

酸無水物部分に屈曲構造を有するポリイミドの 超高圧下における光吸収・蛍光測定を用いた凝集状態変化の解析

東工大院理工 ○福留 浩志・滝沢 和宏・脇田 潤史・安藤 慎治

【緒言】近年、屈曲構造を有するポリイミド(PI)は易加工性・高透明性などの特異な性質を示すため注目されている。しかし、屈曲構造を有するPIは一般に非晶性が高く、これらの性質と密接な関係のある凝集状態についてはその詳細が明らかとされていない。近年、我々はPIの超高圧下での光吸収・蛍光特性評価を行い、PIの光学特性と凝集の粗密に直接的に反映していることを明らかとしてきた[1]。そこで本研究では、ビスフェニルテトラカルボン酸二無水物の構造異性体から合成されるPI (Fig.1)及びそれらに蛍光性末端基を導入したPIについて、超高圧下(～8万気圧)における紫外/可視光吸収・蛍光スペクトル測定を行い、圧力印加による光学特性変化の解析を通じて、屈曲構造が凝集状態に及ぼす影響について検討した。

【実験】加圧装置としてダイヤモンドアンビルセル、圧力媒体にシリコンオイル、試料として一辺約150 μmのPI薄膜を用いた。試料室内の圧力はRuby片の蛍光シフト値から算出した[2]。各試料に約8 GPaまでの超高圧を印加し、光吸収・蛍光測定を行った。蛍光測定の励起光源には、波長360 nmの紫外LEDを用いた。

【結果・考察】sBPDA/MDA薄膜に超高圧を印加すると、光吸収バンドは長波長シフトした(Fig.2)。これは、圧力印加に伴う分子鎖間距離の減少により、分子間相互作用が増大することで遷移エネルギーが減少したためと考えられる。s、aBPDA/MDAの光吸収バンドの圧力シフトを比較するため、光学密度OD=1となる波長を圧力に対してプロットしたところ、いずれのPIにおいても1 GPa以下の低圧領域と1 GPa以上の高圧領域では傾きが大きく異なった(Fig.3)。このうち、低圧領域ではおもに自由体積変化に伴う顕著な分子鎖間距離の減少が生じたのに対し、高圧領域ではおもにコンホメーション変化に伴う分子鎖間距離の減少が生じたと考えられる。ここで、低圧領域、高圧領域のいずれにおいてもsBPDA/MDAに比べてaBPDA/MDAのエネルギーシフトが大きいことから、酸二無水物部に屈曲構造を有するaBPDA/MDAはsBPDA/MDAに比べてより疎な凝集状態を有することが示唆された。また、sBPDA/MDAの屈折率は1.661、aBPDA/MDAは1.641であり、aBPDA/MDAがより低い屈折率を有することからも、aBPDA/MDAがより疎な凝集状態を有することが示唆される。

[1] K. Takizawa, J. Wakita, S. Azami, S. Ando, *Macromolecules*, **44**, 349, (2011). [2] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, *J. Appl. Phys.*, **44**, 5377 (1973).

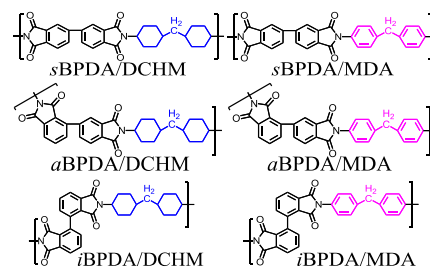


Fig.1 Molecular structures of PIs

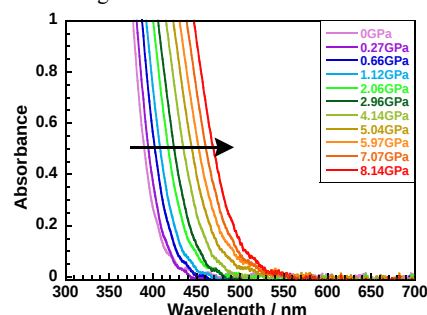


Fig.2 Variations in the UV/vis absorption spectra of sBPDA/MDA by applying pressure.

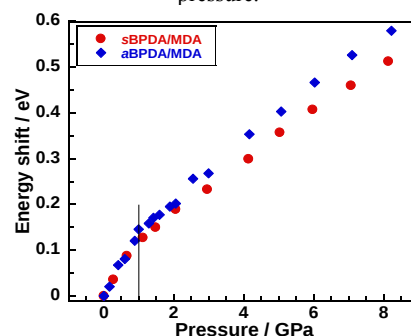


Fig.3 Energy shift in the optical absorption spectra of BPDA/MDA by applying pressure.

Analysis of Aggregation States of Polyimides Having Bending Structures in the Dianhydride Moieties by UV/Visible Absorption and Fluorescence Spectroscopy at Very High Pressure

Hiroshi FUKUDOME, Kazuhiro TAKIZAWA, Junji WAKITA and Shinji ANDO, (Dept. Chemistry and Materials Science, Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan)
Tel: +81-3-5734-2137, Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: hfukudome@polymer.titech.ac.jp

Key Word : polyimide / bending structure / very high pressure / aggregation / fluorescence

Abstract: To clarify the effects of bending structures in the dianhydride moieties on the aggregation structures of polyimides (PIs), variations in UV/vis absorption and fluorescence properties for PI films derived from three isomers of biphenyltetracarboxylic dianhydrides and PIs with highly fluorescence end-cap were examined under very high pressure up to 8 GPa. Pressure-induced bathochromic shifts were observed in the absorption band of PIs, which should be related to the enhanced van der Waals interaction caused by the reduced interchain distances. In the case of sBPDA/MDA and aBPDA/MDA PIs, because absorption band of aBPDA/MDA exhibited more pronounced bathochromic shift compared to that of sBPDA/MDA, it is indicated that aBPDA/MDA has looser aggregation structure.