

1C12 高透明性を有する室温燐光性ポリイミド

(東工大物質理工) ○鹿末 健太・安藤 慎治

Highly colorless polyimides exhibiting large Stokes shifted room temperature phosphorescence

(Tokyo Tech.) KANOSUE, Kenta; ANDO, Shinji

Abstract: For a development of transparent and colorless polyimides (PIs) exhibiting room temperature phosphorescence with large Stokes shifts applicable to spectral converters, two semi-aromatic PIs are newly synthesized using biphenyl dianhydrides substituted by heavy halogens (Br, I). A thin film of Br-containing PI (DBrBP-PI) is perfectly colorless because of suppression of the aggregation formation due to the halogen-substituted biphenyl structure. This PI film exhibited a bright green phosphorescence at 510 nm when excited at 315 nm with a very large Stokes shift of $12,138\text{ cm}^{-1}$ at room temperature. In addition, the phosphorescence intensity of the PI film was significantly enhanced under both cryogenic temperature (77 K) and vacuum conditions due to effective suppression of the molecular motions and the triplet-triplet energy quenching caused by atmospheric oxygen. These facts clearly indicate that the introduction of heavy halogens and the accompanying steric effects at the dianhydride moieties makes PIs highly phosphorescent as well as sensitive to surrounding environments.

【序】ポリイミド (PI) は高い耐熱性と機械強度を有する高性能高分子として自動車産業や航空宇宙産業などで応用されている。近年、PI 薄膜の発光特性が注目を集めており、ディスプレイや太陽電池に利用可能な波長変換膜への応用が期待されている^[1,2,3]。我々はこれまでに、酸二無水物部に重ハロゲン (Br, I) を導入した半芳香族 PI が、波長変換膜への応用に適した Stokes shift の非常に大きな室温燐光を示すことを明らかにした^[4]。しかし、これらの PI は酸二無水物部同士が分子間で形成する凝集体に由来する着色を呈するため、波長変換膜への応用には十分とは言えなかった。そこで本研究では、重ハロゲンに加え、立体効果を有する酸二無水物を用いて 2 種の半芳香族 PI (DBrBP-PI, DIBP-PI; Fig. 1) を新たに合成し、“無色透明性” 及び “大きな Stokes shift” を示す新規の室温燐光性 PI 薄膜の開発を試みた。

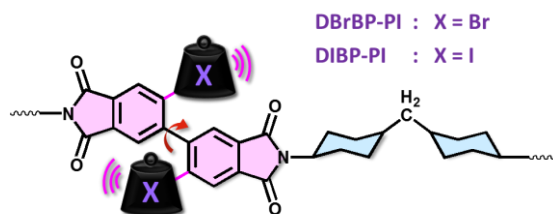


Fig. 1. Chemical Structures of DBrBP-PI and DIBP-PI.

【実験】窒素雰囲気下、重ハロゲン置換ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を DMAc 中でジアミノシクロヘキシルメタンと反応させ、前駆体であるポリアミド酸の溶液を得た。溶液を石英基板上にスピコートし、 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ で熱イミド化を行うことにより PI 薄膜を得た。

【結果と考察】DBrBP-PI 薄膜の光吸収スペクトル (Fig. 2a) には、紫外域にのみ PI の繰り返し構造由来の吸収帯が観測され、この PI 薄膜は高い透明性を示した。これはハロゲン置換に起因する酸二無水物部の立体効果により、長波長域に吸収帯を有する凝集体の形成が抑制されたためと考えられる。DBrBP-PI 薄膜の励起/発光スペクトル (Fig. 2b) には 315 nm の光励起により Stokes shift の極めて大きな ($12,138\text{ cm}^{-1}$) 緑色の室温発光が 510 nm に観測された。このことから、DBrBP-PI 薄膜は高い透明性を示しつつ大きな Stokes shift の室温発光を示すことが明らかとなった。また、DBrBP-PI 薄膜の発光強度は低温条件及び真空条件下において著しく増大した (Fig. 3)。これはそれぞれ、分子運動の抑制、及び三重項基底状態酸素へのエネルギー移動の抑制に起因すると考えられる。以上のことから、酸二無水物部への重ハロゲンとそれに伴う立体効果の導入により、波長変換膜への応用に適した“無色透明性”及び“大きな Stokes shift”を有する室温発光性 PI 薄膜が得られることが明らかとなった。

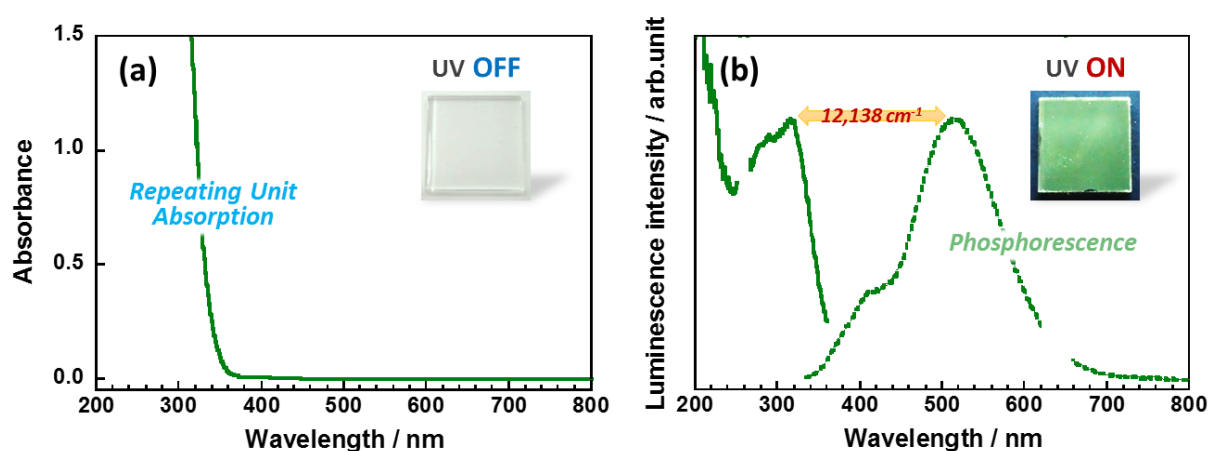


Fig. 2. (a) Absorption and (b) excitation/emission spectra of DBrBP-PI film. The excitation/emission wavelengths were set to 315 and 510 nm, respectively.

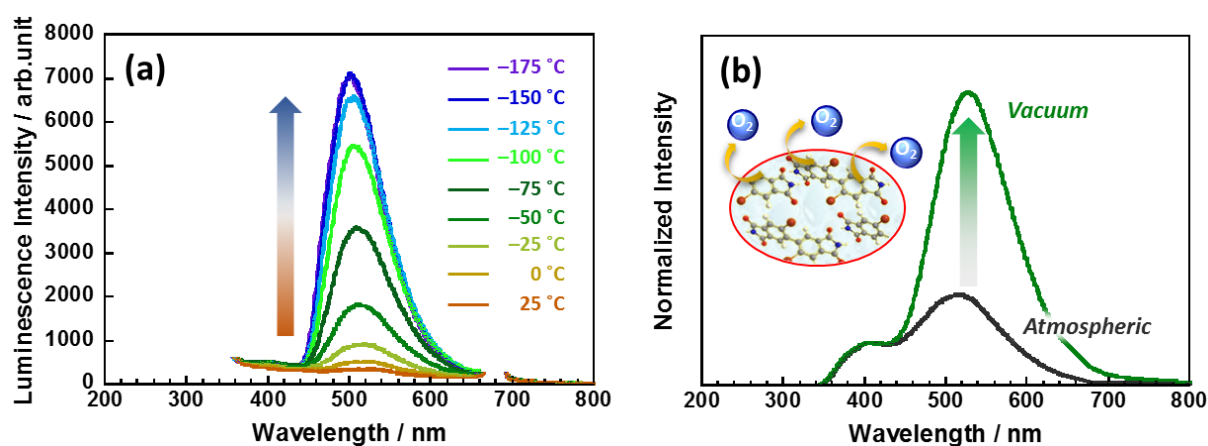


Fig. 3. Emission spectra of DBrBP-PI film under (a) variable temperatures, and (b) vacuum condition. The excitation wavelength was set to 315 nm for each measurement.

- [1] J. Wakita, S. Inoue, N. Kawanishi, S. Ando, *Macromolecules* **2010**, 43, 3594.
- [2] K. Kanosue, T. Shimosaka, J. Wakita, S. Ando, *Macromolecules* **2015**, 48, 1777.
- [3] K. Kanosue, V. Gulbinas, S. Ando, et al., *Macromolecules* **2016**, 49, 1848.
- [4] S. Mukherjee, P. Thilagar, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 10988.