした。

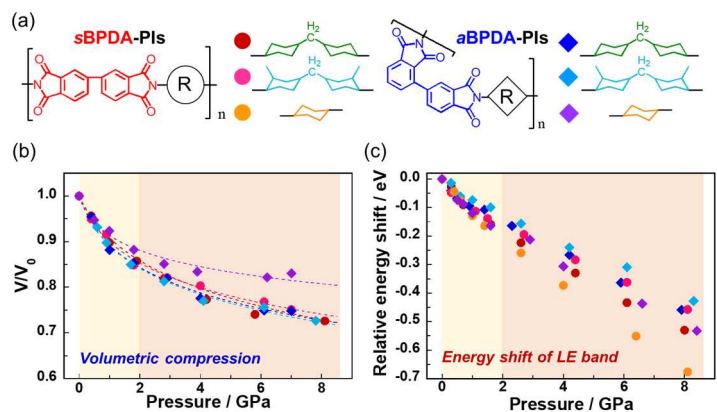


Fig. 1 (a) Chemical structures of semi-aromatic polyimides (PIs), (b) variations in the volume ratio of the PI films at each pressure, (c) pressure-induced reduction of the band gap energy of locally excited ($\pi \rightarrow \pi^*$) transition at dianhydride moiety.

【第3章 半芳香族ポリイミド薄膜における分子鎖凝集状態と励起状態分子内プロトン移動蛍光特性の相関説明】

本章では、水酸基を有する酸二無水物 (PHDA) と 3 種の脂環式ジアミンから合成した励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) 蛍光を示す半芳香族 PI (3H-PI, Fig. 2a) 薄膜に対して、0.1 MPa–4.0 GPa の圧力域でストリーク像測定を行い、ジアミン部への嵩高い置換基の導入が薄膜中の分子鎖凝集に及ぼす影響の解明を試みた。

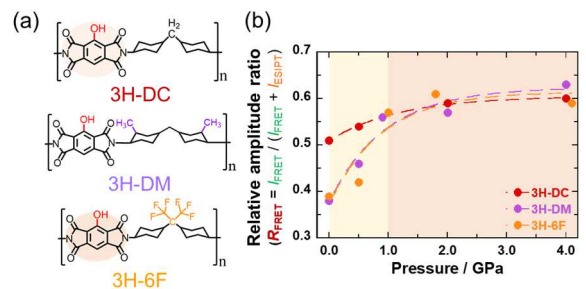


Fig. 2 (a) Chemical structures of 3H-PIs, (b) pressure-induced variation in amplitude ratio of FRET process to ESIPT process.

3H-PI 薄膜は、波長 343 nm の紫外光励起により ESIPT 蛍光に加えて、PI 分子鎖から局所的に PHDA 部が強く凝集した“凝集体”への Förster 型エネルギー移動(FRET)に起因する蛍光(凝集体蛍光)を示し、両蛍光の光物理過程は励起後 3 ps 以内に互いに競合することが見出された。また、4.0 GPa までの圧力域において、圧力の増加に伴う分子鎖間距離の減少に起因して FRET 効率が增加することで、ESIPT 蛍光の相対強度に対する凝集体蛍光の相対強度の比(R_{FRET})が増加し、ESIPT 過程に対して FRET 過程がより優位になることが見出された(Fig. 2b)。加えて、ジアミン部に嵩高いメチル基およびトリフルオロメチル基を有する 3H-PI は、嵩高い側鎖を有さない 3H-PI に比して 1.0 GPa までの圧力域における FRET 効率が低いことから、前者の 3H-PI において分子鎖間距離が大きいことが示唆された。以上の結果より、PI 薄膜の蛍光特性が嵩高い側鎖の導入により生じる分子鎖の凝集状態の疎密差に依存することを明らかにした。

【第4章 芳香族ポリイミド膜の高圧下における光・音響特性の面内/面外の異方性評価】

本章では、面内配向性を示す芳香族 PI(PMDA/ODA)膜に対して 0.1 MPa–2.0 GPa の圧力域でブリュアン散乱測定を行い、高圧下における PI 膜の光・音響特性の面内/面外異方性を評価する新たな方法の確立を試みた。

PI 膜の表面および断面に対する測定を通じ、2.0 GPa までの圧力域において、膜の屈折率および音速は面内では等方的であるが、面内/面外では異方的であることが示された(Fig. 3)。また、2.0 GPa の印加による PI 膜の密度増加に起因して、膜の平均屈折率 n_{av} が 1.68 から 1.80 まで 7.0 % の顕著な上昇を示すことが見出された。以上の結果から、ブリュアン散乱測定を用いることで、高圧下における PI 膜の屈折率および音速の面内/面外異方性を評価できることを明らかにした。

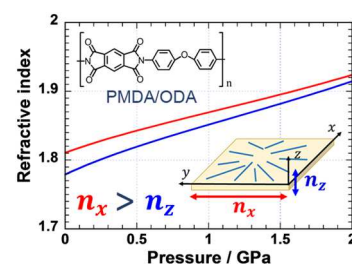


Fig. 3 Pressure-induced variations in in-plane refractive index (n_x) and out-of-plane refractive index (n_z).

【第5章 モノマー塩から合成した高結晶性ポリイミドの超高压印加に伴う結晶格子の圧縮と高次構造の相関】

本章では、ポリアミド酸(PAA)前駆体溶液、ならびにテトラカルボン酸とジアミンの塩(MS)から成る前駆体の多結晶または単結晶から合成した、同じ一次構造を有するが高次構造(結晶化度 X_c , 格子の乱れ)は異なる剛直棒状 PI(PMDA/PPD)の高結晶性粉末試料 3 種(Fig. 4a)に対して、0.1 MPa–4.0 GPa の圧力域で高圧下における広角 X 線回折および赤外吸収スペクトル測定を行い、高次構造の差異が結晶格子の圧縮挙動に及ぼす影響の解明を試みた。

分子鎖間方向の格子軸(a 軸および b 軸)の加圧に伴う歪みが、 X_c の増加とともに増大することが見出された(Fig. 4b)。また、結晶化度が同程度であっても、非晶領域において分子間に強固な引力相互作用(イオン結合や水素結合)が働く場合に

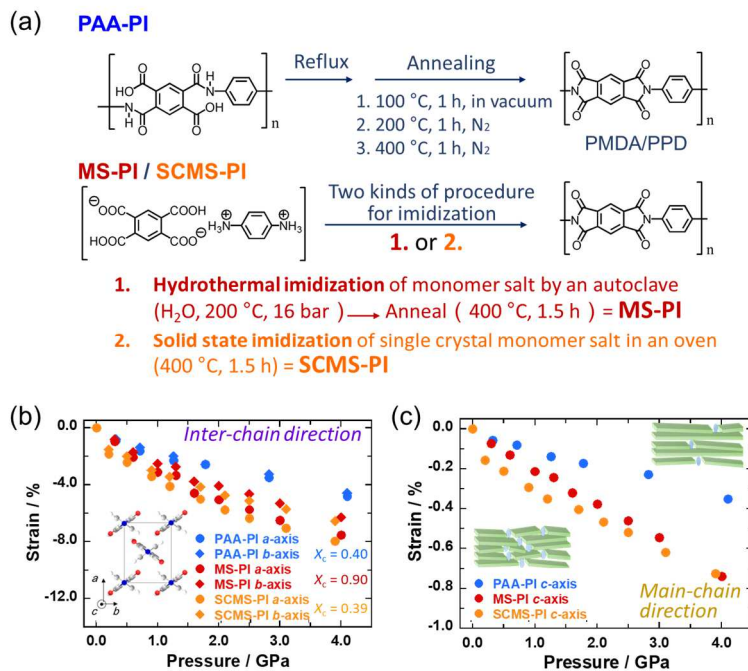


Fig. 4 (a) Synthetic methods of highly crystalline PMDA/PPD samples. Pressure-induced variations in the strain (ϵ) of PMDA/PPD samples along (a) a - and b -axes and (b) c -axis.

は、相互作用が働かない場合に比して非晶領域の加圧に伴う歪みが小さくなり、*a* 軸および *b* 軸の加圧に伴う歪みが増大することが示唆された。一方、PMDA/PPD のようなコンホメーション自由度の低い PI においては、結晶格子に分子鎖末端が取り込まれることで格子の乱れが生じ、格子の乱れの程度の増大とともに、分子鎖軸方向の格子軸(*c* 軸)の加圧に伴う歪みが増大することが見出された (Fig. 4c)。以上の結果より、結晶格子の加圧に伴う変形挙動が結晶化度および格子の乱れといった高次構造に依存することを明らかにした。

【第6章 主鎖にアミド基を有する高結晶性ポリイミドにおいて水素結合が格子圧縮挙動に及ぼす影響】

本章では、主鎖にアミド結合を有する水素結合性 PI (PMDA/DABA, amide-PI) とその構造類縁体に相当する主鎖にエステル結合を有する PI (PMDA/APAB, ester-PI) の高結晶性粉末について、0.1 MPa–4.0 GPa の圧力域で広角 X 線回折および赤外吸収スペクトルを測定し、両 PI の格子圧縮変形挙動を比較することで分子間水素結合が格子圧縮挙動に及ぼす影響の解明を試みた。

4.0 GPa までの圧力域における amide-PI と ester-PI の各軸方向の格子歪みを比較すると、分子鎖間方向のより短い格子軸 (*b* 軸, 5.2 Å 程度) のみに差異が認められ、amide-PI において歪みがより小さいことが見出された (Fig.

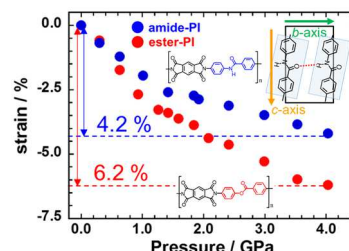


Fig. 5 Pressure-induced variations of strain (ϵ) along the *b*-axes of amide-PI and ester-PI.

5). また、amide-PI では 4.0 GPa までの圧力域において、圧力の増加による分子鎖間距離の減少とともにアミド基間で形成される水素結合距離が減少することが見出された。以上の結果より、分子鎖間水素結合の形成により、加圧により格子歪みが抑制されることが示された。

【総括】

本論文では、結晶相、秩序相、非晶相が混在した複雑な階層構造を有する PI 膜材料における微視的な高分子構造と巨視的な固体物性の相関に対する理解の深化に向け、PI の膜および高結晶性粉末を測定試料とした種々の高圧実験を行い、(1) 非晶質 PI 薄膜および面内配向性を有する PI 膜について分子鎖の凝集状態と固体物性(光吸収・蛍光特性および光・音響特性)の相関(2–4 章)、(2) 高次構造(結晶化度、格子の乱れ)および水素結合が結晶格子の加圧に伴う変形挙動(熱力学特性)に及ぼす影響(5–6 章)を明らかにした。

【報文目録】

1. [Eisuke FUJIWARA](#), Hiroshi FUKUDOME, Kazuhiro TAKIZAWA, Ryohei ISHIGE, Shinji ANDO, “Pressure-Induced Variations of Aggregation Structures in Colorless and Transparent Polyimide Films Analyzed by Optical Microscopy, UV-Vis Absorption, and Fluorescence Spectroscopy”, *Journal of Physical Chemistry B*, **2018**, 122(38), 8985–8997.
2. [Eisuke FUJIWARA](#), Ryohei ISHIGE, Shota OWAKI, Naohiro KITA, Kenta YAMADA, Takahiro MATSUOKA, Shigeo SASAKI, Shinji ANDO, “Pressure Induced Variations in Refractive Index of Aromatic Polyimide Film Analyzed by Brillouin Scattering”, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **2018**, 31(5) 599-606.

【講演目録】

[Eisuke FUJIWARA](#), Ryouji Orita, Kenta KANOSUE, Ryohei ISHIGE, Marius FRANCKEVIČIUS, Aurimas VYSNIAUSKAS, Vidmantas GULBINAS, Shinji ANDO. “Pressure-induced Variations in Fluorescence Properties of Polyimide Films Displaying Excited-state Intramolecular Proton Transfer”, *20th International Conference-School Advanced Materials and Technologies*, Palanga, Lithuania (2018). 他, 計 15 件.