

屈曲構造導入による高蛍光性ポリイミドの凝集状態制御

東工大院理工 ○藏谷 理佳・安藤 慎治

＜緒言＞我々は高蛍光性ポリイミドである sBPDA/DCHM (BPDC) をガラス転移温度以上で熱イミド化すると、分子鎖が秩序相を形成し、分子鎖の凝集が密になるため屈折率が上昇することを報告している[1]。また、高蛍光性ポリイミドの吸光度や蛍光量子収率(Φ)が分子鎖の凝集状態に強く依存することを報告している[2,3]。一方、Xia ら[4]はポリフルオレンの主鎖に屈曲部位としてカルバゾール部位を導入することで、分子鎖の凝集が阻害され、薄膜の Φ が増加することを報告している。近年、このように分子鎖の凝集状態を立体的に制御し、蛍光発光効率を高める検討が進められている。本研究では、BPDC と屈曲構造であるシクロヘキシルアミン (CHDA) の構造異性体(1,2-CHDA, 1,3-CHDA and 1,4-CHDA)との共重合体 BPDC-2CH、BPDC-3CH、BPDC-4CH (Fig. 1)を合成し、それらの分子鎖凝集状態と光学特性との相関について検討した。

＜実験＞PI 共重合体の合成には、CHDA と二等量の BPDA、塩形成を阻害するシリル化剤(BSTFA)を混合・攪拌し溶液①を得た。次に、DCHM と BPDA そして BSTFA の DMAc 溶液②を作製し、溶液①②を混合した後 48 h 攪拌し、PI 前駆体であるポリアミド酸シリルエステル(PASE)溶液を得た。これを Si 基板、石英基板上にスピコートし、N₂雰囲気下、250 °C で 1.5 h 熱イミド化を行い、PI 薄膜を得た。PI 薄膜の蛍光量子収率測定は積分球(浜松ホトニクス C9920)と分光検出器(同 C7473)を用い、屈折率測定はプリズムコーラー(Metricon PC-2010, 波長 633, 845, 1324, 1558 nm)を用いた。

＜結果・考察＞各 PI 共重合体の励起蛍光スペクトルを Fig.2 に示す。BPDC と BPDC-2CH, BPDC-4CH の蛍光スペクトルはほぼ同形であるのに対し、BPDC-3CH の蛍光スペクトルはやや長波長側に幅広化したピークが観測された。

各 PI 薄膜の無限波長での平均屈折率 (n_{av})と複屈折 (Δn)、及び Φ を Table 1 に示す。BPDC-2CH は BPDC に比べて屈折率が低下し、複屈折も減少したが、 Φ は同程度の値を示した。これらの結果から、1,2-CHDA の導入により分子鎖凝集は阻害されるが、屈曲部分の角度が大きく、分子内エネルギー移動が起こったと考えられる。一方、BPDC-3CH, BPDC-4CH は BPDC と屈折率は変わらないものの、複屈折は大きく増加した。つまり、分子鎖の面内配向が強くなったと推測される。また、BPDC-3CH の Φ は BPDC に比べて低く、この薄膜が薄黄色に着色していることから、自己吸収により Φ が低下したと考えられる。

[1] J. Wakita, S. Jin, T. J. Shin, M. Ree, S. Ando, *Macromolecules*, **43**,

1930 (2010). [2] J. Wakita, S. Ando, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 8835 (2009). [3] K. Takizawa, J. Wakita, S. Azami, S. Ando, *Macromolecules*, **44**, 349 (2011). [4] C. Xia, R. C. Advincula, *Macromolecules*, **34**, 5854 (2001).

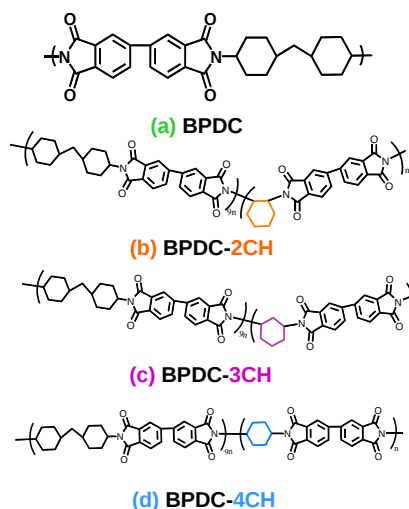


Fig. 1 Molecular structures of PIs

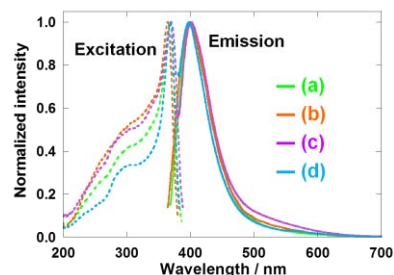


Fig.2 Excitation and fluorescence spectra of PIs (a) BPDC, (b) BPDC-2CH, (c) BPDC-3CH, (d) BPDC-4CH

Table 1 Average refractive indices at infinite wavelength (n_{av}), birefringences (Δn) and fluorescence quantum yields (Φ) of PIs.

PI	n_{av}	Δn	Φ
BPDC	1.600	0.021	0.059
BPDC-2CH	1.588	0.015	0.054
BPDC-3CH	1.600	0.027	0.034
BPDC-4CH	1.598	0.040	0.053

Control of Aggregation Structures of Highly Fluorescent Polyimides by Introducing Kink Units into the Main Chains

Rika KURATANI, 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: rkuratani@polymer.titech.ac.jp

Key Word: polyimide / fluorescence / quantum yield / aggregation structure / kink unit

Abstract: The effects of incorporation of kink units (*i.e.* isomeric cyclohexyldiamine: 1,2-CHDA, 1,3-CHDA and 1,4-CHDA) into main chain of a highly fluorescent polyimide (sBPDA/DCHM) were investigated with an aim to control the fluorescence property by varying the aggregation structure. The emission spectra of BPDC-3CH were red-shifted than that of homo-PI (BPDC). BPDC-2CH showed a lower refractive index (n_{av}) and birefringence (Δn) than those of BPDC, and the fluorescent quantum yield (Φ) of BPDC-2CH is comparable to BPDC. These facts indicate that the introduction of 1,2-CHDA unit effectively loosen the chain aggregation of BPDC but enhance intra-chain energy migration in the excited state. On the other hand, BPDC-3CH and BPDC-4CH showed larger birefringence than that of BPDC, which indicates that the main chains are preferentially oriented in the film plane by introducing 1,3-CHDA and 1,4-CHDA units. BPDC-3CH showed a lower Φ value than that of BPDC, which is attributable to the absorption tailing to the longer wavelengths.