

## 酸無水物部分に屈曲構造を有する半芳香族ポリイミドの 超高圧印加による凝集状態変化

東工大院理工 ○福留 浩志・滝沢 和宏・安藤 慎治

**【緒言】** 主鎖に屈曲構造を有するポリイミド (PI) は、加工性・透明性に優れる点から注目されている。最近、我々は PI の物性が分子鎖の化学構造だけでなく凝集状態とも密接な関係があることに着目して、圧力印加による PI の凝集状態変化と光学特性の相関を解明し [1], また PI 末端に導入可能な蛍光性末端基を開発している [2]。本研究では、直線性の高い PI および屈曲構造を有する PI について超高圧印加 (～8 GPa) による UV/vis 光吸収・蛍光スペクトル変化の解析を行い、屈曲構造が凝集状態変化に及ぼす影響を考察した。

**【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 (*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 を調製した (Fig. 1)。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、試料に一边約 0.15 mm の PI 薄膜を用いて、超高圧下 (～8 GPa) における UV/vis 光吸収・蛍光スペクトル測定を行った。

**【結果と考察】** 4 種の PI の UV/vis 光吸収スペクトルの吸収端はいずれも圧力印加により長波長シフトした (Fig. 2a)。これは圧力印加に伴う分子鎖間距離の短縮により、Van der Waals 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。*s*BPDC の光吸収バンドの圧力印加によるエネルギーシフトは *a*BPDC と比べ大きな値を示した (Fig. 2b)。これは *s*BPDC の大気圧下における分子鎖間距離が相対的に小さく、分子鎖間距離短縮の影響をより敏感に反映し Van der Waals 相互作用がより増大したためと考えられる。したがって、*s*BPDC の凝集状態は *a*BPDC に比べ相対的に密であると考えられる。一方、*s,a*BPDM は同程度のシフト値を示したため、凝集状態は同程度であると考えられる。蛍光性末端基を導入した 4 種の PI の末端基蛍光強度は、いずれも圧力印加により低下した (Fig. 3a)。これは圧力印加による分子鎖間距離の短縮に伴う無輻射失活の増大のためと考えられる。*a*BPDC は *s*BPDC に比べ、圧力印加によって蛍光強度が大きく低下した (Fig. 3b)。これは圧力印加による無輻射失活の増大がより大きいことを示しており、分子鎖間距離の短縮も相対的に大きいと考えられる。一方、*s,a*BPDM についても同様の現象が観察された。したがって屈曲構造を有する PI は、直線性の高い PI に比べ、圧力印加によりさらに大きく圧縮されたことが示唆された。

[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).

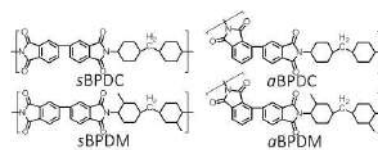


Fig.1 Molecular Structures of PIs

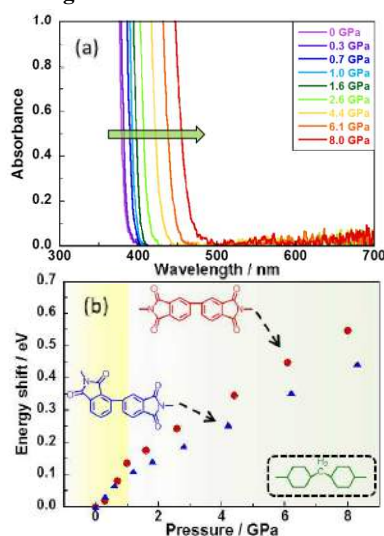


Fig.2 (a) UV/vis absorption spectra of *s*BPDC under high pressure. (b) Energy shifts of *s*BPDC and *a*BPDC as a function of pressure.

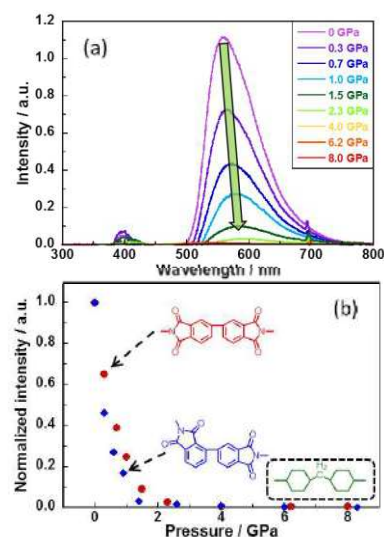


Fig.3 (a) Fluorescence spectra of *s*BPDC under high pressure. (b) Intensities of fluorescence peaks of *s,a*BPDC as a function of pressure.

### Analysis of Aggregation States of Semiaromatic Polyimides Having Bent Structures in Dianhydride Moieties 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)