

主鎖に屈曲構造を有するポリイミドの超高压印加による光学物性・凝集状態変化

東工大院工 ○福留 浩志・滝沢 和宏・安藤 慎治

【緒言】ポリイミド(PI)は耐熱性・耐薬品性・機械的強度などに優れたエンジニアプラスチックであり、中でも屈曲構造を有するPIは、PI本来の諸物性を保ちつつ易加工性・高透明性などの優れた特性を示すため、近年、航空宇宙材料や光学材料として注目されている。PIの物性は、分子鎖の化学構造だけでなく秩序状態(凝集構造)とも密接な関係がある。しかし、屈曲構造を有するPIは一般に非晶性が高くX線回折などでは高次構造に関する情報が得られにくいため、その詳細な測定や議論はなされてこなかった。近年、我々はPI薄膜に超高压(〜8 GPa)を印加し、光吸収・蛍光特性及びX線散乱特性の変化を解析することにより、圧力印加によるPIの凝集状態変化と光学特性の相関を明らかにしている[1]。また、我々はPIの末端に導入可能なESIPT蛍光を発する蛍光性末端基の開発に成功している[2]。そこで本研究では、蛍光性末端基を導入したPIと導入しないPIについて、超高压下(〜8 万気圧)におけるUV/vis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、分子鎖の屈曲部がPIの凝集構造に及ぼす影響について考察した。

【実験】超高压下での光学測定には、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(*s*BPDA, *a*BPDA)から合成されるPI及びそれらに蛍光性末端基を導入したPIを用いた(Fig.1)。全芳香族PIであるBPDA/MDA薄膜は前駆体であるポリアミド酸溶液、半芳香族PIであるBPDA/DCHM薄膜は、ポリアミド酸シリルエステル溶液をそれぞれSi基板上にスピコートし、その後N₂雰囲気下で熱イミド化することで得た。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0.15 mm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[3]、各試料に約8 GPaまでの超高压を印加して光吸収・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】*s*BPDA/MDA薄膜への超高压印加によるUV/vis光吸収スペクトルの変化をFig.2に示す。光吸収スペクトルの吸収バンドは圧力印加により長波長シフトした。これは、圧力印加に伴う分子鎖間距離の短縮により、分子間相互作用が増大

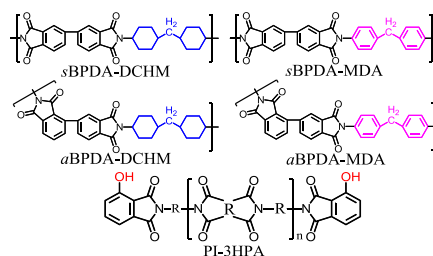
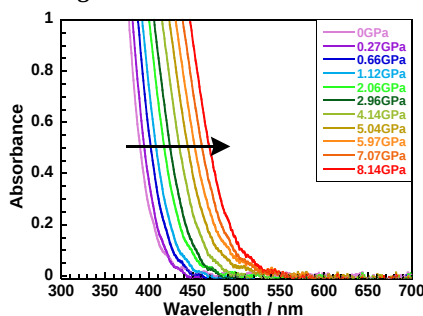


Fig. 1 Molecular structures of PIs

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

Analysis of Aggregation Structures of Polyimides Having Bending Structures in the Main Chain 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 / bent structure / high pressure / aggregation structure / fluorescence spectra

Abstract: To clarify the effects of bent structures in the dianhydride moieties on the aggregation structures of polyimides (PIs), variations in UV/vis absorption and fluorescence spectra for PI films derived from two isomers of biphenyltetracarboxylic dianhydrides with/without fluorescent termini were examined under very high pressure up to 8 GPa. The absorption band of PIs was significantly red-shifted by applying pressure due to the enhanced van der Waals interaction caused by reduced interchain distances. In the case of *s*BPDA/MDA and *a*BPDA/MDA PIs, since the absorption band of *a*BPDA/MDA exhibited larger red-shift compared to that of *s*BPDA/MDA, it is indicated that *a*BPDA/MDA has looser aggregation structure. The intensities of fluorescence peaks of *s,a*BPDC-3HPA were decreased by applying pressure due to the enhanced radiationless deactivation caused by reduced interchain distances. The fluorescence peak of *s*BPDC-3HPA showed significant decrease compared to that of *a*BPDC-3HPA below 0.5 GPa, indicating that the latter has looser aggregation structure.

することで遷移エネルギーが低下したためと考えられる。*a*BPDA/MDA, *s,a*BPDA/DCHM 薄膜の光吸収スペクトルも同様に圧力印加により長波長シフトした。*s, a*BPDA/MDA 及び *s, a*BPDA/DCHM 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)が 1 となる波長のエネルギーシフトを圧力に対して図示したところ、いずれの PI においても 1 GPa 以下の低圧領域と 1 GPa 以上の高圧領域で異なる傾きを示した (Fig. 3). 低圧領域では、圧縮が容易な自由体積の減少に伴う分子鎖間距離の減少が生じたのに対し、高圧領域では PI 鎖の分子構造(コンホメーション)変化を伴う鎖間距離の減少が生じたために遷移エネルギーのシフトの傾向に違いが生じたと考えられる。ここで、低圧、高圧のいずれの領域においても *a*BPDA/MDA のエネルギーシフトは *s*BPDA/MDA に比べて大きいことから、全芳香族 PI では屈曲構造の導入がより疎な凝集状態を形成することが示唆される。また、*a*BPDA/MDA と *s*BPDA/MDA の屈折率がそれぞれ 1.641, 1.661 であることから、前者の凝集状態がより疎であることが支持される。一方、半芳香族 PI の *s, a*BPDA/DCHM では、いずれの圧力域においても屈曲構造を有する *a*BPDA/DCHM のエネルギーシフトが *s*BPDA/DCHM に比べて小さかった。しかし *a*BPDA/DCHM と *s*BPDA/DCHM の屈折率はそれぞれ 1.568, 1.609 であることから、前者の凝集状態はより疎であると考えられる。DFT 計算から求めた最低エネルギーの一電子遷移が *s*BPDA/DCHM では π - π^* 遷移、一方、*a*BPDA/DCHM では n - π^* 遷移であることから、高圧印加が電子遷移に与える効果が両者で異なると考えられる。

蛍光性末端を導入した *s*BPDA/DCHM-3HPA (*s*BPDC-3HPA) 薄膜への超高圧印加による蛍光スペクトルの変化を Fig.4(a)に示す。短波長側の主鎖蛍光及び長波長側の末端基蛍光ピークは、圧力印加によりいずれも長波長シフトを伴いながら強度が低下した。これは圧力印加に伴う分子鎖間距離短縮による遷移エネルギーの低下(長波長シフト)に加え、無輻射失活の増加による蛍光量子収率の低下が生じたためと考えられる。*s,a*BPDC-3HPA の末端基蛍光の圧力印加による蛍光強度変化を比較するため、吸光度で規格化した蛍光強度を圧力に対して図示した(Fig. 4(b)). 屈曲構造を有する *a*BPDC-3HPA は 0.5 GPa 以下の低圧領域で *s*BPDC-3HPA に比べ蛍光強度の低下が小さく、一方 0.5 GPa 以上の高圧領域ではいずれの PI においても同程度の蛍光強度の低下であった。したがって、*a*BPDC-3HPA は *s*BPDC-3HPA に比べ低圧力の印加では蛍光強度の低下を引き起こしにくい高い自由体積分率を有し、凝集状態がより疎であると考えられる。

[1] K. Takizawa, J. Wakita, S. Azami, S. Ando, *Macromolecules*, **43**, 2115 (2010), *ibid*, **44**, 349 (2011), **45**, 4764 (2012). [2] J. Wakita, S. Inoue, N. Kawanishi, S. Ando, *Macromolecules*, **43**, 3594 (2010). [3] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, *J. Appl. Phys.*, **44**, 5377 (1973).

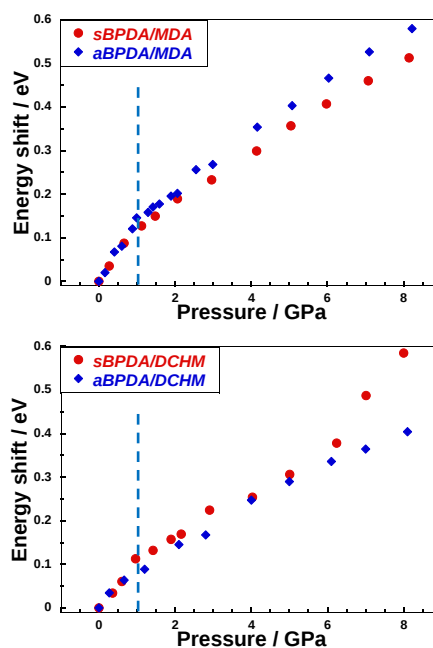


Fig.3 Energy shifts in optical absorption spectra of (a) BPDA/MDA and (b) BPDA/DCHM by applying pressure.

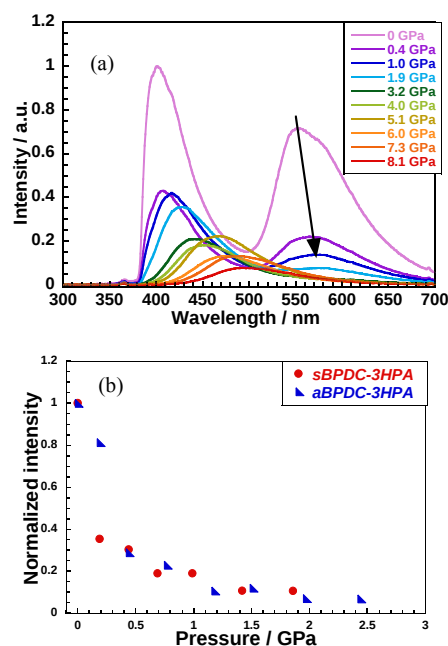


Fig.4 Variations in (a) fluorescence spectra and (b) normalized intensities of fluorescence peak of BPDC-3HPA by applying pressure.