

3G13 液晶性前駆体から作製した全芳香族ポリイミドの特異的な発光挙動

(東工大・物質理工) 柳瀬 圭太・田中 和幸・石毛 亮平・安藤 慎治

【緒言】 全芳香族ポリイミド(PI)の電子遷移は、振動子強度 f の小さい電荷移動型(CT)遷移であり、通常はほとんど蛍光性を示さないが[1], 4,4'-ビフタル酸二無水物(*s*BPDA)とかさ高い置換基をオルト位に有する芳香族ジアミンの組み合わせからなるPIは蛍光発光性を示す。これは、イミド結合部分にねじれが誘起され、電子遷移が f の大きい局所励起型(LE)遷移になるためと説明される[2]。この全芳香族蛍光性PIは棒状分子であるため、分子鎖を配列させることで偏光蛍光発光が得られると着想した。ただし、PIは不溶・不融であり成型加工性に乏しいため、その前駆体である直線性の高い一次構造をもつポリアミド酸エステル(PAE)に着目した。このPAEは濃厚溶液中でリオトロピック液晶性を発現し、溶液に剪断流動を印加後に熱イミド化することで高配向のPI膜が調製可能である[3-4]。本研究では、かさ高い含フッ素置換基を導入したジアミンと*s*BPDAからリオトロピック液晶性PAEを合成し(Fig. 1)、液晶相より調製した高配向PAE及びPI膜の蛍光の偏光特性と分子鎖配向の相関について議論した。

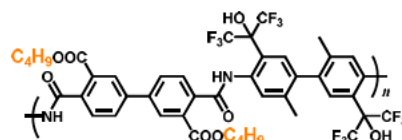


Fig. 1 Chemical structure of a PAE precursor for aromatic PI exhibiting fluorescent emission.

【実験】 PAEの60 wt% NMP溶液にSi基板上で剪断変形を印加することで一軸配向膜を調製し、10 °C/minにて30 °Cから300 °Cまで連続昇温した。式(1)で定義される一軸配向秩序度 S をフーリエ変換偏光赤外吸収分光法(pFT-IR)および顕微偏光蛍光測定(pFI)からおのおのの評価、比較した。 $S = (3\langle \cos^2 \phi \rangle - 1) / 2$ (1)。ここで ϕ は剪断流動方向(平均配向方向)と分子鎖の長軸がなす角、 $\langle \dots \rangle$ は統計平均値を示す。

【結果と考察】 調製した一軸配向試料のpFT-IR測定から評価されたPAEの S 値は約0.5であり熱イミド化反応の進行に伴い減少した(Fig. 2, 青)。これは溶媒蒸発やイミド化に伴う体積減少によって、膜の周辺部から中央部に向かって収縮応力が作用したこと、または非晶部などで起こる緩和により、配向が乱れたためと考えた。そこで、ジアミン部の-C(CF₃)OH基の酸性度の高さに着目し、二価のアルカリ金属 Ba²⁺による架橋を試みた。Ba(OH)₂水溶液に浸漬し、洗浄、乾燥した配向PAE膜について S の温度依存性を測定したところ、イミド化後も配向度が維持され、架橋による緩和抑制・配向固定の効果が確認された(Fig. 2, 緑)。さらに、これらの配向試料についてpFI測定を実施した。偏光紫外光を試料に照射し、検出器(高感度カメラ sCMOS)の手前に挿入した偏光子(検光子)の透過軸を試料配向方位に対して回転させつつ、蛍光強度を計測した。式(2): $\langle \cos^2 \phi \rangle = K(I_{//} + 2I_{\perp})$ (K は定数)と、式(1)に従って S の空間分布を評価した(Fig. 3)。配向膜には、配向性の低い領域と高い領域の境界が剪断方向と平行に分布することが確認された。配向性の低い領域を除外した約2 μm四方内(局所領域)の S の平均値はPAE, PI膜に対して各々0.56, 0.29であり、pFT-IR測定から評価した S 値(0.51 (PAE), 0.33 (PI))とよく一致した。一方、配向性の低い領域を含む約200 μm四方内(巨視的領域)の S の平均値(0.48 (PAE), 0.23 (PI))はpFT-IRの結果に比べてより小さく見積もられた。これは、剪断方向に配向した領域は偏光蛍光を発するものの、ドメイン境界では屈折率が大きく変化するために光が強く散乱し、偏光解消が生じたためと考えた。一方、赤外域では光の散乱効率が小さいため、pFT-IRから評価される膜全体の S の平均値と、境界を除外した局所領域のpFI測定から評価した S 値がよく一致したと考えた。

【参考文献】

[1] K. Kanosue, V. Gulbinas, S. Ando, et al., *Macromolecules* **49**, 1848-1857 (2016). [2] M.-C. Choi, S. Ando, et al., *Macromolecules*, **42**, 5112-5120 (2009). [3] C. Neuber, R. Giesa, H. W. Schmit, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 387-391 (2003). [4] 田中和幸, 石毛亮平, 安藤慎治, 高分子学会予稿集, **65**, 3Pa039 (2016).

Orientation Control of Fluorinated Photoluminescent Polyimides using Liquid Crystalline Precursors and Analysis of Their Polarized Fluorescent Emission. Keita YANASE, Kazuyuki TANAKA, Ryohei ISHIGE, and Shinji ANDO, Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of technology, 2-12-1-E4-5 Ookayama, Meguro-ku Tokyo 152-8552 Japan Tel: +81-3-5734-2889, E-mail: rishige@polymer.titech.ac.jp

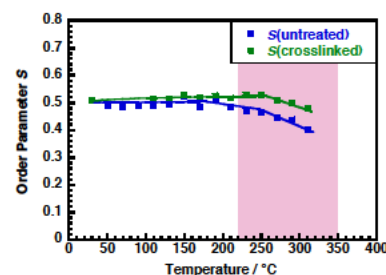


Fig. 2 Temperature dependence of orientation order S evaluated by polarized FT-IR for untreated film (blue) and crosslinked film (green).

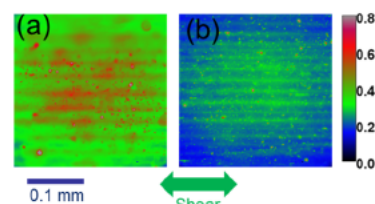


Fig. 3 Spatial distribution of S values for (a) PAE and (b) PI.