

液晶性を利用した含フッ素蛍光性ポリイミドの分子配向制御と蛍光の偏光特性評価

(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】一部のポリイミド (PI) は蛍光性を示すことが知られ、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、 f の大きな局所励起型遷移による蛍光発光を示す[2]. この全芳香族蛍光性 PI は剛直棒状高分子であるため、分子鎖配向を制御することで蛍光の偏光特性が制御可能となる. この PI の前駆体の一種であり、大きな持続長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 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ にて $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ から $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで連続昇温した. 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 であり熱イミド化反応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に伴う体積収縮により膜面内に放射状に作用する収縮応力や、分子運動の活性化に伴う緩和により配向が乱れたためと考えた. 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、同様に 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. 偏光励起光を照射し、検出器側の偏光子 (検光子) の透過軸と剪断方向のなす角を変化させつつ、高感度カメラ sCMOS を用いて蛍光強度を測定した. 式 (2): $\langle\cos^2\varphi\rangle = K(I_{\parallel}/I_{\perp})$ (K は定数) と式 (1) に従って配向度 S を評価した (Fig. 3). 配向膜には高配向と低配向の領域の境界が剪断方向と平行に分布することが確認された. 配向度の低い領域を含まない約 $2\text{ }\mu\text{m}$ 四方 (局所領域) の配向度を平均化した値は PAE, PI に対してそれぞれ 0.56, 0.29 であり、pFT-IR 測定から評価した S 値 (0.51 (PAE), 0.33 (PI)) とよく一致した. 一方、配向度の低い領域を含む約 $200\text{ }\mu\text{m}$ 四方 (巨視的領域) の配向度を平均化した値 (0.48 (PAE), 0.23 (PI)) は pFT-IR に比べてより小さく見積もられた. これは、剪断方向に配向した領域は偏光蛍光を発するものの、屈折率が急激に変化するドメイン境界では光が強く散乱し、偏光解消が生じているためと考えられる. 一方、赤外域では光の散乱がほぼ生じないため、pFT-IR から評価した S 値とドメイン境界が存在しない局所領域の蛍光強度から評価した S 値がよく一致したと考えられる.

【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 Fluorinated Photoluminescent Polyimides using Liquid Crystalline Precursors and Analysis of Their Polarized Fluorescent Emission.

Keita YANASE, Kazuyuki TANAKA, Ryohei ISHIGE, and Shinji ANDO, Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of technology, 2-12-1-E4-5 Ookayama, Meguro-ku Tokyo 152-8552 Japan Tel: +81-3-5734-2889, E-mail: rishige@polymer.titech.ac.jp

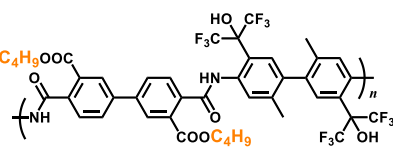


Fig. 1 Chemical structure of a PAE precursor for aromatic PI exhibiting fluorescent emission.

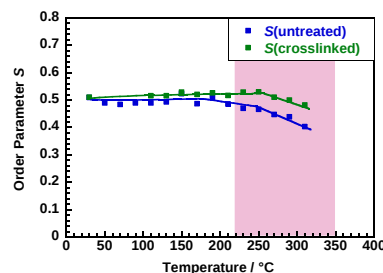


Fig. 2 Temperature dependence of orientation order S evaluated by polarized FT-IR for untreated film (blue) and crosslinked film (green).

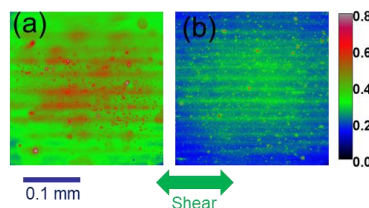


Fig. 3 Spatial distribution of S values for (a) PAE and (b) PI.