

液晶性を利用した高配向蛍光性ポリイミドの配向制御と蛍光の偏光特性評価

(東工大・物質応化) ○柳瀬 圭太, 田中 和幸, 石毛 亮平, 安藤 慎治

【緒言】ポリイミド (PI) には蛍光発光性を付与することができ、高付加価値の高耐熱性発光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、振動子強度 f の小さな電荷移動型遷移が抑制されて、 f の大きな局所励起型遷移による蛍光を示す[2]. この全芳香族蛍光性 PI は剛直な直線状の主鎖形態を有するため、分子鎖の配向制御により蛍光の偏光特性の制御が可能となる. さらに、この PI 前駆体であり高直線性の骨格を有する全芳香族ポリアミド酸エステル (PAE) は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高配向の PI 膜が調製可能であることを見出した[3-4]. 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液晶性全芳香族 PAE を合成し (Fig. 1), 液晶溶液より調製した高配向 PAE 及び PI 膜の蛍光の偏光特性と分子鎖配向の相関について議論した.

【実験】PAE の 60 wt% NMP 溶液に Si 基板上で剪断変形を加えて一軸配向膜を調製し、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ にて 30°C から 300°C まで加熱昇温した. 式 (1) で定義される一軸配向秩序度 S を、フーリエ変換偏光赤外吸収法 (pFT-IR) および顕微偏光蛍光測定 (pFI) により評価し、分子鎖配向を比較した. $S = (3\langle\cos^2\varphi\rangle - 1) / 2$ (1). ここで、 φ は剪断流動方向と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】調製した一軸配向試料の pFT-IR 測定から評価した PAE の S 値は約 0.5 であり熱イミド化の進行に伴い減少した (Fig. 2, 青). これは溶媒蒸発やイミド化の過程で生じる体積収縮により、面内等方的な収縮応力や分子運動の活性化が生じ、配向が乱れたことによると考えた. そこで、ジアミン部の側鎖の水酸基の酸性度の高さに着目し、二価のアルカリ金属 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ による架橋を試みた. 配向 PAE 膜を $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 水溶液に浸し、洗浄、乾燥後、 S の温度依存性を測定したところ、イミド化後も配向度が維持され、架橋による緩和抑制・配向固定の効果が確認された (Fig. 2, 緑). さらにこれらの配向試料について pFI 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変化させつつ、高感度カメラを用いて測定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. 3 に示す. PAE, PI ともに蛍光に顕著な偏光特性が認められ、液晶相を活用した分子鎖配向制御が蛍光性 PI の偏光特性制御に有効であることを示した.

【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).

Orientation control of highly fluorescent polyimides using liquid crystallinity and polarization character of fluorescent emission.

Keita YANASE, Kazuyuki TANAKA, 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

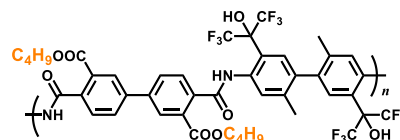


Fig. 1 Chemical structure of PAE precursor for aromatic PI exhibiting fluorescent emission.

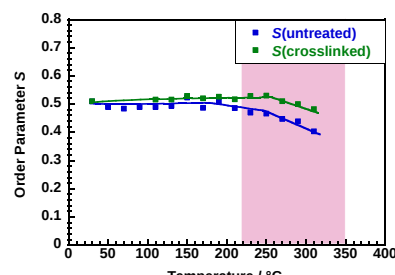


Fig. 2 Temperature dependence of orientation order S evaluated by polarized FT-IR for untreated film (blue) and crosslinked film (green).

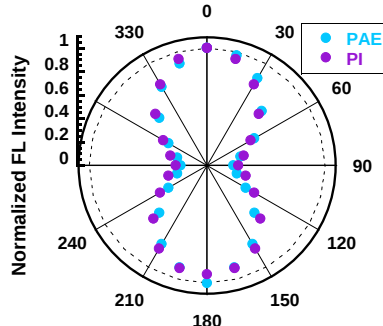


Fig. 3 Polar diagram of polarized fluorescence intensity for cross linked films.