

液晶性前駆体を利用した高配向・高蛍光性ポリイミドの設計と 偏光蛍光特性に基づく分子配向解析

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

【緒言】耐熱性に優れたポリイミド (PI) 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期待される[1]. 最近, BPDA を基盤とする全芳香族 PI においてジアミン部にかさ高い置換基を導入することでイミド結合部分にねじれが誘起され、電荷移動相互作用が抑制されることで高蛍光性を発現することを報告した[2]. そこで PI 分子鎖の剛直性に着目し、液晶相を経由して分子鎖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. これまでに PI 前駆体の一種の半剛直棒状の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印加後に熱イミド化することで高配向の PI 膜が調製できることを見出した[3-4]. 本研究では、かさ高い置換基をジアミン部に導入した全芳香族 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赤外二色比と蛍光強度を計測し、蛍光の偏光特性と分子鎖配向の相関を議論した.

【結果と考察】長さの異なる側鎖をもつ PAE の構造式を Fig. 1 に、イミド化前後の BP4/TCDB の励起・蛍光スペクトルを Fig. 2 に示す. それぞれ 445 nm 付近に蛍光の発光ピークが観測された. Si 基板上に調製した配向膜の偏光 FT-IR スペクトル測定では、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($A_{\perp}$)で異なる二色性が観測され、分子鎖の一軸配向を確認した. そこで、分子鎖長軸と平行な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}) の吸収ピークの二色比 D から式(1)に従って、配向度秩序度 S を評価した.

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

ここで、 φ は剪断流動方向と分子鎖長軸のなす角であり、 $\langle \dots \rangle$ 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 の配向性は側鎖長によらず低いものの、熱イミド化後は、すべての試料で S 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過程では膜に強い収縮応力が作用すると考えられ、それにより初期の分子鎖配向が増幅された結果、高い配向度に達したと考えられる. 側鎖が短いほどイミド化後の S の増加量が大きく、これは主鎖の運動性が相対的に低いためにイミド化時の配向緩和が抑制されたためと考えられる.

これらの配向試料に対して偏光分光測定を行った. 試料に無偏光の紫外光 (波長 365 nm) を照射し、検出器側の偏光子 (検光子) の透過軸を回転させながら計測した蛍光強度の極プロット (角度は検光子透過軸と剪断方向のなす角) を Fig. 4 に示す. 検光子の透過軸と剪断方向が平行と垂直の場合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. さらに $\theta=0^\circ$ と $\theta=90^\circ$ の蛍光強度の二色比から式 (1), (2) を用いて分子長軸の配向度を評価した.

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

配向度の側鎖長依存性の傾向は偏光 FT-IR の結果と一致したが、値には明確な差異が認められた. 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等方散乱による偏光解消等が原因と考えられる.

【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).

Design of Novel Fluorescent Polyimides having High Orientation Ability Based on Liquid Crystalline Precursor and Analysis of Molecular Orientation by Polarized Fluorescence.

Keita YANASE, Kazuyuki TANAKA, Kenta KANOSUE, Ryohei ISHIGE, and Shinji ANDO

Tokyo Institute of Technology, Dept. Chem. Sci. Eng., Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo, Japan.

Tel: 03-5734-2889, Fax: 03-5734-2889, e-mail address: kyanase@polymer.titech.ac.jp

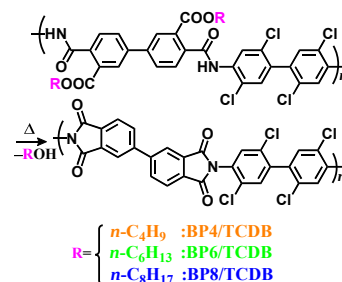


Fig. 1 Chemical Structure of PAEs.

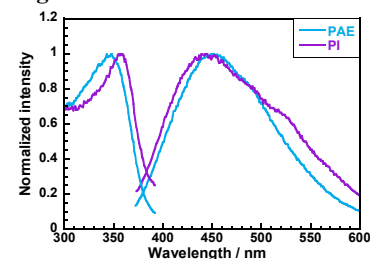


Fig. 2 Excitation and emission spectra of a BP4/TCDB film in PAE (Blue) and PI (purple) states.

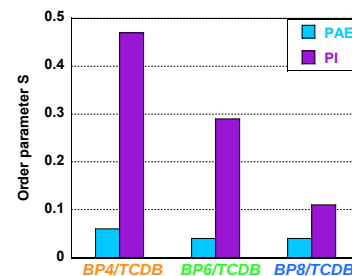


Fig. 3 Uniaxial orientation order parameter, S , for PAEs and PIs.

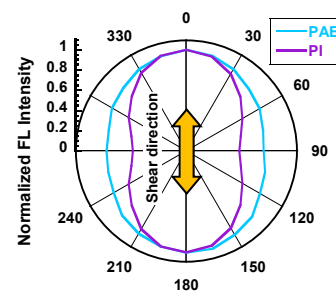


Fig. 4 Polar diagram of polarized fluorescence intensity for BP4/TCDB.