

# $^1\text{H}\rightarrow^{19}\text{F}$ 交差分極 (CP) ダイナミクス解析による 含フッ素全芳香族ポリイミドの分子鎖パッキングの評価

東工大院理工 ○相見敬太郎、安藤慎治

含フッ素芳香族ポリイミド (P2FDA/DMDB) の最終イミド化温度 ( $T_{\text{cure}}$ ) の変化にともなう凝集状態の変化を、励起・蛍光スペクトル及び固体 $^1\text{H}\rightarrow^{19}\text{F}$  CP/MAS NMR法におけるCPダイナミクスの解析から評価した。屈折率及び励起・蛍光スペクトルの強度は、 $T_{\text{cure}}$ が高いほど凝集状態が密であることを示した。一方、NMR測定からは、 $T_{\text{cure}}$ が高いほどH-F間距離が増加するものの主鎖コンホメーションには変化がないことがわかった。これらのことから、 $T_{\text{cure}}$ が高いほど分子鎖がPreferred Layer Packing構造に近づくことが示された。

## 1. 緒言

芳香族ポリイミド(PI)は、繰り返し単位の分子構造が酸無水物部分(電子受容体)とジアミン部分(電子供与体)からなるため、分子内及び分子間に電荷移動(CT)相互作用の存在が示唆されている。最終イミド化温度( $T_{\text{cure}}$ )が高いほどCTに由来する蛍光スペクトルの強度が強くなることが知られており、これは分子鎖のコンホメーションあるいは凝集状態の変化に起因すると考えられている[1]。結晶性PIにおける分子鎖のスタッキング構造については、X線回折法から、酸無水物同士(同時にジアミン同士)がスタッキングしたPreferred Layer Packing (PLP) 構造が報告されているが、モデル化合物を含め Mixed Layer Pcking (MLP)はほとんど報告例がない。本研究では、 $T_{\text{cure}}$ の異なる非晶性PI試料における凝集構造の変化の解明を目指し、固体 $^1\text{H}\rightarrow^{19}\text{F}$  CP/MAS NMR法を用いて、交差分極 (CP) 曲線の解析から、酸無水物部分にフッ素基を導入した含フッ素全芳香族ポリイミドにおける $^1\text{H}\rightarrow^{19}\text{F}$ 間の双極子カップリング定数を算出し、分子鎖間パッキングの評価を行った。

$^1\text{H}\rightarrow^{19}\text{F}$  CP法は、 $^1\text{H}\rightarrow^{19}\text{F}$ 間の双極子相互作用を介した分極移動を利用してNMR信号を観測する。このとき、NMR信号強度は分極移動が許される時間(コンタクトタイム,  $t_{\text{CP}}$ )に依存して変化する。双極子相互作用が強い場合には、信号強度に振動(オシレーション)が観測される。その周期は双極子相互作用の大きさに依存しており、双極子相互作用の大きさは核間距離の3乗に反比例するため、オシレーションの解析から $^1\text{H}\rightarrow^{19}\text{F}$ 核間の距離情報を得ることができる。本研究で用いた含フッ素ポリイミド(P2FDA/DMDB)は、 $^{19}\text{F}$ 核が酸無水物部分に、 $^1\text{H}$ 核がジアミン部分にのみ存在するため、分子間 $^1\text{H}\rightarrow^{19}\text{F}$ 距離が分子内よりも短いことが期待され、 $^1\text{H}\rightarrow^{19}\text{F}$  CP測定から分子間 $^1\text{H}\rightarrow^{19}\text{F}$ 距離の変化を検知できると考えられる。

## 2. 実験

**[試料]** 試料には、酸無水物にP2FDA (NTT提供品を再結晶)、ジアミンにDMDB (和歌山精化(株)より提供された塩酸塩を昇華精製)を用いて、最終イミド化温度( $T_{\text{cure}}$ )

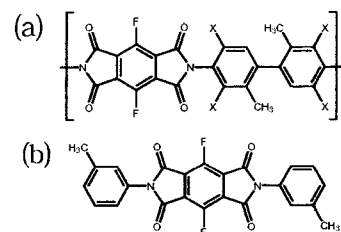


Fig. 1 Structure of (a) P2FDA/DMDB polyimide and (b) P2FDA/*m*-toluidine (*m*-T) model compound.

240, 300, 350°C で作製したP2FDA/DMDBフィルム (図 1(a)においてX = H, PI-240, PI-300, PI-350、膜厚はそれぞれ 32, 29, 29 μm)及びジアミン(DMDB)部を部分重水素化したP2FDA/dDMDBフィルム(図 1(a)においてX = D、dPI-240、dPI-300、dPI-350、膜厚はそれぞれ 7.7, 6.7, 7.7 μm)を用いた。DMDBの部分重水素化では、耐圧vessel 中で重塩酸(35wt%):重水=1:14 の溶液にDMDBを溶解させ、電子レンジ (SANYO EM-400) でmicrowaveを計5分間照射することにより重水素化DMDBを得た。

**[屈折率及び励起蛍光スペクトル測定]** 基板上的PIフィルムの面内 ( $n_{TE}$ )及び面外 ( $n_{TM}$ ) 屈折率はプリズムカップラー(Metricon, PC-2000)を用い波長 1.32 μmで測定した。また、蛍光励起発光スペクトルは日立 F-4500 を用いて測定した。

**[NMR測定]** 固体 $^1H \rightarrow ^{19}F$  CP/MAS NMR測定は、定常温度 (68°C) にてChemagnetics社製H-F二重共鳴CP/MASプローブを用いて、 $^1H$ 共鳴周波数 300.4 MHz (JEOL EXデータシステム)、MAS回転数  $\omega_r = 16$  kHz、 $^1H$  90°パルス幅 3.0 μs、 $^{19}F$  90°パルス幅 2.4 μs (sideband matching条件:  $\omega_{1H} = \omega_{1F} - \omega_r = 83$  kHz)、積算回数 32 回の条件で行った。コンタクトタイム( $t_{CP}$ )可変 $^1H \rightarrow ^{19}F$  CP測定では $t_{CP}$ を0から10 msまで変化させて測定を行った。化学シフト基準は $C_6F_6$ (-163.6 ppm)を外部基準に用いた。

### 3. 結果と考察

#### [屈折率及び励起・蛍光スペクトル測定]

高分子物質の屈折率は、Lorentz-Lorenz の式

$$\frac{n_{av}^2 - 1}{n_{av}^2 + 2} = \frac{4\pi \alpha_{av}}{3 V_{int}} \quad (1)$$

で記述できる。ここで、 $\alpha_{av}$ は分極率の等方平均値、 $V_{int}$ はモノマー単位の占める体積である。 $V_{int}$ はモノマー単位のファンデルワールス体積 $V_{vdw}$ との間に $V_{int} = V_{vdw}/K_p$ の関係が見いだされている。 $K_p$ は充填係数でポリマーの凝集状態を表す。このことから、 $\alpha_{av} \cdot K_p$ が大きいほど $n_{av}$ も大きいと考えられる。図 1 に示すように、PIフィルムの $n_{av}$ は $T_{cure}$ が高いほど大きく、一次構造が変化していなければ $\alpha_{av}$ も変化しないので、 $T_{cure}$ が高いほど凝集状態が密であることを示している。

図 2(a)はPI-240の励起・蛍光スペクトルの等高線図である。2つのピークが励起(EX)/蛍光(EM)波長 = 565 /630 nm (ピーク 1)と EX/EM = 670/725 nm (ピーク 2)に観測された。蛍光寿命の測定においてピーク 2 の寿命がピーク 1 より6倍長いことから、これらのピークは、それぞれ局所励起(LE)及び電荷移動(CT)性のピークと帰属される[2]。重水素化した dPI-240 においてもこれら2つのピークが観測され、ピーク 2 はPI-240と比較してやや鋭く、EX/EM = 680/730 nmに観測された (図は示していない)。

図 2(b)は、 $T_{cure}$ の異なる3種のP2FDA/DMDBのピーク 1 及び 2 の励起蛍光スペクトルである。LE性のピーク 1 の蛍光強度は $T_{cure}$ にほとんど依存しないのに対し、CT性 peak 2 の強度は $T_{cure}$ が高いほど増大し、特にPI-350はPI-240の約2倍の強度を示して

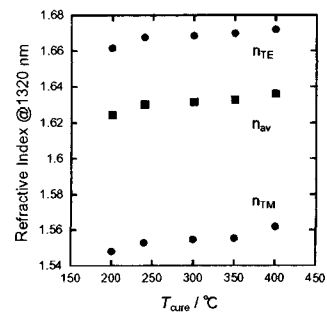


Fig.1 Refractive indices of P2FDA/DMDB films cured at different temperatures.

いる。一方、**図3**はPI-240とPI-350の固体<sup>13</sup>C CP/MAS NMRスペクトルである。ジアミン部のベンゼン環炭素核の化学シフトはPI主鎖コンホメーションの変化に対して敏感に変化するが[3,4]、両者のスペクトルが完全に一致していることから、熱処理によっても主鎖コンホメーションに変化しないと考えられる。これらのことから、 $T_{cure}$ の上昇に伴うCT性の蛍光強度の増大は、分子鎖の凝集が密になり分子間CT性が高まったことに起因すると考えられる。

#### [固体<sup>1</sup>H→<sup>19</sup>F CP/MAS NMR測定]

**図4**に $dPI-350$  (実線) 及び結晶性モデル化合物 P2FDA/ $m$ -toluidine( $m$ -T) (点線)の<sup>1</sup>H→<sup>19</sup>F CP MAS NMRスペクトルを示す。 $dPI-350$ は-116.5 ppmに幅広いピーク (半値幅:4005 Hz) が観測されたのに対してP2FDA/ $m$ -Tでは-114.8 ppmに鋭いピーク (半値幅:572 Hz) が観測された。これらのピークの半値幅はMAS回転数や<sup>1</sup>Hデカップリングの有無、及びPI-350との比較において変化が見られなかったことから、 $dPI-350$ の広幅の原因は、パッキングの秩序性が低く、化学シフトに分布があるためと考えられる。なお、 $dPI-240$ 及び $dPI-300$ の線幅は $dPI-350$ と等しかった。**図5**に $T_{cure}$ の異なる3種の $dPI$ フィルムの<sup>1</sup>H→<sup>19</sup>F CP曲線 (0.5 msまでの拡大) を示す。いずれの試料についてもCP曲線の初期段階に磁化交換によるオシレーションが観測された。P2FDA/DMDBは非晶性であるが、そのガラス転移温度は200°C以上であるため、測定温度(68°C)では分子鎖のセグメント単位の運動はほぼ凍結していると考えられる。従って、信号強度 $S_{CP}(t)$ は、双極子相互作用が強くオシレーションを示す最近接の<sup>1</sup>Hからの寄与 $S_{osc}(t)$ と、双極子相互作用が弱い離れた<sup>1</sup>Hからの寄与 $S_{net}(t)$ との和で記述できると仮定した (式2~4) [5]。

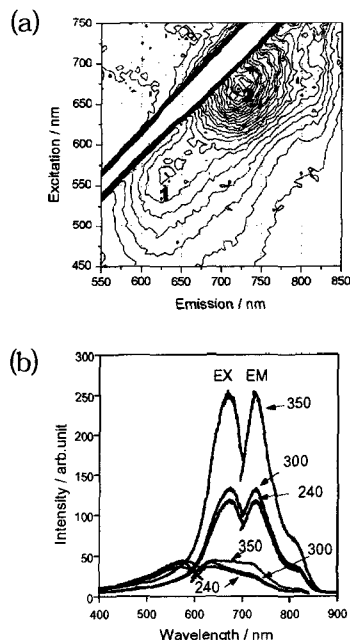
$$S_{CP}(t) = M_{CP} [xS_{osc}(t) + (1-x)S_{net}(t)] \quad (2)$$

$$S_{osc}(t) = \frac{1}{2} (\exp(-t/T_{ip}^*) - \exp(-t/T_{damp}^*)) g_{\pm 1}(t) \quad (3)$$

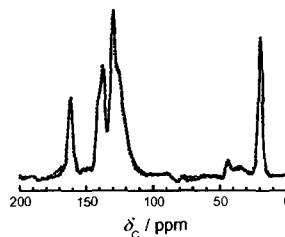
$$S_{net}(t) = \frac{\exp(-t/T_{ip}^*) - \exp(-t/T_{HF}^*)}{1 - (T_{HF}^*/T_{ip}^*)} \quad (4)$$

ここで $g_{\pm 1}(t)$ は、Hartmann-Hahnの $\pm 1$  sideband matching条件におけるオシレーション挙動を記述し、Bessel関数を用いて式(5)で表される。

$$g_{\pm 1}(t) = \frac{1}{2} \int_0^{\pi} \cos\left(\frac{\pi Dt}{\sqrt{2}} \sin(2\theta)\right) \sin \theta d\theta \cong J_0\left(\frac{\pi Dt}{\sqrt{2}}\right) + 2 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{1-4(2k)^2} J_{2k}\left(\frac{\pi Dt}{\sqrt{2}}\right) \quad (5)$$



**Fig.2** (a) Fluorescence excitation/emission spectrum of PI-240. (b) Excitation/emission spectra of PI-240, PI-300 and PI-350 at excitation/emission wavelengths of 565/630 nm and 670/725 nm.



**Fig.3** <sup>1</sup>H→<sup>13</sup>C CP/MAS NMR spectra of PI-240 (dotted line) and PI-350 (solid line). The contact time ( $t_{cp}$ ) was 2.0 ms.

オシレーション挙動を含むCP曲線の解析は、Mathematicaを用いて上記の式に基づくフィッティングを行い、各CPパラメータを算出した(表1)。初期値としていくつかの異なる組み合わせを与えてフィッティングを行ったが、いずれの場合も表1の値に収束した。オシレーション自体の減衰がかなり速い( $T_{damp}$ が短い)が、これは主に秩序性が低く $^1\text{H}$ - $^{19}\text{F}$ 距離に分布があることや同核間の双極子相互作用に起因すると考えられる。 $T_{cure}$ が高いほど $D_{\text{HF}}$ の値の減少がみられ、 $^1\text{H}$ - $^{19}\text{F}$ 間の双極子相互作用が弱まっていることを示す。 $^{13}\text{C}$  CP/MAS測定からPI主鎖のコンホメーションは変化していないと考えられるため、 $D_{\text{HF}}$ の減少は分子間での酸無水物とジアミン間距離の増加に対応する。一方、屈折率及び励起・蛍光スペクトル測定から、分子鎖の凝集状態は $T_{cure}$ が高いほど密になっていることが示されている。これらは、 $T_{cure}$ の増加に伴って酸無水物部分とジアミン部分が遠ざかることを意味しており、 $T_{cure}$ が高いほど酸無水物同士あるいはジアミン同士が重なる「PLPスタッキング」の割合が高まると考えられる。

#### 4. 結論

含フッ素芳香族ポリイミド(P2FDA/DMDB)のイミド化温度による凝集状態の変化を、励起・蛍光スペクトル及び固体 $^1\text{H}$ - $^{19}\text{F}$  CPダイナミクスの解析から評価した。屈折率及び励起・蛍光スペクトルは、 $T_{cure}$ が高いほど凝集状態が密であることを示した。 $^1\text{H}$ - $^{19}\text{F}$  CP曲線の初期段階に観測されたオシレーションの解析から、最終イミド化温度の上昇に伴って $^{19}\text{F}$ (酸無水物部分)と $^1\text{H}$ (ジアミン部分)の距離が増加することがわかった。以上のことから高温でイミド化するほど分子鎖の凝集状態が密になり、酸無水物同士(同時にジアミン同士)が重なる「PLPスタッキング」構造に近づくことが示された。

Tab.1 Estimated CP parameters obtained by fittings of CP curves

Sample	$D_{\text{HF}} / \text{Hz}$	$T_{\text{ip}}^* / \text{ms}$	$T_{\text{HF}}^* / \text{ms}$	$T_{\text{damp}} / \text{ms}$	$x$
dPI-240	6960 ±223	50	0.93	0.27	0.67
dPI-300	6577 ±240	43	0.78	0.28	0.73
dPI-350	6187 ±292	30	0.76	0.27	0.71

#### References

- 1) E.D. Wachsman and C.W. Frank. *Polymer*, 1988:29;1191.
- 2) H. Sekino, Y. Urano, M. Asano, Y. Kaizu, S. Ando. *Polym. Prep. Japan*, 2004:53;4670.
- 3) K. Aimi, A. Yamane, S. Ando. *J. Mol. Struct.* 2001:602-603;417.
- 4) K. Aimi, T. Fujiwara, S. Ando. *J. Mol. Struct.* 2001:602-603;405.
- 5) C.A. Fyfe, D.H. Brouwer, A.R. Lewis, J.M. Chézeau. *J. Am. Chem. Soc.* 2001:123;6882.

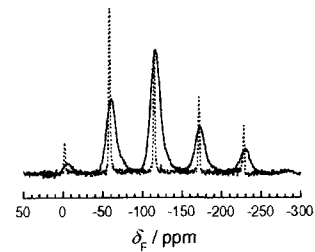


Fig.4  $^1\text{H}$ - $^{19}\text{F}$  CP/MAS NMR spectra of dPI-350 (solid line) and P2FDA/m-T (dotted line). Contact time was 2 ms.

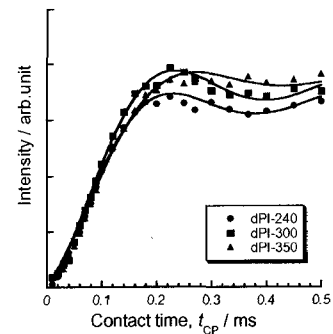


Fig.5 Initial build-up of  $^1\text{H}$ - $^{19}\text{F}$  CP curves. The fitting curves are also incorporated with solid lines.