

液晶性を利用した含フッ素高蛍光性ポリイミドの配向制御と偏光蛍光特性に基づく配向解析

(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】ポリイミド (PI) の主鎖骨格に蛍光性を付与することで、付加価値の高い光機能性材料への展開が期待される[1]. ビフェニル骨格を有する酸二無水物を基盤とした全芳香族 PI は、ジアミン部へのかさ高い置換基の導入により蛍光性を示す. この現象は置換基の立体障害によってイミド結合部分にねじれが誘起され、振動子強度 f の小さな電荷移動型遷移に代わって f の大きな局所励起型遷移による励起・発光が優勢となるためである[2]. この蛍光性 PI 分子は剛直な構造を有するため、分子鎖配向を制御することで蛍光の偏光特性の制御が可能と考えられる. さらに、分子鎖が高い直線性を有する PI 前駆体であ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 膜を調製可能なことが見出されている[3-4]. そこで本研究では、かさ高い含フッ素置換基をジアミン部に導入した直線性の高い液晶性全芳香族 PAE を合成し (Fig. 1), PAE と PI の蛍光の偏光特性と分子鎖配向の相関を議論した.

【実験】PAE の 60 wt%NMP 溶液を Si 基板上で剪断流動することで一軸配向膜を調製し、10 °C/min で 30 °C から 350 °C まで加熱昇温した. 得られた PI 配向膜の配向秩序度 $S = (3\langle\cos^2\varphi\rangle - 1)/2$ をフーリエ変換偏光赤外吸収法 (偏光 FT-IR) と顕微偏光蛍光測定により評価した. ここで φ は剪断流動方向とある分子鎖の長軸がなす角、 $\langle\cdots\rangle$ は統計平均値を示す.

【結果と考察】偏光 FT-IR 測定の結果、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 ($A_{\perp}$) のスペクトルに差異が認められ、分子鎖が剪断方向に配向していることを確認した (Fig. 2). 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 (1510 cm^{-1}) の二色比を用い、 S の温度依存性を評価した (Fig. 3). PAE の配向度 S は約 0.5 であり、加熱とともに徐々に減少した. これは溶媒蒸発やイミド化の過程で生じる体積収縮に伴う二軸延伸効果によると考えられる. さらに、これらの配向試料について偏光蛍光測定を実施した. 無偏光の励起光を照射し、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、高感度カメラを用いて約 2 μm 四方 (局所領域) の蛍光強度および約 200 μm 四方 (巨視的領域) の蛍光強度を測定した. 局所領域の蛍光強度の極プロットを 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 ($\theta=90^\circ$) の場合で蛍光強度に差異が認められ、蛍光が明確な偏光特性を有することを確認した. 局所領域の蛍光強度から評価した S 値はそれぞれ 0.51 (PAE), 0.20 (PI) であり、偏光 FT-IR 測定から評価した S 値 (0.48 (PAE), 0.20 (PI)) とよく一致したが、巨視的領域の蛍光強度から評価した S 値 (0.38 (PAE), 0.15 (PI)) とは差異が認められた. これは、剪断方向に配向した液晶ドメイン単体は偏光蛍光を発するものの、配向欠陥が存在するため可視波長域において光が散乱され、巨視的な偏光解消が部分的に生じているためと考えた.

【謝辞】含フッ素ジアミンモノマーをご提供いただいたセントラル硝子(株)の小川様、田中様、高橋様、松永様に感謝申し上げます.

【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).

Orientation Control of Fluorine-containing Highly Fluorescent Polyimides Using Liquid Crystallinity and Molecular Orientation Analysis Based on Polarized Fluorescence. Keita YANASE, Kazuyuki TANAKA, Kenta KANOSUE, Ryohei ISHIGE, and Shinji ANDO, 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

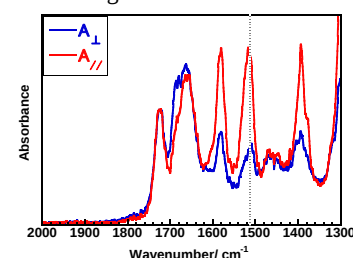
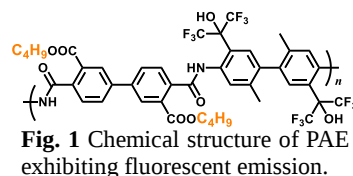


Fig. 2 Polarized FT-IR spectra of oriented PAE film; polarization direction parallel (red) and perpendicular (blue) to orientation direction.

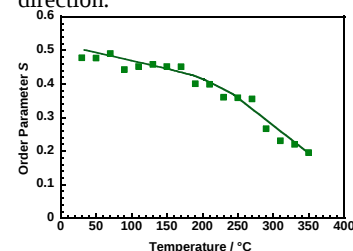


Fig. 3 Temperature dependence of orientation order S determined by polarized FT-IR.

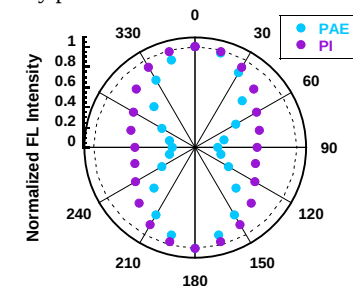


Fig. 4 Polar diagrams of fluorescence intensity of PAE and PI in local scale.