

蛍光性末端基を有する半脂環式ポリイミド薄膜の 高圧下における特異な発光挙動の解析

東工大・物質理工 ○武藤 江一朗・藤原 瑛右・安東 優太郎・梁 乃強・石毛 亮平・安藤 慎治

<緒言>

蛍光性ポリイミド (PI) は高い機械的強度や耐熱性などの優れた特性を有していることから、太陽電池や農業用の波長変換膜への応用が期待されている[1]。励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) を示す蛍光性基が導入された半脂環式 PI は、高い透明性に加えてストークスシフトの大きな発光波長を示すことから近年注目を集めている[2]。PI の発光特性は、その一次構造だけでなく分子鎖の凝集状態とも密接に関係する。我々はこれまで蛍光性 PI に圧力を印加することで凝集状態と発光特性の相関を解析し、分子鎖間距離の減少に伴い主鎖蛍光の強度が減衰することを明らかにしてきた[3]。本研究では、分子鎖末端に ESIPT 発光能を有する置換基を導入した半脂環式 PI に対し高圧下における蛍光スペクトル測定を行い、主鎖及び末端基由来の蛍光に対する圧力印加の効果を調査した。

<実験>

測定には、末端封止しない PI (sBPDA/DCHM ; sBPDC) と末端封止した PI (sBPDA/DCHM-3HPA ; sBPDC-3HPA) の薄膜に加え、末端基のモデル化合物 (3HNHPI) を PMMA 中に分散させた薄膜を用いた (Fig. 1)。大気圧下では分光蛍光光度計 (日立ハイテック, F-7100) を用いて励起/蛍光スペクトルを測定した。また、加圧装置であるダイヤモンドアンビルセル (DAC) に一辺約 0.2 mm の薄膜を充填し、0.1 MPa~2 GPa を印加した状態で蛍光スペクトル測定を行った。

<結果と考察>

3HNHPI 単体の励起波長は 340 nm であるが、sBPDC-3HPA 中の末端基蛍光の励起波長は 370 nm であり、主鎖蛍光の励起波長と一致していた (Fig. 2)。これは主鎖から末端基への効果的なエネルギー移動を示唆する。一方、3HNHPI (Enol 体) の発光スペクトルが主鎖の励起スペクトルと重なることから、末端基から主鎖へのエネルギー移動も可能である。sBPDC の蛍光スペクトルの圧力依存性を Fig. 3 に示す。蛍光強度は圧力印加に伴い顕著に減少した。これは凝集状態の稠密化に伴って分子間相互作用が増大し、励起状態でのエネルギー散逸による無輻射失活過程の寄与が増大したためと考えられる。一方、sBPDC-3HPA における蛍光強度の圧力依存性は主鎖蛍光と末端基蛍光で大きく異なり、後者は顕著な減衰を示し、一方、前者はほとんど減衰を示さなかった (Fig. 4)。これらの結果は、sBPDC-3HPA において、大気圧下では末端基蛍光として緩和していたエネルギーの一部が、高圧下では主鎖蛍光として緩和するよう光物理過程が変化したことを示唆する。以上から、蛍光性 PI に蛍光性末端基を導入することにより高圧下における主鎖蛍光の減衰を抑制できる可能性が示され、蛍光性 PI 材料の新たな設計指針となり得る。

<参考文献>

- [1] J. Wakita, S. Ando *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **19**, 15212 (2009).
- [2] K. Kanosue, S. Ando, *et al.*, *Macromolecules*, **48**, 1777 (2015). *ibid.* **49**, 1848 (2016).
- [3] K. Takizawa, S. Ando *et al.*, *Macromolecules*, **44**, 49 (2011). *ibid.* **47**, 3951 (2014).

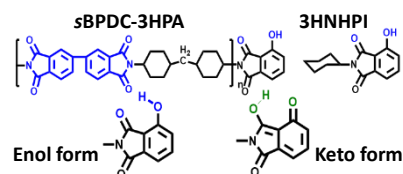


Fig. 1 Chemical structures of end-capped PI and model compound

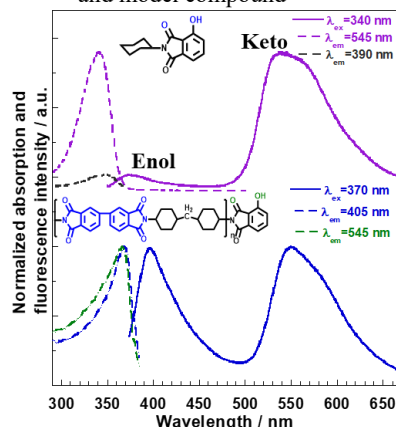


Fig. 2 Excitation / emission spectra of 3HNHPI and sBPDC-3HPA

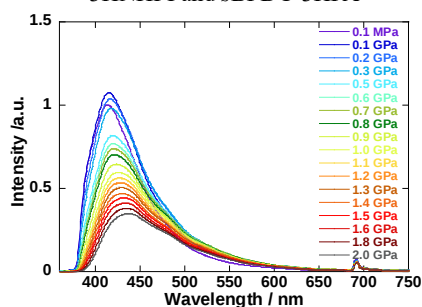


Fig. 3 Fluorescence spectra of sBPDC at elevated pressures.

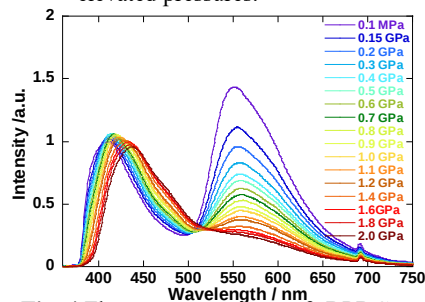


Fig. 4 Fluorescence spectra of sBPDC-3HPA at elevated pressures.

Analysis of Characteristic Pressure-induced Variations in Luminescence Behaviors of Semi-aliphatic Polyimide Thin Films having Fluorescent End-groups

Koichiro MUTO, Eisuke FUJIWARA, Yutaro ANDO, Naiqiang Liang, Ryohei ISHIGE, 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 & Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: kmuto@polymer.titech.ac.jp