

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 20 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25288096

研究課題名(和文) 極端条件下における芳香族ポリマーの秩序構造変化の計測と光・電子機能材料への展開

研究課題名(英文) Observation of Variations in Ordered Structures in Aromatic Polymers Induced by Extreme Conditions and Development of Optical and Electronic Functional Materials

研究代表者

安藤 慎治 (ANDO, Shinji)

東京工業大学・理工学研究科・教授

研究者番号：00272667

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,300,000円

研究成果の概要(和文)：スーパーエンジニアリングプラスチックとして知られる全芳香族ポリアイミド(PI)や高蛍光性ポリアイミドの薄膜を「極端条件下」すなわち超高压(1~8万気圧)および低~高温条件(-190~350℃)において各種の分光法やX線回折で“その場観測”し、秩序構造と凝集状態に生ずる変化を定量的に評価して、分子間相互作用や分子運動性がPI薄膜の構造歪みや光物性(光透過性と蛍光特性)および熱物性(熱伝導率と体積膨張率)に与える影響を解明した。また、これらの知見を基に光・電気・熱機能性を有する新規PIの材料開発を行った。

研究成果の概要(英文)：In-situ observations were extensively conducted for thin films of fully aromatic polyimides (PI) and highly fluorescent polyimides, which are known as super-engineering plastics, by a variety of spectroscopic methods and X-ray diffraction under the extreme conditions, i.e. ultra-high pressure (1-8 GPa) and low to high temperature conditions (-190~350 °C). The pressure- and temperature-induced changes occurring in the ordered structure and aggregation structure were quantitatively investigated, and the influences of the variations in intermolecular interactions and molecular mobility on the structural distortions, the optical properties of PI films (light transmittance and fluorescence properties) and the thermal properties (thermal conductivity and volumetric expansion) were clarified. Furthermore, PI materials having optical, electrical, and thermal functionality were newly developed based on these findings.

研究分野：高分子機能・高分子分光

キーワード：極端条件 ポリアイミド 超高压印加 凝集状態 光学物性 熱物性 体積膨張 高分子分光

1. 研究開始当初の背景

(1) “全芳香族ポリイミド” (PI) は、有機高分子材料 (ポリマー材料) にとり極めて過酷な使用環境にも耐えるスーパーエンジニアリングプラスチック (スーパーエンブラ) である。PI の分子鎖は、電子受容体として働く酸無水物部分と電子供与体として働くジアミン部分が交互に繰り返す構造で構成され、固体状態における電荷移動 (CT) 相互作用が重要な役割を担っている。この CT 相互作用は分子間にも作用するため、PI の物性が分子鎖の凝集状態や運動状態に依存して大きく変化する原因となっている。このことから「極端条件」と呼ばれる超高压 (1~8 万気圧) あるいは高温 (室温~350) における分子鎖の凝集状態と分子間相互作用の関係を、各種の分光法あるいは回折法により解明することが、PI の光・電子・熱物性の理解と高性能化の鍵となっている。

(2) 研究代表者らは、超高压印加の方法として高分子薄膜に適用例の希少なダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) 法 (図 1) を顕微赤外分光法や顕微蛍光法と組み合わせ、高分子薄膜の超高压下での分光法を開発し、これを汎用の PI 薄膜に適用して超高压下での PI の光学物性変化を観測してきた。一方、独自で開発した“高蛍光性ポリイミド薄膜”について、各種の分光法により高量子収率 ($\phi \sim 0.3$) を示す青色蛍光 PI の励起状態における機構解明を行い、また赤色蛍光 PI におけるエキシマー蛍光の存在を明らかにしてきた。これらの基盤解析技術と新規機能材料を組み合わせ、スーパーエンブラのさらなる機能化を達成することが強く期待されていた。

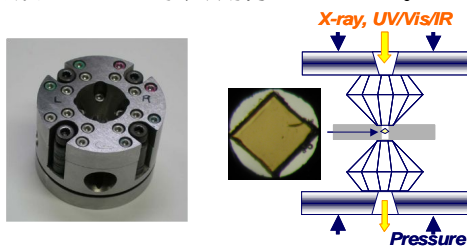


図 1 DAC による超高压下での分光測定

2. 研究の目的

光・電子・航空宇宙産業で用いられる高耐熱性の全芳香族ポリイミド (PI) 薄膜や高蛍光性ポリイミド薄膜を「極端条件下」すなわち超高压および低~超高温条件において *in situ* (その場) 観測し、秩序構造 (結晶構造) と凝集状態に生ずる変化を定量的に評価して、分子間相互作用の変化がこれら高性能高分子の光物理過程や熱伝導過程に与える影響を解明する。具体的には、ダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) による超高压印加と顕微加熱冷却ステージによる温度変化 (-190~350) により含芳香族ポリイミド (PI) 分子鎖の繰り返し単位と分子鎖間距離に生ずる構造変化を广角 X 線回折で観測し、それを

同条件で観測した光吸収、蛍光発光、FT-IR スペクトルや熱伝導特性と比較・対照して考察し、その知見を基に新しい光・電子・熱機能性を有する高性能光・電子材料の分子設計指針の獲得を目指した。

3. 研究の方法

(1) 汎用全芳香族ポリイミド (PI)、完全剛直 PI、水素結合性 PI の薄膜および高結晶粉末を異なる最高イミド化温度 (T_i) で調製し、DAC を用いて超高压 (1~8 万気圧) を印加しつつ、放射光施設において广角 X 線回折 (WAXD) をその場測定する。異なる T_i にて試料を調製 (熱イミド化) するのは、PI の秩序 / 凝集構造が加熱温度により刻々と変化するためである。また同じ試料を用いて温度可変 (VT: 室温~350) 条件下にて WAXD 測定を行い、それらの回折パターン変化から、超高压印加及び低温~高温下による PI の秩序 / 凝集構造の変化を定量的に評価した。得られた結果はそれぞれの PI の回折ピークの帰属を確認しつつ、秩序構造歪みの圧力・温度依存性 (具体的には、各結晶軸方向の線形圧縮率と熱膨張係数) として整理した。例えば、剛直な一次構造を有し結晶構造が明らかな PI には分子鎖間に強い π - π 相互作用、CT 相互作用、水素結合の影響が予想され、その圧縮係数や熱膨張係数には大きな異方性が予測される。異なる T_i にて結晶性の異なる薄膜試料を、また前駆体溶液の直接高温イミド化により高結晶性粉末を調製し、極端条件下で構造解析を行うことで常温・常圧では得られない秩序 / 凝集構造変化の情報を得ることができる。

(2) 測定対象を特異な秩序 / 凝集構造を有する半芳香族 PI に拡張し、各種の PI 薄膜を系統的に調製して超高压・温度可変による構造歪みの圧力依存性と光学物性 (特に光透過性と蛍光発光特性) および熱物性 (膜厚方向の熱伝導特性) の変化を比較・検討した。特に、分子間距離の増減にともなう分子間相互作用の変化が、PI の分子鎖間距離、蛍光強度、熱膨張性、熱伝導・電気伝導性の変化に及ぼす影響を解明し、新規 PI の分子設計につなげることを目指した。

(3) 上記の検討から得られた PI の秩序 / 凝集構造と光学特性 (吸収・蛍光) ・体積圧縮 / 熱膨張特性・熱伝導特性の相関に関する知見を基盤として、常温・常圧で使用可能な新規の耐熱性光・電子・熱機能材料、すなわち 30% 以上の蛍光量子収率を示す高蛍光性 PI や、膜厚方向に高い熱伝導性 (>10 W/m·K) を示す高絶縁性 PI、可視長波長光に対しても有効な光電導性 PI、極めて小さな線膨張係数 (CTE) や体積膨張係数 (CVE) を示す PI の分子設計・開発を目指した材料開発の検討を行った。特に、高分子薄膜の物性解明の摂動として、超高压印加を導入した点は、従来の研究にはない高い独創性を有している。

4. 研究成果

(1) 標準的な全芳香族ポリイミド (PI) に加え、完全剛直構造を有する PI、水素結合性官能基 (水酸基, アミド基) を有する PI の薄膜および高結晶粉末を異なる最高イミド化温度 (T_i) で調製し、DAC を用いた超高压 (0 ~ 8 万気圧) および室温 ~ 350 の高温下において、放射光施設 (Spring-8) において広角 X 線回折 (WAXD) をその場測定した。その結果、大気圧下において秩序性が高く結晶類似の緻密な秩序構造を有する全芳香族 PI は全圧力域にわたって比較的低い線形圧縮率を示すが、分子鎖間の凝集が疎であり液晶類似の秩序構造を形成する半芳香族 PI は、0 ~ 1 GPa の低圧域で分子鎖間距離が顕著に減少することを明らかにした。また、室温 ~ 350 の昇温・降温過程で各種ポリイミドの各結晶軸方向の熱膨張係数を決定し、そこから体積膨張率を計算して、分子構造と体積膨張挙動の相関を考察した。

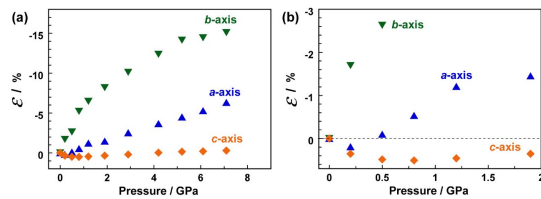


図2 超高压印加による PI 各結晶軸の圧縮率変化

(2) 各種 PI の超高压下での光吸収 (UV/Vis) スペクトルの測定により、PI の局所励起 (LE) 吸収帯は圧力印加により顕著な長波長シフトを示した。また、直線的な構造を有する PI の電荷移動 (CT) 吸収帯の吸光度が圧力印加により減少したことから、酸二無水物部とジアミン部の共平面性の低下のような分子内 CT 相互作用が阻害される立体構造 (コンホメーション) 変化が生ずることを明らかにした。これは遠赤外吸収スペクトルの結果とも符合した。一方、屈曲性の構造を有する PI では、圧力印加により CT 吸収帯の吸光度が増大したことから、分子鎖間距離の短縮により分子間 CT 相互作用が増大したことが示された。この時、1 GPa 以下の圧力域において、LE 吸収帯の顕著な長波長シフトと分子間 CT 吸収帯の吸光度の大幅な増大が観察された。これは、WAXD 測定で示された分子鎖間距離の顕著な減少と符合する。結果として、永年議論が行われてきた PI 薄膜内での分子内 CT と分子間 CT の切り分けが超高压実験によって可能であることを明らかにし、PI 研究者の間で高い評価を得ることができた。

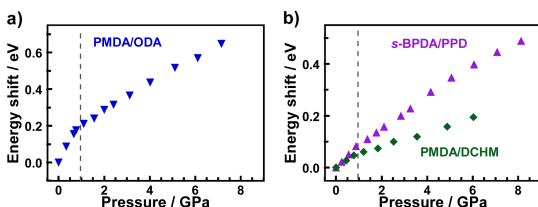


図3 超高压印加による種々PIの吸収端のシフト

(4) 全フッ素化酸二無水物から合成された擬棒状構造を有する蛍光性・半芳香族 PI 膜の超高压下での広角 X 線回折と紫外/可視光吸収・蛍光スペクトルを測定し、また低分子モデル化合物の光学測定を行って、分子鎖間距離が加圧初期の 1 GPa までに顕著に減少すること、擬棒状構造を有する半芳香族 PI は曲がりくねった周期構造を有する半芳香族 PI に比べ圧力印加による c -軸方向の格子定数変化が小さいこと、1 GPa までの圧力域で蛍光強度が顕著に減少し、これが分子鎖間距離の顕著な減少の結果であること、高温での熱イミド化や圧力印加によって PI の凝集体由来の光吸収強度が減少し、高温での熱処理や圧力印加による分子鎖の凝集構造変化にともなって凝集体の数が減少することなどを明らかにした。これらの結果は、常温常圧で高い蛍光・燐光収率を示す新規蛍光性 PI の分子設計に活用でき、次代の太陽光波長変換膜の開発に資することできる。

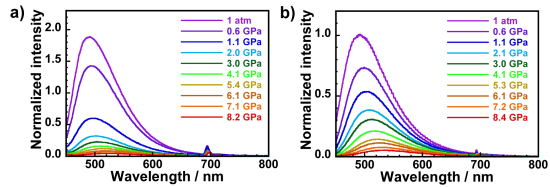


図4 超高压印加による PI の蛍光スペクトル変化

(4) 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、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物の構造異性体 2 種から合成される 4 種の PI について、大気圧 ~ 超高压 (8 万気圧) における光学測定および構造解析を行った。光吸収スペクトル測定から、分子鎖間距離の短縮に伴う Van der Waals 相互作用増大の効果を比較することで、大気圧下における凝集状態の疎密を明らかにした。また、蛍光スペクトル測定から、分子間距離短縮に伴う無輻射失活増大の効果を比較することで、主鎖に屈曲構造を有する PI は直線性の高い構造を有する PI に比べ、より大きく圧縮され凝集状態の変化が顕著であることを明らかにした。加えて、主鎖に屈曲構造を有する PI は疎な凝集構造を有するにもかかわらず、室温 ~ 350 での体積膨張率測定によって、剛直な構造を有する PI に比べさらに小さな体積膨張係数 (CVE) を示すことを明らかにした。これは従来の低熱膨張 PI の材料設計指針から大きく外れており、エレクトロニクス分野で急務となっている「高耐熱・低体積膨張絶縁膜」の新たな開発に途を拓くものである。

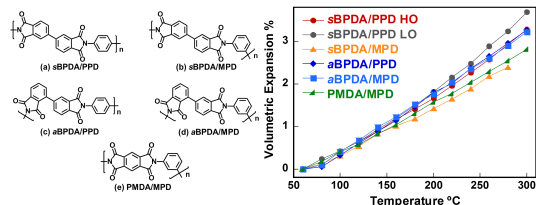


図5 剛直・屈曲性 PI の構造と体積膨張挙動

(5) 全芳香族 PI の結晶部における室温～高温(350)域での分子構造変化を解明するため、各種 PI の高結晶性粉末を調製し、温度可変 WAXD 測定により結晶性 PI の a, b, c 軸方向への線熱膨張率(CTE)および体積膨張率(CVE)を評価し、分子鎖の一次構造の剛直性、凝集状態ならびに分子間水素結合の有無との関係を議論した。結果として、直線的な構造の PI においては、主鎖の芳香環数の増加に伴って、芳香環の回転運動が活発化するため、CVE が増大すること、ジアミン部に置換基(側鎖)を持つ PI は、大きな自由体積分率を有するため、大きな CVE を示すこと、屈曲性ジアミンを有する PI において、きわめて大きな CTE の異方性が観測され、分子間の協同的な運動が特異な熱膨張挙動の原因と考えられること、アミド基による分子間水素結合の形成は CVE の抑制に効果的であること、などが明らかとなった。

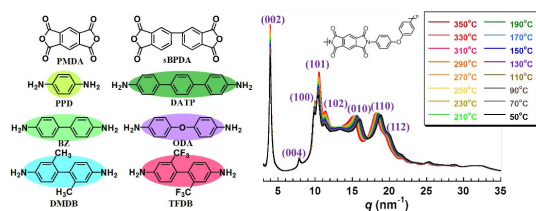


図6 各種 PI 原料の構造と WAXD の温度依存性

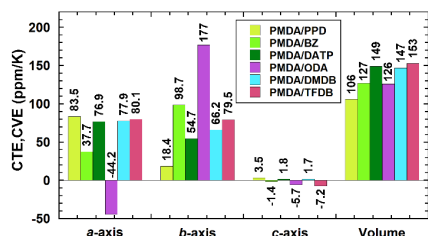


図7 PI 各結晶軸方向の熱膨張率と体積膨張率

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計5件)

K. Sekiguchi, K. Takizawa, S. Ando, Thermal expansion behavior of the ordered domain in polyimide films investigated by variable temperature WAXD measurements, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 査読有, 26 巻, **2013**, 327-332

DOI:10.2494/photopolymer.26.327

K. Takizawa, S. Asai, S. Ando, Temperature dependence of electric conduction in polyimides having a triphenylamine structure in the main chain, *Polymer Journal*, 査読有, 46 巻, **2014**, 201-206

DOI:10.1038/pj.2013.93

K. Takizawa, H. Fukudome, Y. Kozaki, S. Ando, Pressure-induced changes in crystalline structures of polyimides analyzed by wide-angle X-ray diffraction at high pressures, *Macromolecules*, 査読有, 47 巻, **2014**, 3951-3958

DOI:10.1021/ma500236z

Y. Terui, S. Ando, Polarization dependence of thermo-optic coefficients in polyimide films originating from chain orientation and residual thermal stress, *J. Appl. Phys.*, 査読有, 116 巻, **2014**, 53524-1-10

DOI:10.1063/1.4891998

T. Okada, S. Ando, Conformational characterization of imide compounds and polyimides using far-infrared spectroscopy and DFT calculations, *Polymer*, 査読有, 86 巻, **2016**, 83-90

DOI:10.1016/j.polymer.2016.01.037

[学会発表](計5件)

岡田 朋大・溝呂木 将・関口 健治・安藤 慎治, ポリイミド薄膜の体積熱膨張挙動における分子鎖の凝集状態と局所運動性の相関, 高分子学会年次大会(2013年5月25日, 京都), *高分子学会予稿集*, 62 巻, **2013**, 700

滝沢 和宏・浅井 茂雄・安藤 慎治, 広角 X 線回折測定を用いた結晶性ポリイミドの超高压印加による秩序構造変化の解析, 高分子学会討論会(2013年9月11日, 金沢), *高分子学会予稿集*, 62 巻, **2013**, 4141-4142

増田 俊明・岡田 朋大・安藤 慎治, 温度可変遠赤外スペクトル測定による高結晶性ポリイミドの高温域でのコンホメーション解析, JACI/GSC シンポジウム(2014年5月22日, 東京), *JACI/GSC シンポジウム要旨集*, 3 巻, **2014**, 33

藤原 瑛右・福留 浩志・村上 公也・安藤 慎治, 超高压下でのベンゾフェノン含有ポリイミドの分子間光架橋に伴う凝集状態変化, 高分子学会年次大会(2015年5月27日, 札幌), *高分子学会予稿集*, 64 巻, **2015**, 1F10

岡田 朋大・安藤 慎治, 光干渉法と動的熱機械分析に基づく高透明性ポリイミド薄膜の体積熱膨張挙動の解析, 高分子学会年次大会(2015年5月27日, 札幌), *高分子学会予稿集*, 64 巻, **2015**, 1F11

[図書](計5件)

溝呂木 将・安藤 慎治, 基板に製膜されたポリイミド薄膜の体積熱膨張係数と分子鎖配向状態の評価, *ポリイミド最近の進歩2013*, ポリイミド研究会編, 繊維工業技術振興会, **2013**, 210 (143-146)

福留 浩志・滝沢 浩志・滝沢 和宏・安藤 慎治, 屈曲構造を有するポリイミドの超高压下における凝集状態と光学特性の相関, *ポリイミド最近の進歩2014*, ポリイミド研究会編, 繊維工業技術振興会, **2014**, 230 (100-103)

福留 浩志・滝沢 和宏・安藤 慎治, 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压印加による凝集状態変化, *ポリイミド最近の進歩2015*, ポリイ

ミド研究会編, 繊維工業技術振興会,

2015, 190 (83-86)

岡田 朋大・安藤 慎治, 光干渉法と動的熱機械分析に基づく高透明性半脂環式ポリイミドの体積熱膨張挙動の解析, *ポリイミド最近の進歩2015*, ポリイミド研究会編, 繊維工業技術振興会, 2015, 190 (91-94)

藤原 瑛右・福留 浩志・安藤 慎治, 超高压下における分子間光架橋反応によるベンゾフェノン含有ポリイミドの凝集状態変化, *ポリイミド最近の進歩2015*, ポリイミド研究会編, 繊維工業技術振興会, 2015, 190 (111-114)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

なし

○取得状況(計0件)

なし

〔その他〕

ホームページ等: 安藤研究室ホームページ:

<http://www.op.titech.ac.jp/polymer/lab/sando/index.htm>

6. 研究組織

(1)研究代表者

安藤 慎治 (ANDO, Shinji)

東京工業大学・理工学研究科・教授

研究者番号: 00272667

(2)研究分担者

石毛 亮平 (ISHIGE, Ryohei)

東京工業大学・理工学研究科・助教

研究者番号: 20625264

(3)連携研究者

なし