

ダイヤモンド表面における高分子形成反応 (4)

芳香族ジアミンと PMDA によるイミドオリゴマーの形成

(静岡理科大学) 古知政勝・岡山利和・加茂隆彦、(物質・材料研究機構) 安藤寿浩

要旨

ダイヤモンド粉末表面のカルボキシル基に芳香族ジアミン(p-PDA および 4,4'-ODA)を蒸着反応させて形成したアミド結合を足場にして、PMDA とジアミンを交互蒸着させてイミドオリゴマーを得た。測定した拡散反射 FTIR スペクトルのイミド環 C=O 吸収をピーク分離して面積強度比(I_{1780}/I_{1720})を求め、各イミドオリゴマーの配向を評価し、蒸着重合ポリイミドフィルムのポリイミド鎖の配向と比較、検討した。

1 緒言

近年、化学修飾されたダイヤモンド表面は、新しい材料科学の基点として様々な方面から注目されている。例えば、ダイヤモンド表面への DNA の固定化、ダイヤモンド-高分子複合材料、ダイヤモンド-カーボンナノチューブ結合体の開発等である^{1,2)}。

本研究では、機能性を持つ一本の高分子鎖作り、それを固体表面に固定することを目標に、これまでにダイヤモンド表面の官能基を利用して、ダイヤモンド粉末表面に直線状のポリイミド鎖を固定する技術の開発を行ってきた。

今回は、ダイヤモンド粉末表面における芳香族ジアミンと PMDA との交互蒸着イミド化反応によるイミドオリゴマーの形成と配向を、主として拡散反射 FT/IR スペクトルの測定結果を用いて議論する。また、全反射 FT/IR スペクトルの測定結果に基づき、蒸着重合フィルム VDP-PI (PMDA/4,4'-ODA, 3,4'-ODA, p-PDA)における面内配向を比較検討する。

2 実験

拡散反射 (Diffuse Reflectance) FT-IR および全反射 (ATR) FT-IR スペクトルは、JASCO FT/IR8300 分光器により $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$ の範囲を分解能 2cm^{-1} で測定した。スペクトルのピーク分離は、“ORIGIN”により Gauss 関数を用いて行った。

2-1 ダイヤモンド粉末表面のイミド化反応：ダイヤモンド粉末は、表面を液相酸化してある市販のもの (GE, USA) を使用した。モノマーの芳香族ジアミン 4,4'-ODA ($T_m=187^\circ\text{C}$)、3,4'-ODA ($T_m=74^\circ\text{C}$)、p-PDA ($T_m=140^\circ\text{C}$) および、ピロメリット酸二無水物 PMDA ($T_m=275^\circ\text{C}$) は、約 2×10^{-5} Torr に保った全方向同時蒸着重合装置³⁾のモノマー室で、各々 190°C 、 120°C 、 120°C 、および 230°C で蒸発させた。各蒸着イミド化反応は、反応室で 200°C 、20 分間行わせた。

2-2 真空蒸着重合ポリイミド (VDP-PI) フィルム：VDP-PI (PMDA/4,4'-ODA, 3,4'-ODA, p-PDA) 各フィルム (厚さ約 $5\mu\text{m}$) をアルミ箔上に作製し、その後真空中で ($200^\circ\text{C}/1\text{hr} + 250^\circ\text{C}/2\text{hr} + 350^\circ\text{C}/2\text{hr}$) の熱処理を行った。

3 結果と考察

3-1 イミドオリゴマーの形成：図 1 に、(dia. + p-PDA + PMDA) (a) に再び p-PDA を蒸着反応させた (dia. + p-PDA + PMDA + p-PDA) (b) の拡散反射 FT-IR スペクトルを示した。(a) では、イミド環の C=O の対称伸縮振動 (No. 4 : $\sim 1780\text{cm}^{-1}$) および非対称伸縮振動 (No. 5 : $\sim 1720\text{cm}^{-1}$) と PMDA の未反応 C-O-C 伸縮振動 (No. 3 : $\sim 1860\text{cm}^{-1}$) が観測され、一つ目のイミド結合の形成が確認された⁴⁾。この状態に p-PDA を蒸着反応させた (dia. + p-PDA + PMDA + p-PDA) では、図 1 (b) で見られるように、PMDA の未反応の側の C-O-C の振動 ($\sim 1860\text{cm}^{-1}$) の消失と p-PDA の未反応の Ar-NH 振動 (No. 2~4 : $2800\sim 3400\text{cm}^{-1}$) が再度出現した。これは、PMDA と p-PDA の間の単一分子反応によるイミドオリゴマーの形成を意味している。

また、4,4'-ODA と PMDA を交互蒸着させた (dia.+ 4,4'-ODA + PMDA + 4,4'-ODA)においても p-PDA と同様のスペクトルが観測され、イミドオリゴマーの形成を確認した (図 2 を参照)。

3-2 イミド結合の配向：一般にイミド結合の配向の度合いを FTIR スペクトルで調べるには、イミド環の C=O 伸縮振動が良い指標となる^{5,6)}。C=O 対称伸縮振動 (~1780 cm^{-1}) と非対称伸縮振動 (~1720 cm^{-1}) のうち、前者の遷移モーメントは分子軸にほぼ平行である。したがって、拡散反射型や全反射型の FTIR 測定では、これら二つのピークの強度比 (I_{1780}/I_{1720}) が大きいほどイミド結合は表面により垂直に配向していることになる。

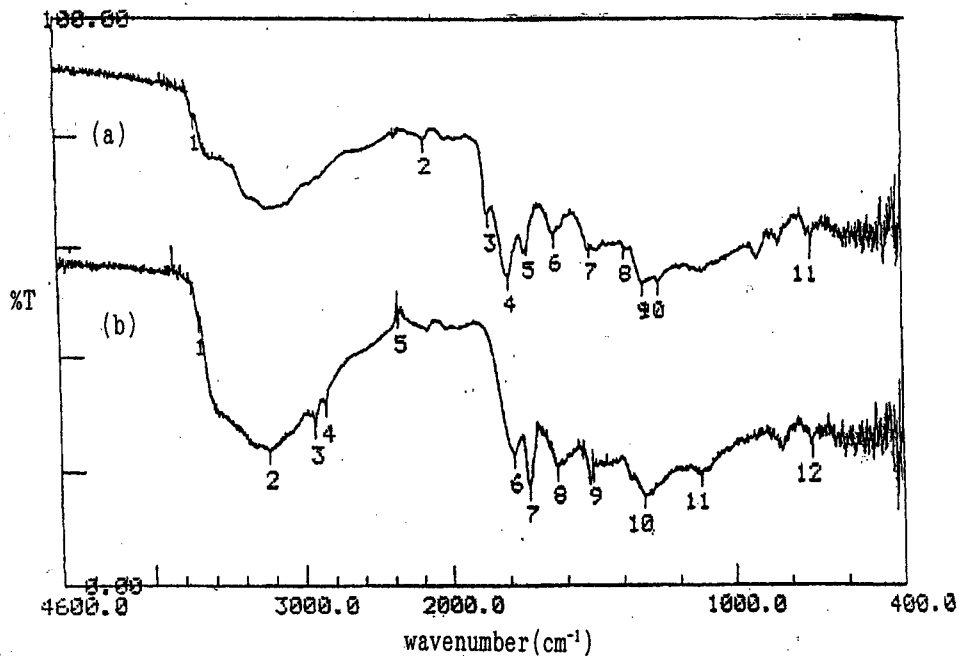


図 1 拡散反射 FTIR スペクトル

(a) (dia.+ p-PDA + PMDA), (b) (dia.+ p-PDA + PMDA + p-PDA)

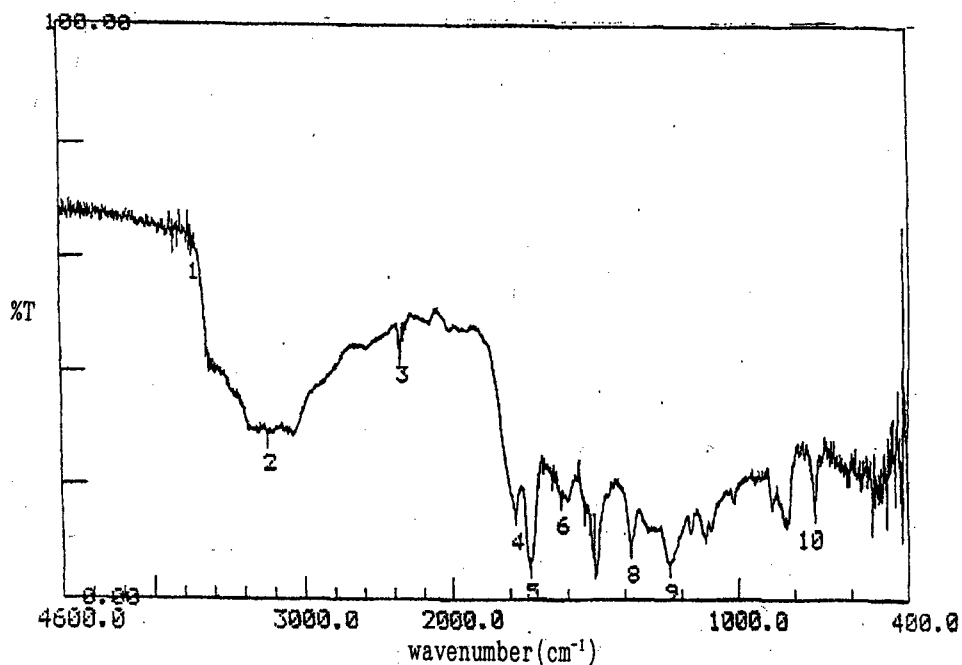


図 2 拡散反射 FTIR スペクトル：(dia.+ 4,4'-ODA + PMDA + 4,4'-ODA)

3-2-1 ダイヤモンド粉末表面のイミドオリゴマー：図 3 の(a)と(b)は、それぞれ(dia.+ p-PDA + PMDA + p-PDA)(図 1(b))および (dia.+ 4,4' -ODA + PMDA + 4,4' -ODA)(図 2)の FTIR スペクトルの 1650~1900 cm^{-1} の範囲を Gauss 関数によりピーク分離した結果である。通常のキャストフィルムの透過型 FTIR スペクトル³⁾と異なり、強度比(I_{1780}/I_{1720})が 1 より大きくなっていることが注目される。

3-2-2 VDP-PI フィルムのポリイミド鎖：図 4 に、アルミ箔上に蒸着重合させた VDP-PI(PMDA/3,4' -ODA) フィルムの ATR FTIR スペクトルを示す。図から、VDP-PI(PMDA/p-PDA, 4,4' -ODA)フィルム²⁾と同様に C=O 対称伸縮振動($\text{No.}1\sim1780\text{cm}^{-1}$)が減少して、強度比(I_{1780}/I_{1720})は、ダイヤモンド表面のイミドオリゴマーに比して著しく小さくなっていることがわかる。

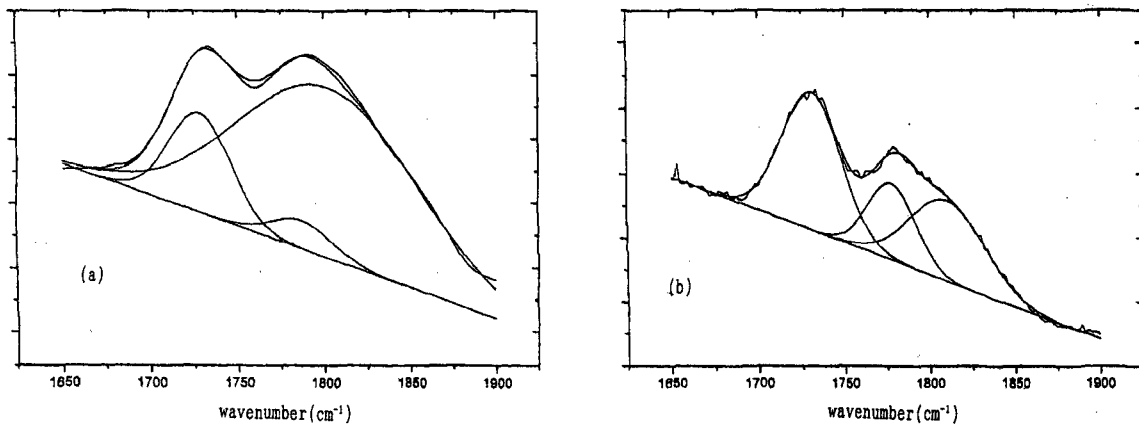


図 3 ガウス関数によるピーク分離
(a) (dia.+ p-PDA + PMDA + p-PDA), (b) (dia.+ 4,4' -ODA + PMDA + 4,4' -ODA)

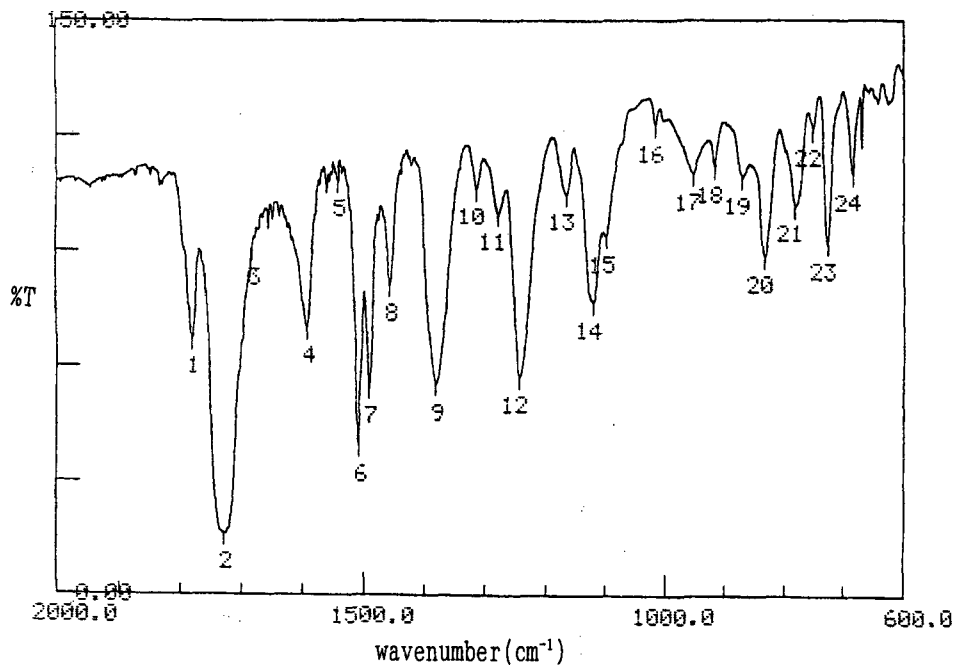


図 4 VDP-PI(PMDA/3,4' -ODA)フィルムの全反射 FTIR スペクトル

表1 イミド結合の配向

Sample	I_{1780}/I_{1720}
dia. + 4,4' -ODA + PMDA	2.67
dia. + 4,4' -ODA + PMDA + 4,4' -ODA	1.83
dia. + p-PDA + PMDA	4.67
dia. + p-PDA + PMDA + p-PDA	3.33
VDP - PI (PMDA / 4,4' - ODA)	0.18
VDP - PI (PMDA / 3,4' - ODA)	0.15
VDP - PI (PMDA / p - PDA)	0.09
Kapton H (12.5 μ m) ⁷⁾	0.30

3-2-3 イミド結合の配向度の比較：表1に、ダイヤモンド表面および蒸着重合フィルムにおける面積強度比(I_{1780}/I_{1720})をまとめた。

ダイヤモンド表面に形成されたイミドオリゴマーは、いずれも表面に垂直に配向しているが、その度合いは、屈曲性の4,4'-ODAに比して直線性のp-PDAによるイミド結合の方がより強いことが分かる。また、芳香族ジアミンとPMDAの交互蒸着を重ねると、垂直配向度は減少する傾向が観測された。

VDP-PIフィルム(厚さ約5 μ m)では、面積強度比(I_{1780}/I_{1720})が小さいことから、全反射型FTIR測定においてフィルム表面にほぼ垂直に入射してくる電場ベクトルによるC=O対称伸縮振動($\sim 1780\text{cm}^{-1}$)の励起はかなり弱いことが分かる。すなわち、各蒸着重合フィルムでは、ポリイミド鎖はかなり強く面内配向していることになり、その度合いは表1から分かるようにジアミンの直線性に対応して、

$$\text{PI (PMDA/4,4' -ODA)} < \text{PI (PMDA/3,4' -ODA)} < \text{PI (PMDA/p-PDA)}$$

の順である。なお、キャスト法で作製されたKapton H(厚さ約12.5 μ m)の面内配向度が最も弱かった。

4 結論

ダイヤモンド粉末表面のカルボキシル基を反応の足場として、芳香族ジアミン(p-PDA, 4,4'-ODA)とPMDAの交互蒸着によるイミドオリゴマーの形成に成功した。2種のオリゴマーは、いずれも表面に垂直に配向しているが、その度合いは直線性のp-PDAによるイミド結合の方が、屈曲性の4,4'-ODAのそれよりも著しかった。これらの垂直配向度は、交互蒸着を繰り返すと減少する傾向にある。

一方、蒸着重合ポリイミドフィルムのポリイミド鎖は、キャストフィルムと同様に、面内に配向しているが、その度合いはジアミンの直線性に対応して、PI(PMDA/4,4'-ODA) < PI(PMDA/3,4'-ODA) < PI(PMDA/p-PDA)の順に強くなった。

5 文献

- 1) W. Young et al., Nature Mater., 1, 254 (2002).
- 2) 坪田敏樹、化学と工業、56, 109 (2003).
- 3) 古知政勝他、ポリイミド最近の進歩1999、p.113 (レイテック、1999).
- 4) 古知政勝他、ポリイミド・芳香族系高分子最近の進歩2005、p.75 (繊維工業技術振興会、2005)。
- 5) S. E. Molis, "Polyimides: Materials, Chemistry and Characterization", p.659(1989, Elsevier).
- 6) A. Kubono et al., Thin Solid Film, 232, p.256 (1993).
- 7) 鈴木重信、卒業論文(静岡理科大学、2002年度)。