

P18 超高圧実験に基づく臭素化ポリイミドの凝集状態と発光特性の相関解析

東工大・物質理工 ○磯田 隆一・土井 真里奈・武藤 江一朗・石毛 亮平・安藤 慎治

【緒言】室温燐光性ポリイミド (RTP-PI) は高透明性・高耐熱性などの優れた物性に加え、Stokes Shift の大きな発光を示すことから、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。我々はこれまで、脂環式ジアミンと芳香族酸二無水物からなる半芳香族 PI の酸二無水物部に、臭素やヨウ素などの重ハロゲンを導入することで項間交差を促進し、RTP-PI を合成することに成功している[1,2]。一方、PI などの高分子固体材料の光学特性は、その化学構造のみならず、分子鎖の充填の粗密（凝集状態）に強く依存する。PI の凝集状態を変化させる手法として「静水圧」の印加が有効であり、これまでに高圧印加による分子鎖間距離の減少に伴う励起エネルギー移動効率の増大によって、蛍光性 PI の蛍光強度が減衰する現象が報告している[3,4]。特に、燐光発光は分子運動に伴う無輻射失活の影響を強く受けるため、加圧による分子運動の抑制は燐光発光強度を増大させ得る。これを検証するため、本研究では臭素化イミド化合物と臭素化 PI の高圧下での発光スペクトルを測定し、分子運動性と励起エネルギー移動過程の観点から燐光発光性を検討した。

【実験】臭素化イミド化合物：DBr-MC (Fig. 1) を PMMA 中に濃度 1.0 wt% で分散させた薄膜、および臭素化 PI：DBr-PI (Fig. 1) の薄膜をそれぞれ一辺約 0.2 mm の正方形に切り出し、加圧装置であるダイヤモンドアンビルセル (DAC, Fig. 2) に圧媒（出光興産、Daphne 7474）とともに封入し、常圧～8.5 GPa の静水圧を印加した状態で発光スペクトルを得た。セル内部の圧力は同封したルビーの蛍光波長により校正した。

【結果と考察】DBr-MC の PMMA 分散膜と DBr-PI の発光スペクトルの圧力依存性をそれぞれ Figs. 3, 4 に示す。DBr-MC と DBr-PI は 430 nm 付近に蛍光発光ピークを、500-570 nm 付近に燐光発光ピークを示した。DBr-MC の燐光強度は 8.0 GPa において大気圧下と比べ約 10 倍に増大した。これは、PMMA 中に分散した DBr-MC では分子間励起エネルギー移動に起因する無輻射失活が十分に抑制されており、かつ高圧印加により分子運動（局所振動）が抑制されたために燐光強度が増大したと考えられる。一方 PI 薄膜では、燐光強度は 0.9 GPa までは増大したが、それ以上の高圧域では減少に転じた。これは 0.9 GPa 以下では分子運動抑制による無輻射失活抑制の寄与が大きい一方、0.9 GPa 以上では分子鎖間距離の短縮に伴う励起エネルギー移動を介した無輻射失活の寄与が分子運動抑制の効果を上回るためと考えられる。以上より、PI への圧力印加では「分子運動抑制に伴う無輻射失活の低減」と「分子鎖間距離の減少による無輻射失活の増大」の相反する効果をもたらし、燐光強度が圧力に対して極大を示すことが明らかとなった。

【参考文献】[1] K. Kanosue, R. Augulis, V. Gulbinas, S. Ando, *et al.*, *Macromolecules*, **49**, 1848 (2016). *ibid* **48**, 1777 (2015). [2] K. Kanosue, S. Hirata, R. Augulis, V. Gulbinas, R. Ishige, S. Ando, *Mater. Chem. Front.* **3** (2019) 39-49. [3] K. Takizawa, H. Fukudome, Y. Kozaki, S. Ando, *Macromolecules*, **45**, 4764 (2012), *ibid* **47**, 3951 (2014). [4] E. Fujiwara, H. Fukudome, K. Takizawa, R. Ishige, S. Ando, *J. Phys. Chem. B* **122** (2018), 8985-8997.

High pressure induced change in aggregated state and optical properties of a brominated polyimide
Ryuichi ISODA, Marina DOI, Koichiro MUTO, Ryohei ISHIGE, and Shinji ANDO (Dept. Chem. Sci. Eng., Tokyo Inst. Technol., Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552, Japan) Tel: 03-5734-2889, Fax: -2889, E-mail: isoad.raa@m.titech.ac.jp

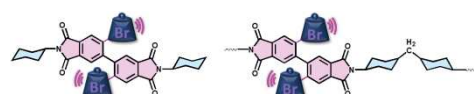


Fig. 1 Chemical structures of DBr-MC (left, model) and DBr-PI (right, polyimide).

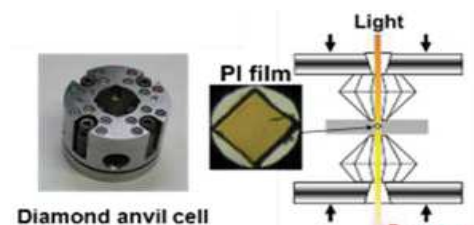


Fig. 2 Photo images and cross-sectional drawing of diamond anvil cell (DAC).

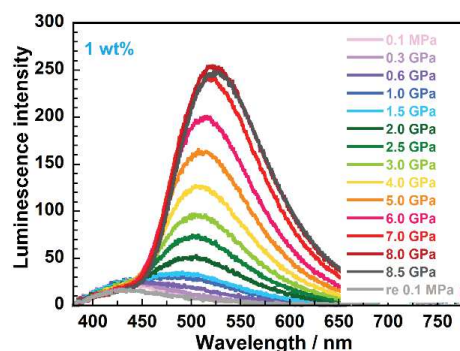


Fig. 3 Pressure dependence of the emission spectra observed for DBr-MC film.

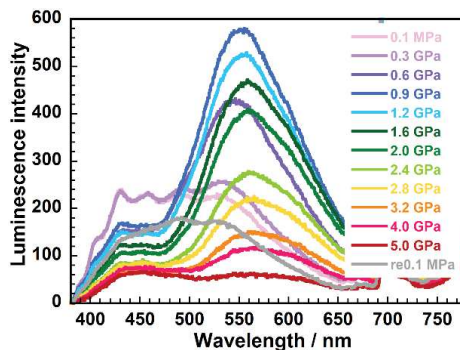


Fig. 4 Pressure dependence of the emission spectra observed for DBr-PI film.