

液晶性前駆体を用いた高配向・高蛍光性ポリイミドの合成と 高次構造・光物性の相関

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》われわれはポリイミド (PI) の主鎖骨格に蛍光性や燐光性を付与することで、高付加価値の光機能材料への展開を試みている[1]. また、立体障害の大きな側鎖の導入により酸二無水物とジアミンの間にねじれを誘起し、共平面性を低下させた全芳香族PIが高蛍光性を示すことを報告している[2]. その過程において、PI 分子鎖の剛直性に着目し、その配向を制御することで蛍光の偏光特性を制御する着想に至った. これまで PI 前駆体である全芳香族ポリアミド酸エステル (PAE) に高い直線性を付与することで、濃厚溶液中でリオトロピック液晶性を発現させ、剪断変形による配向とその後の熱イミド化により高配向 PI 膜が調製できることを見出している[3-4]. そこで本研究では、かさ高い置換基をジアミン部に導入した直線性の高い全芳香族 PAE を合成し、偏光顕微鏡観察による NMP 溶液のリオトロピック液晶性評価と偏光赤外吸収法 (偏光 FT-IR) による分子鎖配向評価を行い、配向試料の偏光蛍光測定に基づいて蛍光の偏光特性と分子鎖凝集状態の相関を議論した.

《実験》3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸無水物をアルコールで開環して得られるハーフエステル体から溶媒洗浄によりパラ体のみを分離した. これを塩化チオニル中の環流により酸塩化物とし、テトラクロロベンジジンとの重縮合により PAE を合成した (Fig. 1). 得られた PAE の 20~60 wt% の NMP 溶液を調製し、偏光顕微鏡で観察した. 60 wt% の溶液に 70~90 °C で剪断変形を印加して配向膜を調製し、さらにこの PAE 配向膜を 350 °C で 1 h 加熱して PI 膜を得た. 得られた PAE・PI 膜の一軸配向秩序度 S (式(1))は、偏光 FT-IR スペクトルにおける特性吸収の二色比から評価した.

$$S = (3 \langle \cos^2 \varphi \rangle - 1) / 2 \quad (1)$$

ここで、 φ は剪断流動方向と分子長軸のなす角であり、 $\langle \dots \rangle$ は統計平均値を示す. 偏光蛍光スペクトルは落射蛍光システムを取りつけた偏光顕微鏡 (オリンパス BX-51) により測定した. バンドパスフィルタで分光した高圧水銀灯の輝線 (365/366 nm, 非偏光) を対物レンズ (20 倍, NA=0.40) を通して配向試料に照射し、検出器側に挿入した検光子を 360° 回転させることで、各角度での蛍光強度を測定した.

《結果と考察》BP4/TCDB の NMP 溶液の偏光顕微鏡観察像を Fig. 2 に示す. 20 wt% では複屈折性が確認できず等方相に帰属した. 一方, 30 wt%, 40 wt% 溶液では明視野部と暗視野部が認められ、液晶相と等方相の共存域に帰

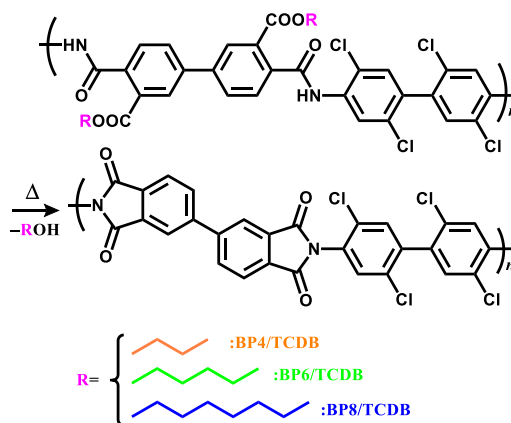


Fig. 1 Chemical structures of PAE and PI

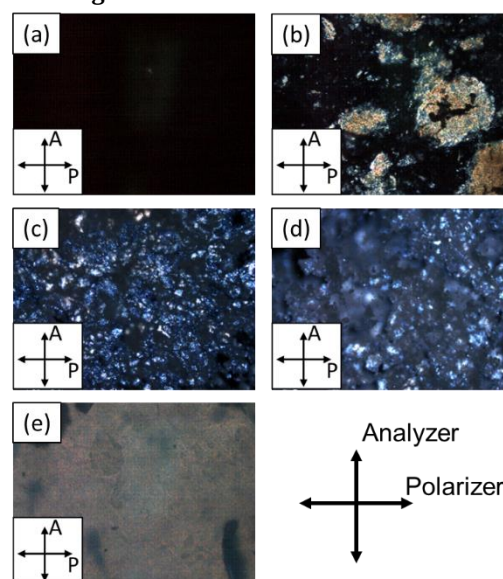


Fig. 2 Polarized optical microscope image of BP4/TCDB in (a) 20 wt%, (b) 30 wt%, (c) 40 wt%, (d) 50 wt%, (e) 60 wt% NMP solution.

Synthesis of Novel Fluorescent Polyimides Having High Orientation Ability Based on Liquid Crystalline Precursor; Relationship Between Higher Ordered Structures and Fluorescence Properties.

Keita YANASE, Kazuyuki TANAKA, Ryohei ISHIGE, and Shinji ANDO. Tokyo Institute of Technology, Department of Chemical Science and Engineering, 2-12-1 Ookayama, Meguro, Tokyo, Japan. Tel: 03-5734-2889, Fax: 03-5734-2889, e-mail address: kyanase@polymer.titech.ac.jp

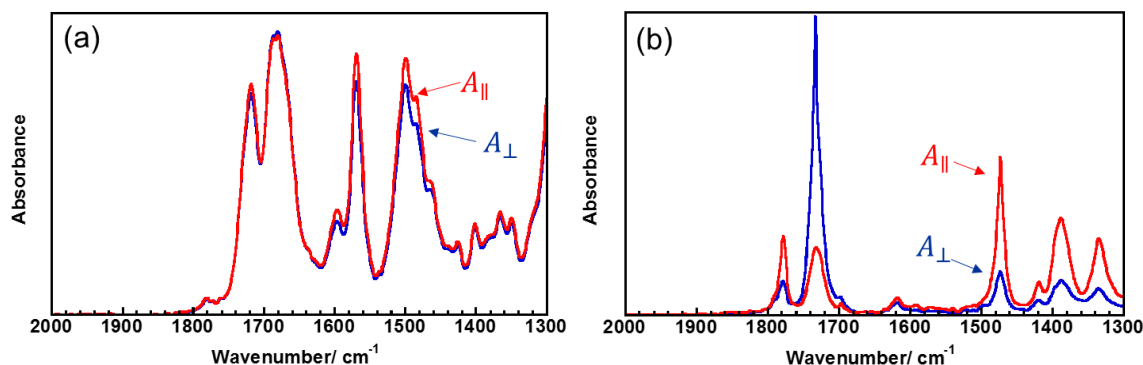


Fig. 3 Polarized FT-IR spectra for shear-oriented BP4/TCDB film; (a) PAE and (b) PI state.

属した。50 wt%, 60 wt%溶液では試料全体が明視野であったことから均一なリオトロピック液晶相に帰属した。また、側鎖メチレン基数の増大に従って液晶相の発現開始濃度（臨界濃度）が上昇したが、これは側鎖の伸長により PAE の軸比が低下したためと考えられる。

シリコン基板上に調製した各配向膜の偏光 FT-IR スペクトルを測定した (Fig. 3)。偏光赤外光（入射光）の電場方向が試料の剪断方向と平行 ($A_{||}$) / 垂直 ($A_{\perp}$) な場合で吸光度に差が見られ、分子鎖の配向を確認した。分子鎖長軸方向と同一方向に遷移モーメントを有する芳香環の C=C 伸縮振動に帰属される吸光帯 (1490 cm^{-1}) を用い、式(2)に従って配向度 S を評価した。

$$S = (D - 1)/(D + 2), D = A_{||}/A_{\perp} \quad (2)$$

BP4/TCDB, BP6/TCDB, BP8/TCDB の PAE および PI の配向度を Fig. 4 に示す。PAE は側鎖長によらず同程度の小さな配向度を示した。一方、熱イミド化後は、すべての試料で配向度の顕著な向上が見られた。基板に固定された状態での溶媒蒸発と熱イミド化により膜に強い収縮応力が誘起され、分子鎖配列が増幅されて配向度が増加したと考えられる。側鎖が短いほどイミド化後の配向度は高かったが、これは主鎖の運動性が相対的に低く、イミド化時の配向緩和が起こりにくいためと考えた。

これらの配向試料について偏光蛍光スペクトルを測定した。検光子の透過方向と分子鎖軸の配向方向とのなす角を θ として、蛍光スペクトルのピーク強度をプロットした結果を Fig. 5 に示す。偏光した励起光の電場振動方向と剪断方向が平行 ($\theta = 0^\circ$) と垂直 ($\theta = 90^\circ$) で蛍光強度に差が認められ、蛍光が偏光特性を有することが確認できた。側鎖長の増大にともなって S が減少するとともに、蛍光強度の異方性が低下した。また熱イミド化による S の大幅な上昇に伴い蛍光強度の異方性も増大し、蛍光の偏光特性が顕著となった。以上の検討から、PAE を前駆体とした PI 分子鎖の一軸配向性誘起により、蛍光性 PI の発光スペクトルに偏光特性を付与することに成功した。

【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).

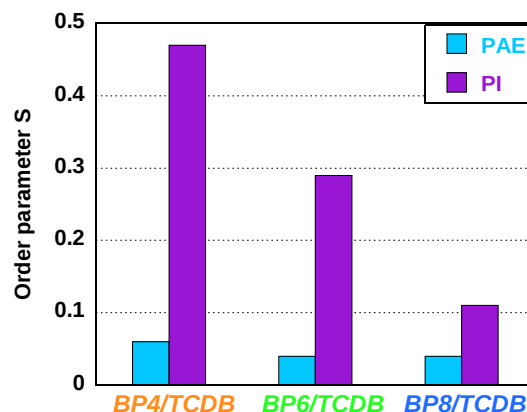


Fig. 4 Uniaxial orientation order parameter, S , for PAEs and PIs.

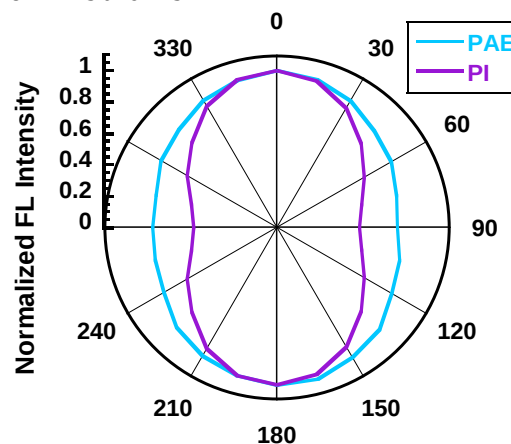


Fig. 5 Polar diagram of polarized fluorescence intensity for BP4/TCDB; Blue (PAE) and purple (PI).