

芳香族ポリイミドの電荷移動と凝集構造

静岡理科大学・理工学部物質科学科 古知政勝

Tel:0538-45-0165, Fax:0538-45-0110, E-mail:kochi@ms.sist.ac.jp

Charge Transfer in Molecular Aggregation of Aromatic Polyimides

The concept of charge transfer (CT) theorized by Mulliken in 1952¹⁾ was introduced into polyimides (PIs) by Dine - Hart and Wright in 1971²⁾. Since that study, CT theory has been used to explain a number of intrinsic properties of polyimides such as color, fluorescence, photoconductivity, electroconductivity, and glass transition. Now the significance of CT states is increasing especially in polyimide as a functional polymer.

As pointed out by Frank³⁾, questions and arguments concerning CT in polyimides arise mainly for following reasons ; (1) There has been little direct evidence for CT in conventional polyimides. (2) The CT bands overlap with other absorption bands. (3) Differentiating between intermolecular and intramolecular CT can be difficult in the solid state.

Among many intrinsic properties fluorescence and photoconductivity must be essentially appropriate to investigate a role of CT in polyimides. Nevertheless, why do questions still remain about these properties of PI (PMDA /ODA), the most widely studied polyimide ? A key to solve the problem exists in the packing of PI(PMDA/ODA) molecular chains in the film state.

It may lead to a more quantitative deal with science and technology of polyimides to elucidate in this paper the mechanisms of fluorescence and photoconductivity of PI(PMDA/ODA) in terms of intermolecular CT.

1 秩序相と非秩序相の分子鎖配列

磯田等⁴⁾は、小角X線散乱 (SAXS) 測定を用い初めて PI(PMDA/ODA)フィルムの凝集構造の定量的な解析に成功したが、秩序/非秩序2相構造模型はそのとき提案された。秩序相には結晶相とスメクチック相が含まれ、非秩序相には無定形相が含まれる。

ポリイミドにおける秩序ある分子鎖配列として、図1の(a)のように隣接分子鎖中のイミド環どうしが向き合って並んでいる「同一層 (PLP:preferred layer packing) 配列」と、(b)のようにイミド環は隣接分子鎖のジアミンのベンゼン環とサンドイッチ構造を作っている「交互層 (MLP:mixed layer packing) 配列」の2種類が考えられる。多くのX線回折の研究から、ポリイミドの結晶格子は同一層配列であることが明らかになっている。一方、交互層配列は、隣接分子間で電子供与性のジアミンのベンゼン環と電子受容性のイミド環との対が電荷移動 (CT) 錯体を形成することから、近年注目されている構造である。

1・1 結晶相の分子鎖配列

図2はPI(PMDA/PDA)の結晶格子⁵⁾で、典型的な同一層配列になっている。すな

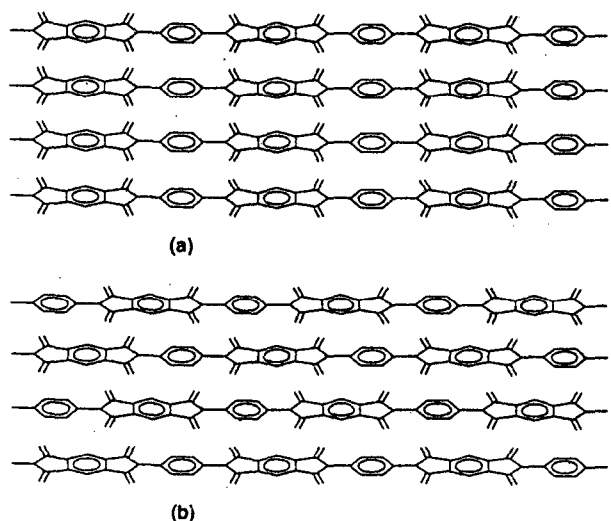


図1 ポリイミドの分子鎖配列
(a)同一層(PLP)配列 (b)交互層(MLP)配列

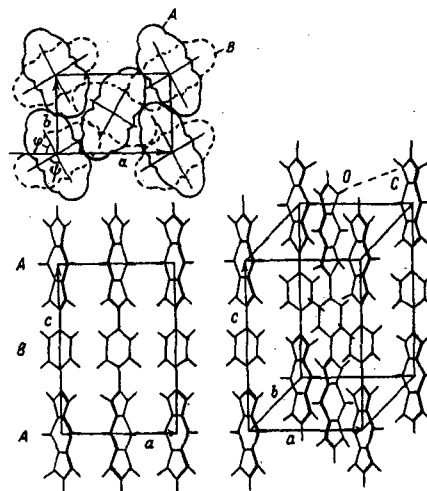


図2 PI(PMDA/PDA)の結晶構造

わち、イミド環 (A) とジアミンのベンゼン環 (B) とは、それぞれ分子鎖間で ab 面に平行な同じ高さに並んでいる。分子鎖の充填はイミド環部分をもっとも密である。ジアミン部分は充填度がやや疎になっていて、ベンゼン環の回転が可能になる。凝集エネルギーの理論計算では、このようなイミド環どうしの *van der Waals* 相互作用が一番強く、イミド環とベンゼン環との間の CT 相互作用の寄与は非常に小さいことが示されている^{6,7)}。

PI(PMDA/ODA)の結晶解析は、Kazaryan 等⁸⁾によって繊維および1軸延伸フィルム試料に対して行われた。格子定数は $a = 6.31$, $b = 3.97$, $c = 32 \text{ \AA}$ の斜方晶系である。繊維軸 (c 軸) 方向に2回のらせん軸を有し、隣接分子鎖中のイミド環とベンゼン環はそれぞれ同じ高さに並んでいる。

これまでのところ分子間 CT 錯体による交互層配列を作っているポリイミド結晶の例は報告されていないと思われる。ただしオリゴマーでは、黄色の芳香族ピロメリトイミド単結晶の X 線回折を測定した O'Mahoney 等⁹⁾が、約 3.4 \AA 隔てた最隣接鎖間のベンゼン環とピロメリトイミドとによる分子間 CT の形成を報告している。

1・2 フィルムのスメクチック相

上に述べたポリイミドの結晶相は、ほとんど延伸繊維のみ実現される構造である。しかし、ポリイミドの多くの物性が測定されている試料はフィルムであり、その場合には図3¹⁰⁾の広角 X 線回折(WAXD)からわかるように、完全棒状の PI(PMDA/PDA)であっても、分子鎖はフィルム面内に配向するが分子鎖間秩序は無定形に近い。すなわち、スメクチックな凝集構造である。このときの分子鎖配列は、結晶相と同様の同一層(PLP)配列がエネルギー的に有利であろう。特に、PI(PMDA/ODA)のような非棒状分子鎖の場合には、スメクチック相における交互層(MLP)配列は不可能と思われる。

スメクチック E というかなり高い分子鎖秩序を有する非棒状の PI(BPDA/PDA)フィルム¹¹⁾におけるエネルギー移動現象では、2種類の分子鎖配列が極めて特徴的な役割を果たしている。Feger 等¹²⁾は PI(BPDA/PDA)フィルムの誘電測定を解析して、周波数に依存する誘電分極成分の起源は、分子間 CT から生成した担体電子がホッピ

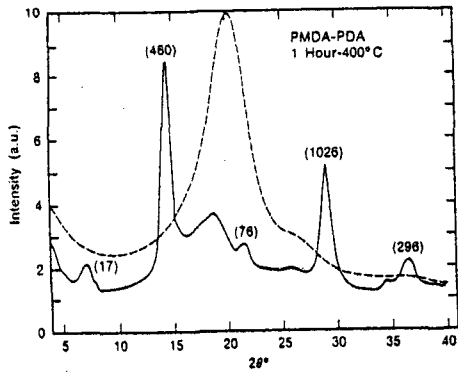


図3 PI(PMDA/PDA)フィルムのWAXD
 —— 透過法、----- 反射法

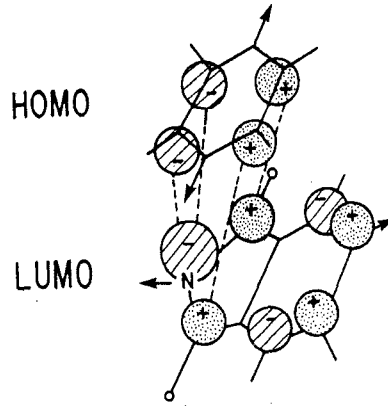


図4 PI(BPDA/PDA)における分子間CT
 の模式図(矢印は分子鎖の繋がりを表す)

ング機構によってイミド環の局在状態の最低空軌道を移動することにあると考えた。図4からわかるように、PI(BPDA/PDA)における分子間CTは、隣接分子鎖が交叉してはじめて形成される。したがって、担体電子の生成は非晶相でのみ可能になる。一方、担体電子のBPDA最低空軌道間の移動に関しては、明らかにBPDA部分が分子鎖に垂直な同一平面上に等間隔で並んでいる結晶相が有利である。

2 CT 錯体は分子内か分子間か？

つぎに、ポリイミドのCT錯体の研究が始まって以来常に中心的な問題の一つであった「CT錯体は分子内か分子間か？」の論争の要点を述べる。

図5は分子内CTの実証例として引用されるIshida等¹³⁾によるPI(PMDA/ODA)薄膜の吸収スペクトルである。長波長端の378 nm付近の肩がピロメリトイミドとフェノキシフェニルとの間で生じるCT吸収である。彼等は、モデル化合物のN,N'-ビス(フェノキシフェニル)ピロメリトイミドの溶液スペクトルにおいて、長波長端の371 nm付近に観測される吸収肩の強度が1次の濃度依存性を示すことから、先のPI(PMDA/ODA)のCT吸収を分子内と結論した。LaFemina等¹⁴⁾は、Ishida等のこのモデル化合物に対してCNDO/S3による理論計算を行い、分子内CTの寄与を支持

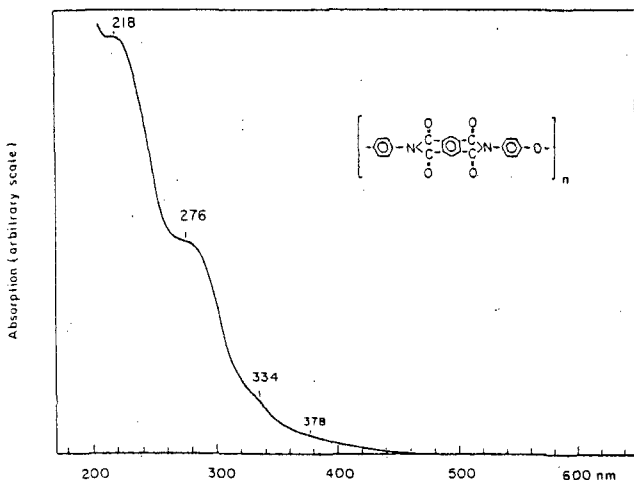


図5 PI(PMDA/ODA)の吸収スペクトル

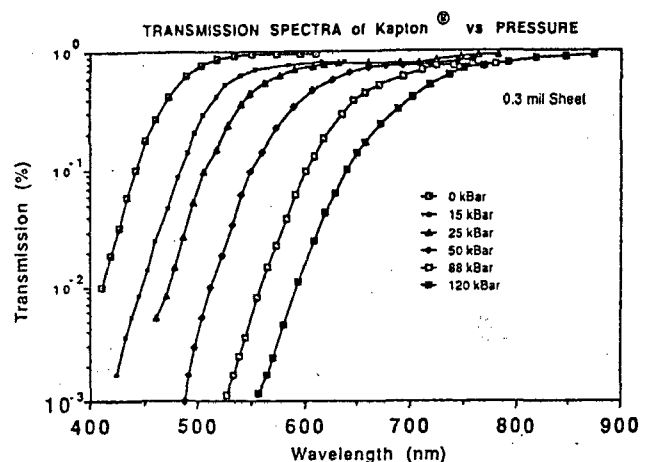


図6 「Kapton」の吸収スペクトルの圧力依存性

している。しかし溶媒との影響を考慮しても、計算されたスペクトルの位置、形とも測定結果とは違いが大きいように思われる。ここで、ポリイミド鎖の分子内 CT は無視できるとする理論計算の例を挙げておく。Meyer 等¹⁵⁾は、PI(PMDA/ODA)の電子状態を半経験的 SCF-MO で計算し、光電子分光スペクトルの測定結果との一致を確認した上で、CT 状態のような非局在状態の寄与は重要でない結論している。

つぎに分子間 CT の根拠としてしばしば引用される「Kapton」の吸収スペクトルの圧力依存性を図 6 に示す¹⁶⁾。0 kBar のとき約 410 nm にある吸収端は、圧力の増加と共に長波長側に移動し、120 kBar で約 590 nm に達する。Mulliken の分子間移動力の理論¹⁷⁾を使うと、この長波長移動は供与体と受容体との分子間結合距離の圧力による減少で説明できる。

この「分子内 CT か分子間 CT か」の議論は、ポリイミドの CT 蛍光スペクトルをめぐっても続くのだが容易に決着がつかない。その間の解説は他書^{3,18)}に譲るが、PI(PMDA/ODA)に関しては、600 nm 付近の蛍光ピークと 520 nm 付近の励起ピークに注目しておきたい¹⁹⁾。また、一つ指摘しておきたいことは、既に述べた「PI(PMDA/ODA), PI(BPDA/PDA)等の屈曲鎖では、分子間 CT あるいは交互層 (MLP) 配列は非秩序相で可能である」ということの意味である。このことを確認するならば、例えば、蛍光スペクトルを含む諸物性と凝集構造との関係を論ずる際に、分子鎖の充填度の簡便な指標としてこれまでしばしば使われてきたフィルムの密度は、秩序/非秩序の両相の分子鎖配列に関する情報を包含しているので、広角 X 線回折測定などでそれらを分離しなければならないということになる。

3 分子間 CT と光電導

ポリイミドの光電導は、その蛍光スペクトルと並んで、分子鎖秩序をもっとも直接的に反映する物性の一つである。

高分子の光電導機構は、一般につぎの 3 段階に分けられる。すなわち、(1) 光励起、(2) 電荷担体の生成、(3) 電荷担体の移動、である。ポリイミドの光電導の研究は、PI(PMDA/ODA)を対象にもっぱら (1) と (2) の段階に集中してきたために、凝集構造との関係の解明はいささか不十分であった。ここでは、光電導機構全体を検討することにより、分子間 CT の役割を明らかにしたい。

図 7 は、電子供与体の N,N-ジメチルアニリン (DMA) を添加した「Kapton」の吸収スペクトルと光電流スペクトルである²⁰⁾。図の差スペクトル (B) に現れる 460 nm のピークが Mulliken 理論に従う分子間 CT 吸収として同定されている。この吸収ピークが光電流スペクトル (C) のピークと一致していることは、電荷担体の生成過程に対する分子間 CT の寄与を示している。

Freilich 等²¹⁾は「Kapton」の光電流スペクトルのピークが前述の励起スペクトルと同様の 500

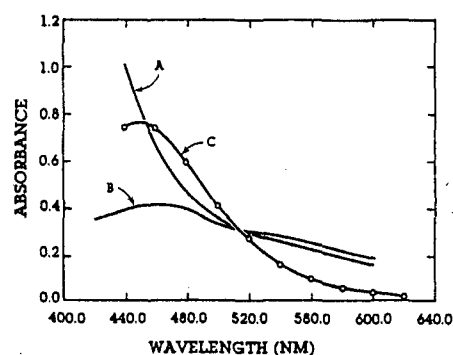


図 7 DMA/「Kapton」の吸収および光電流スペクトル:(A)DMA/「Kapton」の吸収スペクトル、(B)吸収差スペクトル、(C)光電流スペクトル

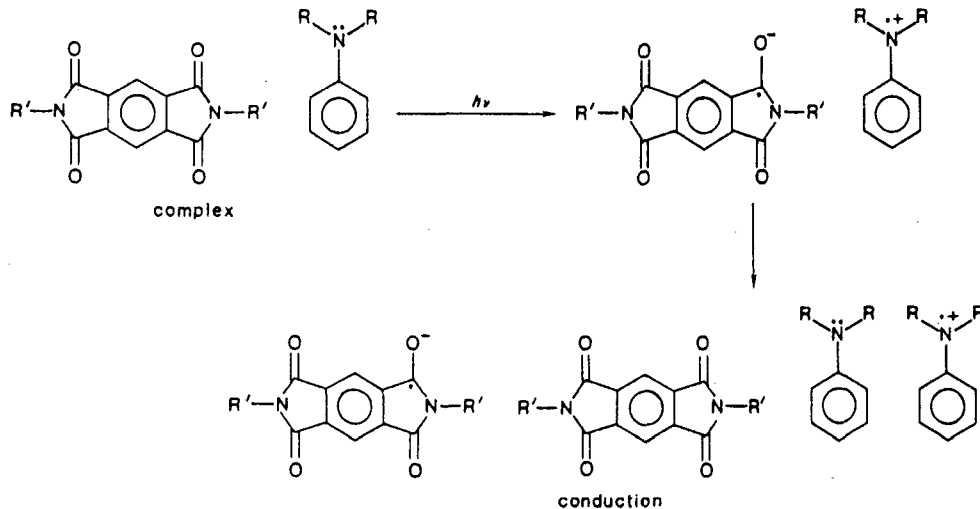


図8 DMA/「Kapton」の光電導機構

nm 付近に観測している。

図8は、分子間CTに基づいて提案されたDMA添加「Kapton」の光電導機構である²⁰⁾。「Kapton」単独の場合には、電子供与体は隣接鎖中のジアミン部になる。ここで電荷担体になっているラジカルアニオンおよびラジカルカチオンの存在は、いずれも過渡吸収スペクトルで確認されている^{20,22)}。ここで、図8に従えば光励起と電荷担体生成は非秩序相で起こるが、荷電担体の移動は秩序相で起こることをあらためて強調しておきたい。

つづいて光電導と凝集構造との解明に移る。図9は「Kapton」(厚さ~75 μ m)の光電流スペクトルの延伸(60%)効果である²¹⁾。分子間CTに起因するとされた500 nm 付近のピーク値を含め、400 ~ 700 nm の全測定範囲で光電流は減少していることが注目される。この延伸によるフィルムの秩序度の低下は図10²¹⁾から明らかである。また図9・10から、延伸フィルムを塩化メチレンで溶媒結晶化させると光電流が増加することもわかる。

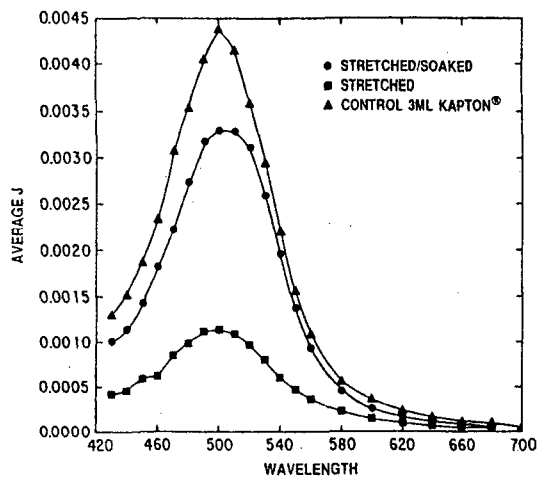


図9 「Kapton」の光電流スペクトル

▲ : 未延伸、■ : 60%延伸、● : 溶媒結晶化

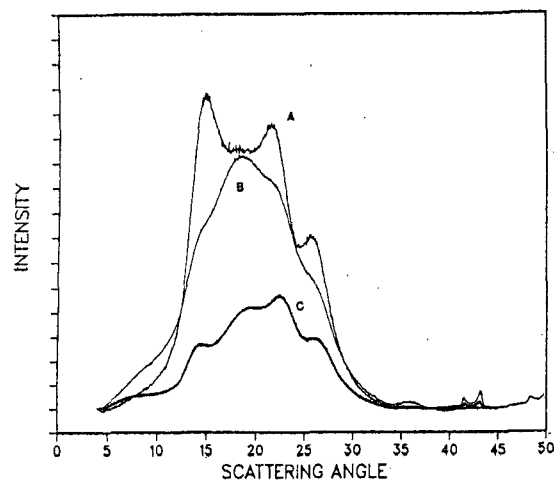


図10 「Kapton」のWAXD (反射法)

A: 未延伸、B:60%延伸、C:溶媒結晶化

一方 Iida 等²³⁾は、図 11 に示したように、厚さ $25\mu\text{m}$ の「Kapton」を約 30% 延伸すると光電流は増加するという、上述の Freilich 等とは矛盾する結果を報告している。しかしここでも、フィルムの厚さと凝集構造との関係を整理すれば、この矛盾は解決されることを論証したい。

図 12 は、当の Iida 等による厚さ $25\mu\text{m}$ と $127\mu\text{m}$ の「Kapton」広角 X 線回折測定²⁴⁾であるが、前者の低い秩序度と後者の高い秩序度の対照に注目しよう。というのは、既に筆者等によって、「非晶性の PI(PMDA/ODA)フィルムを延伸すると分子鎖は延伸方向に配向して分子鎖秩序は高くなるのに対し、結晶性 PI(PMDA/ODA)フィルムを延伸するとその秩序相が破壊される」ことが明らかにされているからである^{25,26)}。したがって、結晶性の高い

「Kapton」に対する具体的な光電導機構はつぎのようになる：(1) 波長約 500nm の光エネルギーによって非晶領域の分子間 CT 錯体が励起される。(2) 印加された電場の下で、電荷担体となるイミド部のラジカルアニオンとジアミン部のラジカルカチオンが生成する。(3) 非秩序相から秩序相へのエネルギー移動の後、正負の電荷担体は、ホッピング的にそれぞれ秩序相内の隣接分子鎖のイミド部とジアミン部を移動してゆく。この光電導機構を使うと Freilich 等の延伸による光電流の減少(図 9)はつぎのように説明できる。すなわち、延伸による結晶相の破壊は、分子間 CT の濃度を増加させる可能性はあるにしても、明らかに電荷担体の移動度を低下させるから、延伸すれば光電流は全体的には減少するのである。

それでは、延伸によって光電流の増加する Iida 等の結果(図 11)はどう説明できるだろうか。もし、そこで用いられた「Kapton」の非晶性に注目するならば、延伸による非晶相の分子鎖の延伸配向は分子鎖間のエネルギー移動を促進させ、光電流は増加することが期待される。なお、Iida 等の用いた「Kapton」の広角 X 線回折の反

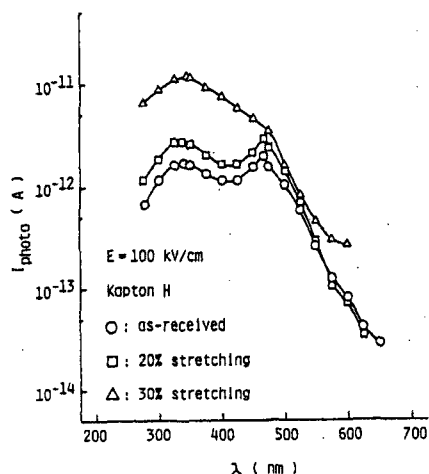


図 11 「Kapton」($25\mu\text{m}$)の光電流スペクトルの延伸効果

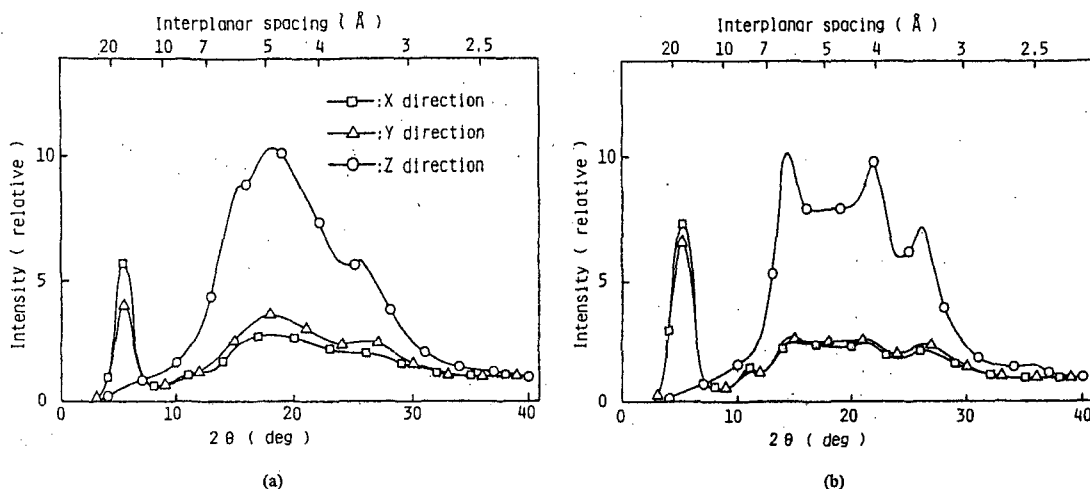


図 12 「Kapton」の WAXD (反射法) : (a) $25\mu\text{m}$, (b) $127\mu\text{m}$

射図形には、他では報告されたことのない延伸により強度の減少する回折ピークが $2\theta \sim 10^\circ$ に現れている。このピークが分子鎖内秩序に対応しているならば、分子鎖は延伸の結果面内に配向することになるので上述の仮説の裏づけになる。

4 まとめ

冒頭に述べたように、現在でも最も有名なポリイミドである PI(PMDA/ODA)の光電導あるいは蛍光スペクトルの測定結果に対する解釈の「混乱」が存在している。ここでは、ポリイミドの凝集構造における CT 錯体の位置づけを実証的に明らかにすることにより、これらの「混乱」を整理したつもりである。以下にその要点をまとめる：

(1) 一般に、ポリイミドの秩序相には結晶相とスメクチック相とが含まれ、非秩序相には無定形相が含まれる。

(2) 一般に、秩序相における分子鎖配列は同一層 (PLP) 配列であり、分子間 CT 錯体を形成する交互層 (MLP) 配列は非秩序相において可能になる。

(3) PI(PMDA/ODA)フィルムの蛍光励起スペクトルおよび光電流スペクトルに観測される $500 \sim 520 \text{ nm}$ のピークは、分子間 CT の第一励起状態への直接励起に対応すると考えられる。

ポリイミドの分野では、機能性の研究が今後ますます盛んになると思うが、凝集構造および分子鎖配列の明確なイメージと実験によるその確認は非常に大切である。

文献

- 1) R. S. Mulliken : J. Am. Chem. Soc., **74**, 811 (1952).
- 2) R. S. Dine – Hart and W. W. Wright : Makromol. Chem., **143**, 189 (1971).
- 3) J. M. Sally and C. W. Frank : “Polyimides : Fundamentals and Applications (M. K. Ghosh, K. L. Mittal eds.)”, Marcel Dekker, p. 279 (1996).
- 4) S. Isoda, H. Shimada, M. Kochi, and H. Kambe : J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed., **19**, 1293 (1981).
- 5) Yu. G. Baklagina, I. S. Milevskaya, N. V. Yefanova, A. V. Sidrovich, and V. A. Zubakov : Vysokomol. Soyed. : A18, 1235 (1976).
- 6) V. A. Zubakov, I. S. Milevskaya : Vysokomol. Soyed. : A25, 279 (1983).
- 7) Y. Obata, K. Okuyama, S. Kurihara, Y. Kitano, and T. Jinda : Macromolecules, **28**, 1547 (1995).
- 8) L. G. Kazaryan, D. Ya. Tsvankin, B. M. Ginzburg, Sh. Tuichiev, L. N. Korzhavin, and S. Ya. Frenkel : Vysokomol. Soed., A14, 1199 (1972).
- 9) C.A. O’Mahoney, D. J. Williams, H. M. Colquhoun, R. Mayo, S. M. Younug, A. Askari, J. Kendrick, and E. Robson : Macromolecules, **24**, 6527 (1991).
- 10) M. Ree, T. J. Shin, Y. H. Park, S. I. Kim, S. H. Woo, C. K. Cho, and C. E. Park : J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys., **36**, 1261 (1998).
- 11) D. Y. Yoon, W. Parrish, I. E. Depero, and M. Ree : Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **227**, 387 (1991).
- 12) M. O. Aboelfotoh and C. Feger : Phy. Rev., **47**, 13395 (1993).
- 13) H. Ishida, S. T. Wellinghoff, E. Baer, and J. L. Koenig : Macromolecules, **13**, 826 (1980).
- 14) J. P. LaFemina and S. A. Kafafi : J. Phys. Chem., **97**, 1455 (1993).
- 15) H. M. Meyer III, T. J. Wagener, J. H. Weaver, M. W. Feyereisen, and J. Almlof : Chem. Phys. Letts., **164**, 527 (1989).
- 16) D. Erskine, P. Y. Yu, and S. C. Freilich : J. Polym. Sci. : Part C : Polym. Lett., **26**, 465 (1988).
- 17) 坪村 宏 : 電荷移動錯体、田附 重夫他編、化学同人、p. 3 (1971).
- 18) M. Hasegawa and K. Horie : Prog. Polym. Sci., **26**, 259

(2001). 19) M. Hasegawa, M. Kochi, I. Mita, and R. Yokota : *Eur. Polym. J.*, **25**, 349 (1989). 20) S. C. Freilich : *Macromolecules*, **20**, 973 (1987). 21) S. C. Freilich and K. H. Gardner : *Polyimides: Materials, Chemistry and Characterization*, C. Feger, M. M. Khojasteh, and J. E. McGrath eds., Elsevier, Amsterdam, p. 513 (1989). 22) S. A. Ree, T. Yamashita, K. Horie, and T. Kozawa : *J. Phys. Chem. B*, **101**, 4520 (1997). 23) K. Iida, M. Waki, S. Nakamura, M. Ieda, and G. Sawa : *ap. J. App. Phys.*, **23**, 1573 (1984). 24) K. Iida, T. Nohara, S. Nakamura, and G. Sawa : *Jap. J. Appl. Phys.*, **28**, 1390 (1989). 25) M. Kochi, H. Shimada, and H. Kambe : *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **22**, 1979 (1984). 26) S. Isoda, M. Kochi, and H. Kambe : *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **20**, 837 (1982).