

屈曲構造を有するポリイミドの 超高圧下における凝集状態と光学特性の相関

東工大院理工 ○福留 浩志・滝沢 和宏・安藤 慎治

【要旨】

屈曲構造を有するポリイミド (PI) の凝集状態と光学特性の相関を明らかにするため、直線性の高い PI および屈曲構造を有する PI の超高圧下における UV/Vis 光吸収・蛍光スペクトル測定を行った。全芳香族 PI である *s*, *a*BPDA/MDA では、圧力印加による光吸収スペクトルの長波長シフトを比較することにより、屈曲構造を有する PI の凝集状態が直線性の高い PI に比べ疎であることが明らかになった。また、1 GPa 以下の低圧領域では主として自由体積の減少に起因する圧縮が、1 GPa 以上の高圧領域では分子構造の変化を伴う圧縮が生ずることが示唆された。一方、半芳香族 PI である *s*, *a*BPDA/DCHM では、蛍光性末端基を導入した PI の超圧力印加による蛍光挙動を比較することにより、屈曲構造を有する PI の凝集状態が直線性の高い PI に比べ相対的に疎であることが明らかになった。

1. 緒言

PI は代表的なエンジニアリングプラスチックであり、航空宇宙産業や電気電子産業で用いられている。PI の諸物性は分子鎖の凝集状態 (分子鎖の疎密) に強く依存するため、その凝集状態の解明が材料設計の上で重要である。しかし、特異な熱物性を示すことで注目されている“屈曲構造を有する PI”の凝集状態については、これまで X 線回折などから情報を得ることができなかった。近年、我々は PI 薄膜に超高圧 (~8 GPa) を印加し、光吸収・蛍光特性および X 線回折像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励起状態プロトン移動 (ESIPT) 蛍光を発する末端基の開発に成功している [2]。そこで本研究では、超高圧下における直線性の高い PI および屈曲構造を有する PI の UV/Vis 光吸収・蛍光スペクトル測定とその解析により、主鎖への屈曲構造の導入が PI の凝集状態に及ぼす効果について考察した。

2. 実験

測定試料として、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 およ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 薄膜は蛍光性を示さないため、超高圧下における UV/Vis 光吸収スペクトル測定のみを行った。一方、蛍光発光性の半芳香族 PI である BPDA/DCHM は、超高圧下における UV/Vis 光吸収・蛍光スペクトル測

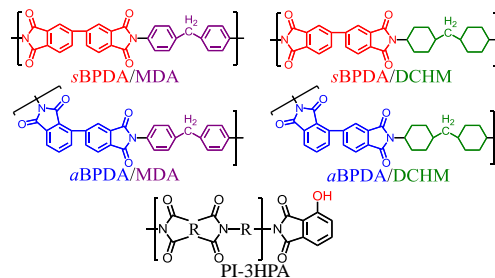


Fig.1 Molecular structures of PIs.

定を行った。これらの超高压実験には、加圧装置としてダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた (Fig.2)。ダイヤモンドのキュレット面は直径 600 μm , ガasketには厚さ 200 μm のステンレスを用い、ガasketに直径約 210 μm の穴を開け試料室とした。試料には一辺約 150 μm に切断した PI 薄膜, 静水圧媒体には 3 種混合のシリコンオイルを用いた。試料室内の圧力は Ruby 片の蛍光シフトから算出した [3]。

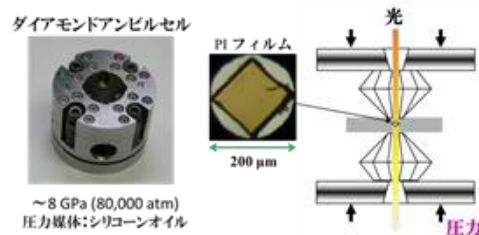


Fig.2 Schematic illustrations of DAC

3. 結果と考察

3.1 超高压下における UV/Vis 光吸収スペクトル測定

*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.3(a)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。同様に、*a*BPDA/MDA 薄膜においても光吸収スペクトルの吸収バンドが圧力印加により長波長シフトした (Fig.3(b))。圧力印加による *s*, *a*BPDA/MDA の光吸収バンドの長波長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 (Fig.4)。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異なる挙動を示した。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) 変化を伴う分子鎖間距離の減少が生じるために遷移エネルギーのシフトに傾向の違いが生じたと考えられる。ここで、低圧・高圧領域のいずれの領域においても *a*BPDA/MDA のエネルギーシフトが *s*BPDA/MDA に比べ大きいことから、全芳香族 PI において屈曲構造を有する PI が相対的に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 と

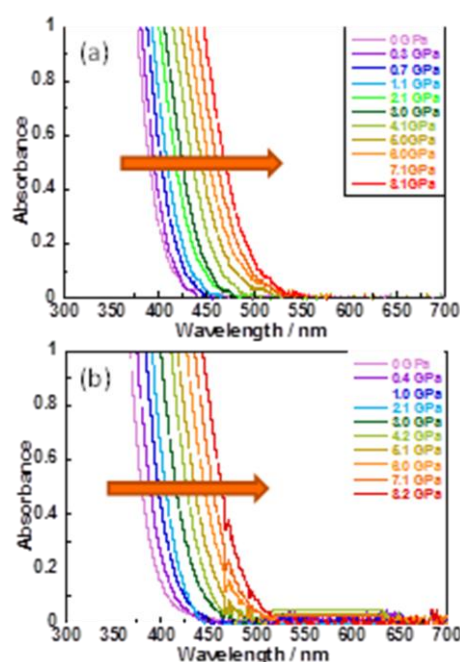


Fig.3 UV/Vis absorption spectra under high pressure for aromatic PIs. (a) *s*BPDA/MDA, (b) *a*BPDA/MDA.

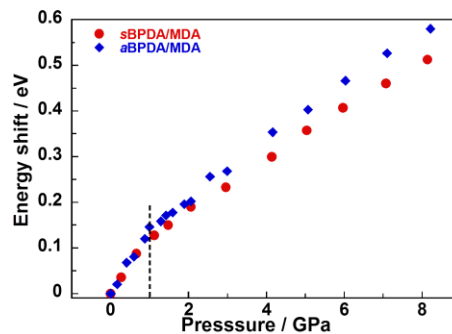


Fig.4 Energy shifts observed in the UV/Vis absorption spectra of aromatic *s*, *a*BPDA/MDA PIs by applying pressure.

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 である *s*, *a*BPDA/DCHM 薄膜への超高压印加による UV/Vis 光吸収スペクトル変化をそれぞれ Fig.5(a),(b) に示す。

BPDA/MDA と同様、圧力印加によりいずれも長波長シフトしたことから、波長のエネルギーシフトを圧力に対して図示した (Fig.6)。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。しかし前者と後者の屈折率がそれぞれ 1.568, 1.609 であることから、前者の凝集状態がより疎であると考えられる。密度汎関数 (DFT) 法から求めた最低エネルギーの一電子遷移は *s*BPDA/DCHM で $\pi-\pi^*$ 遷移, *a*BPDA/DCHM では $n-\pi^*$ 遷移であることから、電子遷移の違いにより圧力印加が与える効果が異なると考えられる。また、*s*BPDA/DCHM と *a*BPDA/DCHM は、ともに圧力に対するエネルギーシフトの大きさ (傾き) が 1 GPa を境に大きく変化した。これは、BPDA/MDA と同様、1 GPa 以下の低圧領域では自由体積の減少を伴う分子鎖間距離の大幅な低下が生じ、1 GPa 以上の高圧領域ではコンホメーションなどの分子構造変化を伴う分子鎖間距離の減少が生じ、低圧領域と比べ分子鎖間距離の減少幅が低下したためと考えられる。

3.2 超高压下における蛍光スペクトル測定

*s*BPDC-3HPA の超高压下における蛍光スペクトル (励起波長 360 nm) を Fig.7 に示す。*s*BPDC-3HPA の超高压下における蛍光スペクトルには、それぞれ主鎖からの蛍光ピーク (400 nm 付近) と末端基からの蛍光ピーク (570 nm 付近) が観測された。そこで、末端基からの蛍光強度を選択的に抽出するため、*s*, *a*BPDC-3HPA の超高压下における蛍光スペクトルと末端基未導入の *s*,

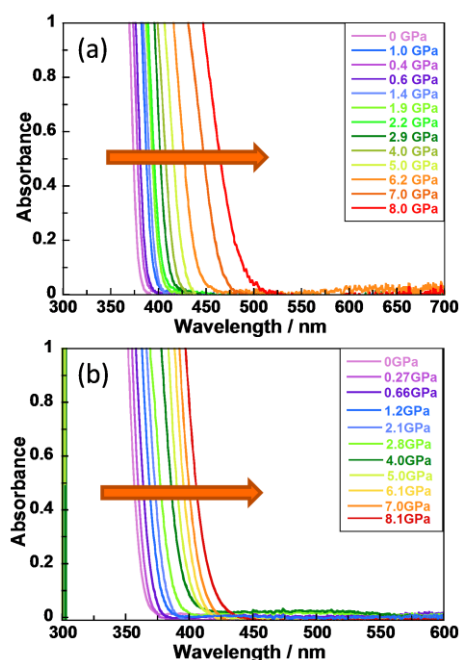


Fig.5 UV/Vis absorption spectra observed under high pressures for semi-aliphatic PIs. (a) *s*BPDA/DCHM (b) *a*BPDA/DCHM.

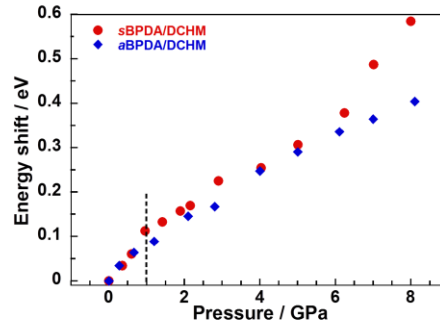


Fig.6 Energy shifts observed in the UV/Vis absorption spectra of semi-aliphatic *s*, *a*BPDA/DCHM PIs by applying pressure.

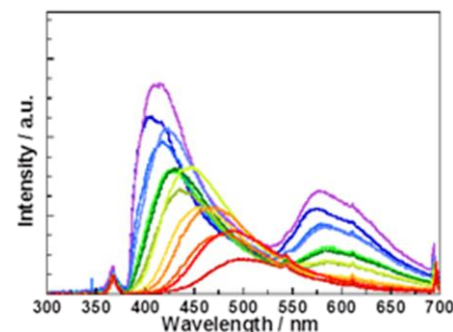


Fig.7 Fluorescence spectra observed under high pressure for *s*BPDC-3HPA PI.

*a*BPDA/DCHM の超高压下における蛍光スペクトルとの差から末端基のみの蛍光スペクトルを得た (Fig.8(a), (b)). これらの末端基蛍光ピークは圧力印加により蛍光強度の低下を伴いながら長波長へシフトした. 蛍光ピークの長波長シフトは, 圧力印加により分子鎖間距離が減少することで分子間相互作用が増加し, 遷移エネルギーの低下が起きたためと考えられる. また, 蛍光強度の低下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結果, 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.8(c)). 屈曲構造を有する *a*BPDC-3HPA は *s*BPDC-3HPA に比べ圧力に対する蛍光強度の低下幅が大きかった. これは, 圧力印加による無輻射失活の増大が相対的に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. 屈曲構造を有する *a*BPDC-3HPA が直線性の高い *s*BPDC-3HPA と比較して圧力印加により大きく圧縮されたことから凝集状態が相対的に疎であることが示された.

4. まとめ

全芳香族 PI である *s*, *a*BPDA/MDA の超高压下における UV/Vis 光吸収スペクトル測定により, 屈曲構造を有する *a*BPDA/MDA が直線性の高い *s*BPDA/MDA に比べ凝集状態が相対的に疎であることが明らかとなった. また, 1 GPa 以下の低圧領域においては圧縮されやすい自由体積の変化を伴う長波長シフトが生じ, 一方, 1 GPa 以上の高圧領域では, コンホメーションなどの分子構造変化を伴う長波長シフトが生じることが示唆された. 半芳香族 PI である *s*, *a*BPDA/DCHM の超高压下における蛍光スペクトル測定により, *a*BPDC-3HPA が *s*BPDC-3HPA に比べ凝集状態が相対的に疎であることが明らかとなった. 以上のことから, PI 薄膜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することができた.

参考文献

- [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).

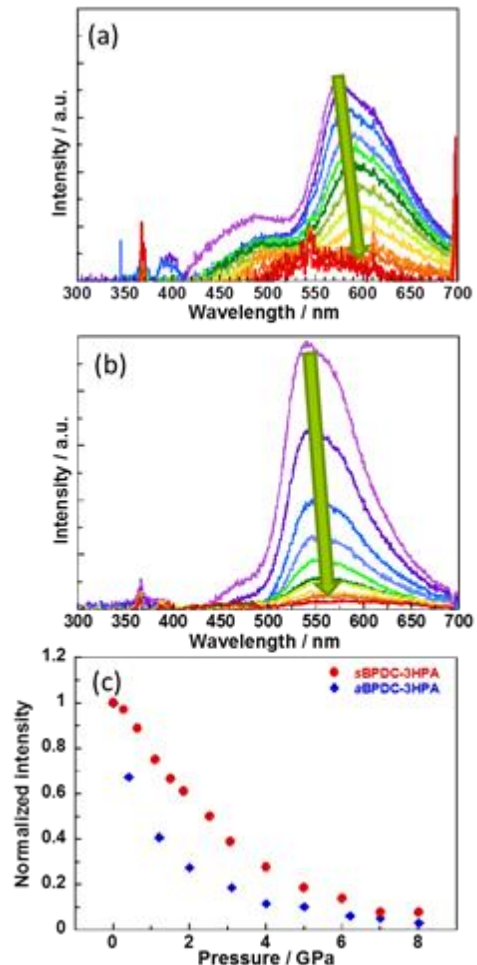


Fig.8 Variations in the fluorescence spectra of (a) *s*BPDC-3HPA, (b) *a*BPDC-3HPA, and (c) normalized intensities of the fluorescence peak for BPDC-3HPA PI by applying pressure.