

# 屈曲構造を有するポリイミドの超高压下における凝集状態と光学特性

東工大院理工 ○福留 浩志・滝沢 和宏・安藤 慎治

【諸言】ポリイミド (PI) の物性は化学構造だけでなく高分子鎖の凝集状態とも密接な関係があるが、加工性や透明性に優れた“屈曲構造を有する PI”の凝集状態については詳細な議論がなされてこなかった。我々はこれまで PI 薄膜の超高压実験により PI の凝集状態と光学特性の相関を解明し[1], ESIPT 蛍光を発する末端基の開発にも成功している[2]。そこで本研究では、屈曲構造を有する PI の超高压下 ( $\sim 8$  GPa) での光学測定を行い、圧力印加による光学特性変化の解析により、屈曲構造が PI の凝集状態に及ぼす影響について考察した。

【実験】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 (sBPDA, aBPDA, 株宇部興産) 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)。加圧装置としてダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用い、一辺約  $150\ \mu\text{m}$  の PI 薄膜に約 8 GPa までの圧力を印加し、超高压下での UV/Vis 光吸収・蛍光スペクトル測定を行った。

【結果と考察】sBPDA/MDA, aBPDA/MDA 薄膜への圧力印加により、光吸収帯はともに長波長シフトした (Fig. 2(a))。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。PI の吸収端波長のエネルギー変化量を圧力に対してプロットしたところ、ともに 1 GPa 付近で傾きが変化した (Fig. 2(b))。低圧領域 ( $< 1$  GPa) では圧縮されやすい分子間の自由体積変化(圧縮)がおもに生じ、高圧領域 ( $> 1$  GPa) では分子構造(二面角, 結合角, 結合長)の変化を伴った分子鎖間距離の短縮が生じたと考えられる。また、全圧力領域においてエネルギー変化量が aBPDA/MDA  $>$  sBPDA/MDA であることから、屈曲構造を有する PI がより相対的に疎な凝集状態を形成していると考えられる。これは sBPDA/MDA, aBPDA/MDA の屈折率がそれぞれ 1.661, 1.641 であることから支持される。

加えて、蛍光性末端基を導入した s,aBPDC-3HPA 薄膜への圧力印加により、末端基蛍光の強度はともに減少した (Fig. 3)。これは、圧力印加に伴う分子鎖間距離の短縮により分子鎖間のエネルギー移動による無輻射失活が増加したためと考えられる。また各圧力での蛍光強度が sBPDC-3HPA  $>$  aBPDC-3HPA であることから、後者においてより顕著な分子鎖間距離の短縮が生じたものと考えられる。結果として、屈曲構造を有する aBPDC-3HPA が相対的に疎な凝集状態を形成していることが、高圧下での蛍光測定によって明らかとなった。

以上の超高压下での光学測定により、PI フィルムの凝集状態を反映した圧力印加による圧縮挙動の違いを明らかにした。

[1] K. Takizawa, J. Wakita, S. Azami, S. Ando, *Macromolecules*, **44**, 349 (2011).

[2] J. Wakita, S. Inoue, N. Kawanishi, S. Ando, *Macromolecules*, **43**, 3594 (2010).

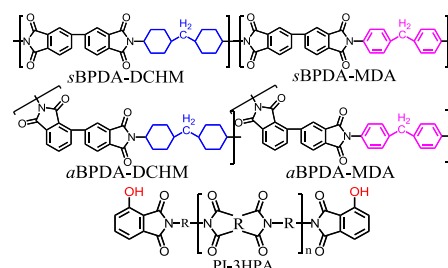


Fig. 1 Molecular structures of PIs

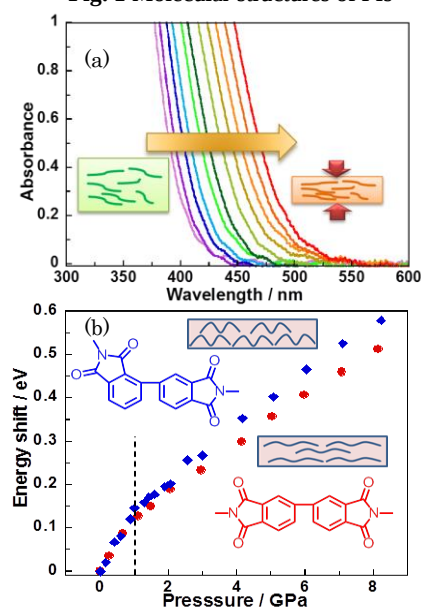


Fig. 2 Variations in (a) optical absorption of sBPMD and (b) energy shifts of rigid and bent PIs as a function of pressure up to 8 GPa.

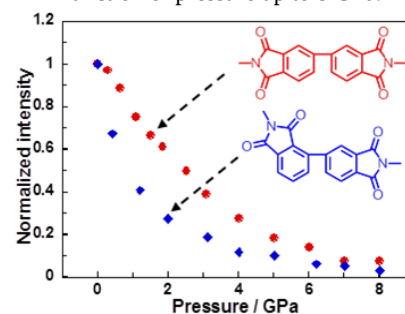


Fig.3 Variations of normalized intensities of fluorescence peaks of BPDC-3HPA PI by applying pressure.

## Analysis of Aggregation Structures and Optical Properties of Polyimides Having Bent Linkage under Very High Pressure

Hiroshi FUKUDOME, Kazuhiro TAKIZAWA, Shinji ANDO (Dept. Chemistry and Materials Science, Tokyo Institute of Technology, Ookayama2-12-1-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](mailto:hfukudome@polymer.titech.ac.jp)