

(東工大物質理工) ○柳瀬 圭太, 田中 和幸, 鹿末 健太, 安藤 慎治, 石毛 亮平

【緒言】ポリイミド (PI) の主鎖骨格に蛍光性を付与することで、高付加価値の光機能性材料への展開が可能である[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た[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 前駆体であり分子鎖が高い直線性を有する全芳香族ポリアミド酸エステル (PAE) が、濃厚溶液中でリオトロピック液晶性を発現し、この溶液を剪断流動配向後に熱イミド化することでより高配向の PI 膜を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、偏光赤外吸収法 (偏光 FT-IR) と顕微偏光蛍光測定により、分子鎖配向と蛍光強度を計測し、蛍光の偏光特性と分子鎖凝集状態の相関を議論した.

【結果と考察】PAE の化学構造を Fig. 1 に、Si 基板上に調製した各配向膜の偏光 FT-IR スペクトルを Fig. 2 に示す. 偏光赤外光 (入射光) の電場振動方向が試料の剪断方向に平行 ($A_{\parallel}$) および垂直 ($A_{\perp}$) の場合で二色性が見られ、分子鎖の配向を確認した. そこで、分子鎖長軸方向と平行な方向に遷移双極子モーメントを有する芳香環 C=C 伸縮振動 (1490 cm^{-1}) の二色比を用い、式 (1) に従って配向度秩序度 S を評価した.

$$S = (3\langle\cos^2\varphi\rangle - 1)/2 = (D - 1)/(D + 2), D = A_{\parallel}/A_{\perp} \quad (1)$$

ここで、 φ は剪断流動方向と分子鎖長軸のなす角であり、 $\langle\cdots\rangle$ は統計平均値を示す. BP4/TCDB, BP6/TCDB, BP8/TCDB の PAE および PI の配向度を Fig. 3 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が顕著に向上した. 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作用し、分子鎖配向が増幅された結果、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向上したが、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られる.

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. 無偏光の励起光を照射した際の検出器側の偏光子 (検光子) の透過方向と剪断方向とのなす角を 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. 4 に示す. 検光子の透過軸と剪断方向が平行 ($\theta=0^\circ$) と垂直 ($\theta=90^\circ$) で蛍光強度に差が認められ、蛍光が明確な偏光特性を有することを確認した. 側鎖長の増大にしたがい S が減少するとともに、蛍光強度の異方性は低下した. また熱イミド化による S の大幅な向上に伴って蛍光強度の異方性も増大した. さらに $\theta=0^\circ$ と $\theta=90^\circ$ の蛍光強度の二色比から式 (1),(2) に従って分子長軸の配向度を評価した. 配向度の傾向は偏光 FT-IR 測定と一致したが、値には差異が認められた. これは赤外吸収と蛍光発光の遷移双極子モーメントの方向の違いや散乱による偏光解消等が原因と考えられる.

$$\langle\cos^2\varphi\rangle = D/(D + 2), D = F_{\parallel}/F_{\perp} \quad (2)$$

【参考文献】[1] K. Kanosue, V. Gulbinas, S. Ando, et al., *Macromolecules* **49**, 1848-1857 (2016). [2] Myeon-Cheon 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).

Design of Novel Highly Fluorescent Polyimides for Polarized Fluorescence Emission. Keita YANASE, Kazuyuki TANAKA, Kenta KANOSUE, Shinji ANDO, and Ryohei ISHIGE, School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of technology, 2-12-1-E4-5 Ookayama, Meguro-ku Tokyo 152-8552 Japan Tel: +81-3-5734-2889, E-mail: kyanase@polymer.titech.ac.jp

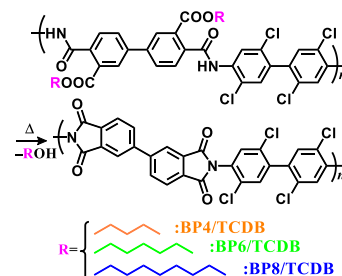


Fig. 1 Chemical Structure of PAE.

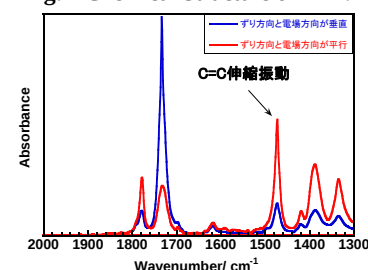


Fig. 2 Polarized FT-IR spectrum for shear-oriented BP4/TCDB PI film.

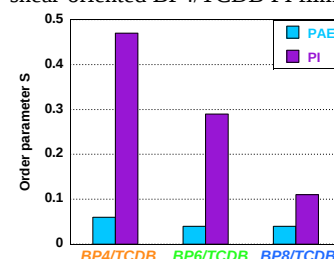
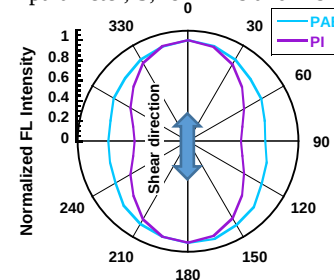
Fig. 3 Uniaxial orientation order parameter, S , for PAEs and PIs.

Fig. 4 Polar diagram of polarized fluorescence intensity for BP4/TCDB; PAE (Blue) and PI (purple).