

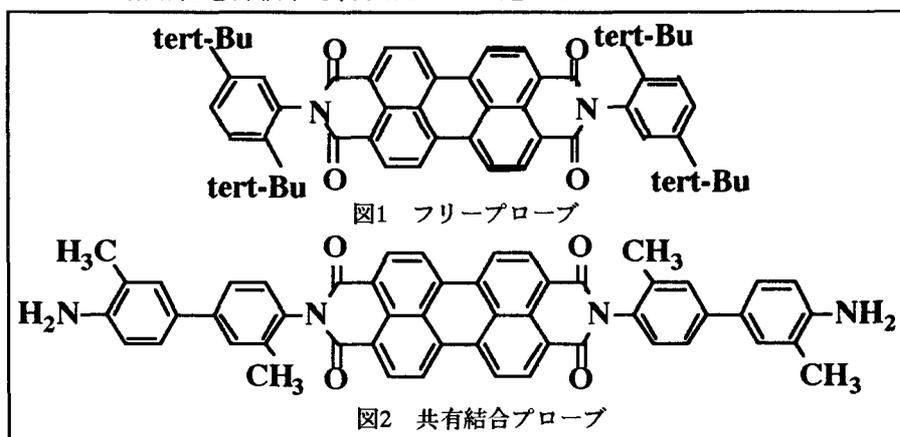
# ペリレンジイミドの蛍光挙動を利用した ポリイミドブレンドの相溶性研究

東邦大理 石井淳一・長谷川匡俊・進藤洋一

**【緒言】** 蛍光性を有するペリレンジイミド分子(PEDI)図1は、ポリアミド酸(PAA)又はポリイミド(PI)媒体中で2つのユニークな蛍光挙動を示すことを見出した。1つめは、全芳香族PI前駆体であるPAAフィルム中で、ほぼ完全にPEDIの蛍光がでなくなり、マトリックスをイミド化すると、PEDI分子本来の強い蛍光が回復するという性質であり2つめは、PEDI蛍光が媒体のPIの化学構造に強く影響されるというものである。

例えば、PI(BPDA/PDA)、PI(BPDA/ODA)[BPDA:biphenyltetracarboxylic dianhydride,PDA:p-phenylenediamine,ODA:oxydianiline]媒体ではPEDI本来の強い蛍光を発するのに対して、PI(PMDA/PDA)、PI(PMDA/ODA) [PMDA:pyromellitic dianhydride]媒体中では蛍光が全く発光しなくなる。

本研究では、PI及びその前駆体中でのPEDIの蛍光挙動のメカニズムを解明して、更にPIの化学構造によって蛍光挙動が異なる性質を利用して、PEDIでラベル化(図2)したPI多成分系における分子レベルで相溶性を評価する方法について述べる。



**【実験】 “ポリアミド酸の重合”** 今回用いたポリマーは、それぞれN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)の10wt%PAA溶液で、常法によって重合した。PEDIをジアミン成分中、699:1のモル比で組み込んでラベル化した。

**“媒体中へのプローブの分散”** PAAの10wt%DMAc溶液とフリープローブをDMAcで溶解した溶液とを混合して10分間攪拌し、60°CでキャストしPEDI含有PAAフィルムを得た([PEDI]~ $3 \times 10^{-3}$ M)。

**“PEDIの蛍光測定並びにポリイミドの分子間電荷移動(CT)蛍光測定”** PEDIの可視吸収スペクトルを測定して、500nm付近の吸収極大波長 $\lambda$ で励起し(試料は表面反射測光配置)、バンドパス励起側10nm、発光側10nmでカットフィルター-Y-52またはO-54を用いて蛍光スペクトルを測定した。フィルム中のPEDIの500nm付近の吸光度(A)と590nm付近の相対蛍光強度( $I_f$ )から蛍光量子収率に比例する量  $I = I_f / (1 - \exp(-2.303A))$  を求め、その変化を調べた。

また、CT蛍光は、PEDIを含まないPIフィルムを350nmで励起し(試料は表面反射測光配置)、バンドパス励起側10nm、発光側20nmでカットフィルターはL-39を使用して測定した。

**“ポリマーブレンド”** 共有結合プローブでラベル化したポリアミド酸のDMAc溶液とラベル化していない異種のポリアミド酸DMAc溶液を各重量比でブレンドし、10分間良く混合した(このとき溶液はすべて透明であった)。ブレンドしてからキャストするまでの時間は約90分間とした。PAA(PMDA/ODA)の分子量は、粘度式 $[\eta] = 1.85 \times 10^{-4} \bar{M} w^{0.8}$ に基づいて粘度測定より求めた。

## 【結果及び考察】

### ～PEDIの蛍光特性～

図3-1にフリープローブのDMAc溶液の可視吸収及び蛍光スペクトルを示す。PEDIの蛍光量子収率は0.9と非常に高く、またフリープローブをPAAおよびPIフィルム中に分散させた場合でも両媒体の吸収に比べて十分に強くPEDIを選択的に光励起できることがわかる(図3-2)。

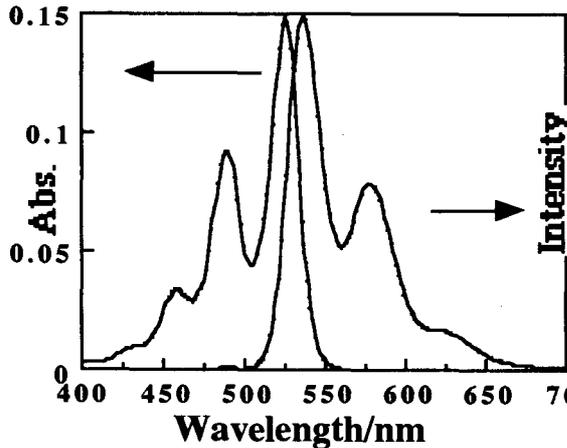


図3-1 PEDI(DMAc溶液)の可視吸収および蛍光スペクトル

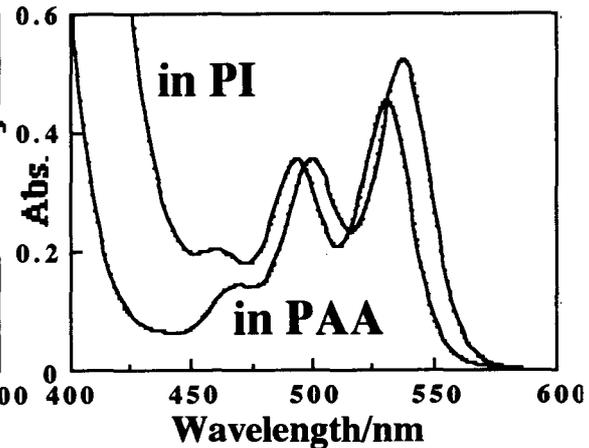
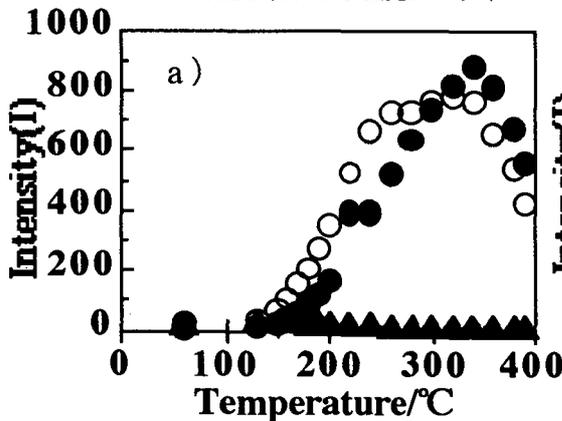
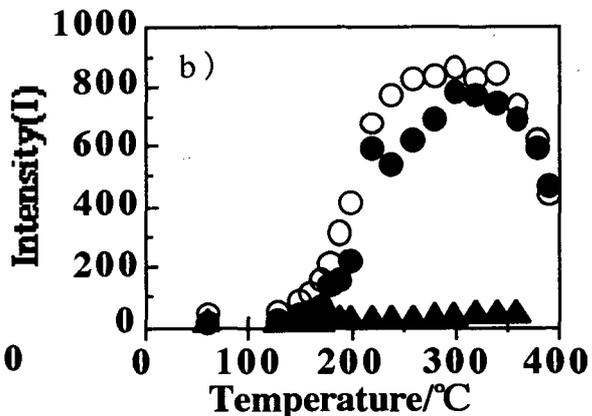


図3-2 (BPDA/PDA)媒体中のPEDIの可視吸収スペクトル



●(BPDA/PDA)に共有結合させたPEDI  
○(BPDA/PDA)に分散させたPEDI  
▲(PMDA/PDA)に分散させたPEDI



●(BPDA/ODA)に共有結合させたPEDI  
○(BPDA/ODA)に分散させたPEDI  
▲(PMDA/ODA)に分散させたPEDI

図4 段階的昇温によるPEDI蛍光強度変化

フリープローブを分散させたPAAフィルム及びPEDIを共有結合させてラベル化したPAAフィルムを段階的に熱イミド化したときの蛍光強度変化を見たものが図4である。この図からわかるように、用いた全てのポリアミド酸フィルム中でPEDI本来の強い蛍光が出なくなるが、熱処理温度を高くするにつれて(BPDA/PDA)および(BPDA/ODA)媒体中のPEDIの蛍光が回復した。次に、300°Cを超える熱処理では、逆に蛍光が弱くなる傾向が見られる。このことは、フリープローブでも共有結合プローブでも同様の傾向が見られた。次に、媒体を(PMDA/PDA)や(PMDA/ODA)にすると、熱イミド化による蛍光回復はみられなかった。以上のことをまとめると、次のようになる。

- (1) ポリアミド酸フィルム中では、PEDIの蛍光はほとんど消光される。
- (2) 熱イミド化反応と平行にPEDIの蛍光が回復する。
- (3) 300°C以上での段階的熱処理によって蛍光強度が幾分減少する。
- (4) PEDIの蛍光量子収率は、媒体であるポリイミドの化学構造によって大きく異なる。これらを以下の実験結果から考察する。

[1] ポリアミド酸フィルム中でのPEDIの蛍光特性について

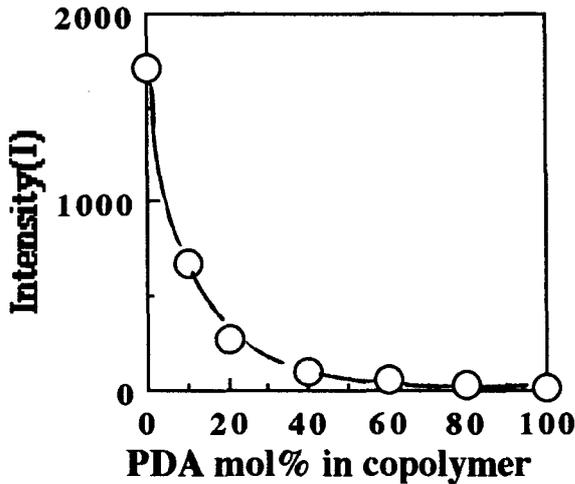


図5 コポリマーPAA(BPDA/PDA : t-CHDA)フィルム中のPDA組成変化にともなうPEDIのI値の変化

図5はPAA中のジアミン成分を芳香族であるPDAと脂肪族であるtrans-1,4-cyclohexanediamine(t-CHDA)を2成分とし、酸無水物成分としてBPDAをもちいたコポリアミド酸PAA(BPDA/PDA : t-CHDA)フィルム中のPEDIの蛍光量子収率に比例する量IをPDA組成比(mol%)に対してプロットしたものである。図からコポリマー組成PDA100%つまりPAA(BPDA/PDA)フィルム中では、蛍光はほとんど出ていないことがわかる。しかし、ジアミン組成比のPDAが減少するに従い蛍光が強くなり、PDA0%つまりPAA(BPDA/t-CHDA)フィルム中では、PEDI本来の強い蛍光が出るということがわかった。このことから、ポリアミド酸中での蛍光消光の原因は芳香族アミド基によるものと考えられ、図4の熱イミド化による蛍光回復は芳香族アミド基が熱イミド化によって消失するためと思われる。

[2] 300°C以上の熱処理によるI値の低下について

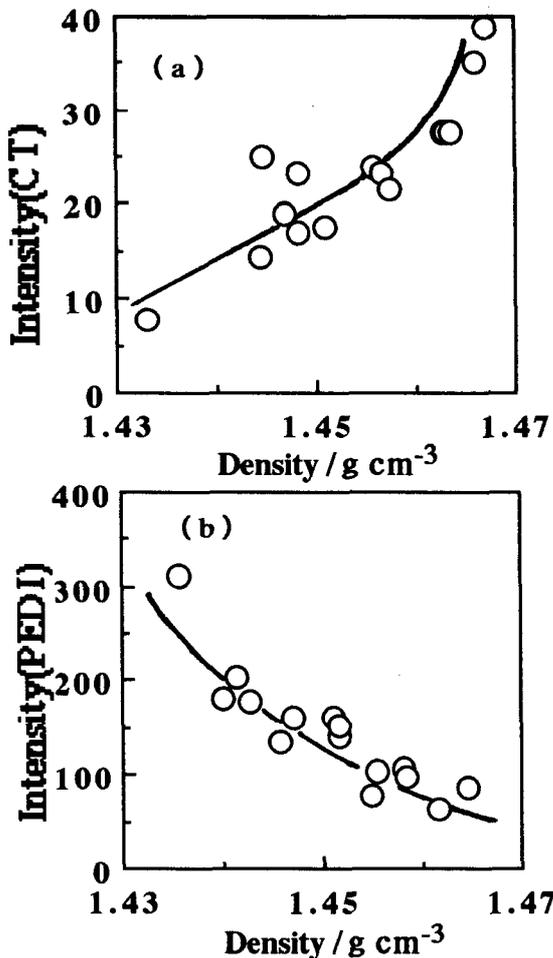


図6 (a) PI(BPDA/PDA)のCT蛍光強度と密度の関係  
(b) PI(BPDA/PDA)媒体中のPEDI蛍光強度 (I) と密度の関係

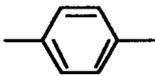
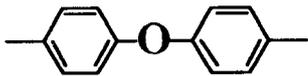
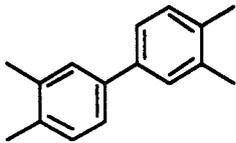
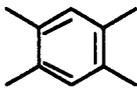
様々なキュアプロセスにより密度の異なるPI(BPDA/PDA)フィルムを作製し、CT蛍光強度を測定したところ図6 (a) の様な結果となった。ここで、分子間CT蛍光強度は、分子鎖のパッキングを反映していることが知られている。1,2) 密度の増加にともないCT蛍光強度の増加が見られたことは、分子鎖のより密なパッキング状態が分子間CT錯体の濃度の増加をもたらすことを示している。

次にPI(BPDA/PDA)フィルム中にフリーローブを分散させた試料についてフィルムの密度とPEDI蛍光のI値をプロットしたものを図6 (b) に示す。この図からわかるように密度の増加にともないI値の減少が見られた。このことは、密度が分子鎖のパッキングを反映しているということから考えて、熱処理によってポリイミド鎖のパッキングが良くなった結果としてPI鎖とPEDIの間で相互作用が強まりPEDIのI値が減少したものと考えられる。この相互作用としては、ポリイミド中のドナー部位と励起状態PEDIとの間の相互作用、即ち電子移動消光によるメカニズムと考えている。

### [3] PEDIの蛍光量子収率のポリイミド化学構造依存性について

媒体であるポリイミドの化学構造にPEDIの蛍光量子収率が強く依存することが図4からわかる。図4の蛍光量子収率に比例する値 I の最大値を  $I_{max}$  として表1にまとめた。

表1 媒体ポリイミドの違いによるPEDIの I 値

		
	$I_{max} = 598$	$I_{max} = 565$
	$I_{max} = 34.5$	$I_{max} = 47.8$

このようにBPDAタイプのポリイミド媒体中では、PEDIは強い蛍光を出すのに対しPMDAタイプのポリイミド媒体中では、前者に比べ約1/12倍~1/17倍と小さい値をとる。傾向としては、ポリイミド自身の電荷移動性が強いほど蛍光量子収率が小さくなるようである。現在、実験的にこの現象を説明しようとして検討中である。しかしながら、このユニークな蛍光挙動を利用してポリイミドブレンド系の相溶性評価への応用について、検討した。

### ~PEDIによるポリイミド2成分系ブレンドの相溶性評価~

表1からPEDI蛍光はBPDAタイプのポリイミド中で強い蛍光がでるがPMDAタイプのポリイミド中では、ほとんど蛍光がでなくなる。この性質を利用したポリイミド2成分系ブレンドの相溶性評価への応用について考察する。まず、PEDIの強い蛍光が観察される媒体つまり、BPDAタイプPIにPEDIを共有結合させラベル化した。このラベル化PIとPEDIの蛍光を消光するPMDAタイプPIとの2成分系ブレンドを設定した。もし、この2成分ブレンドが良く相溶する系ならばPMDAタイプPI鎖とラベル化PI中のPEDIとの接触によって蛍光強度が弱くなり、逆に相分離系ならば接触できないために蛍光強度は、BPDAタイプラベル化PIホモポリマーの蛍光強度と同程度になるはずである。この仮定のもとで以下の2つの実験を行った。

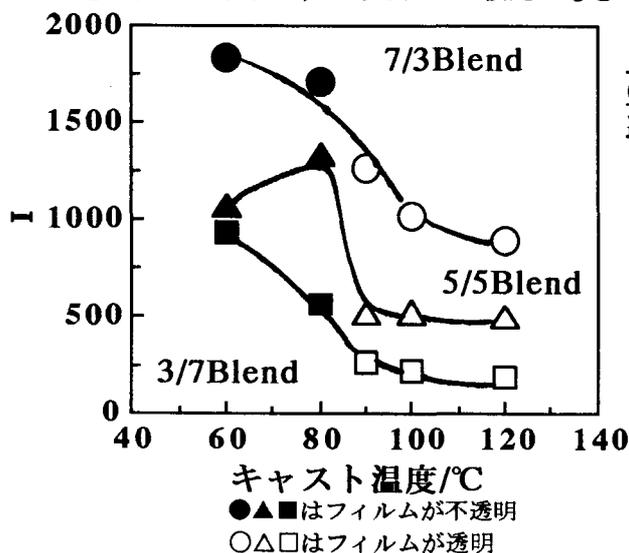


図7 ラベル化(BPDA/PDA)-(PMDA/ODA)ブレンドフィルムのキャスト温度に対するPEDI蛍光強度 I 値の変化

#### [1] ラベル化(BPDA/PDA)/(PMDA/ODA)ブレンドのキャスト温度依存性

ポリアミド酸ブレンドフィルムのキャスト温度( $T_c$ )が高くなるほど相溶性がよくなることが知られている。3) この性質を利用してPEDIプローブが相溶性評価できるかどうかを検討した。図7にラベル化(BPDA/PDA)/(PMDA/ODA) [7/3, 5/5, 3/7 (重量比)]ブレンドのキャスト温度に対するPEDIの蛍光強度 I 値の変化を示す。試料フィルムは、各成分をポリアミド酸のDMAc10wt%溶液でブレンドし、この溶液を60°C、80°C、90°C、100°C、

120°Cに保たれた温風乾燥器中でキャストを行って、PAAフィルムを得て、窒素雰囲気下250°C/1時間、300°C/30分で熱イミド化して作製したものである。図からわかるようにキャスト温度の高いフィルムから得られたポリアイミドブレンドフィルムほどブレンド中のPEDIのI値が減少する傾向がみられた。キャスト温度上昇に伴う相溶性の向上がフィルムの透明性および動的粘弾性からみたガラス転移温度の変化からも確認された。この様にブレンドの相溶性とI値の変化が良く対応する結果が得られた。しかしながら、高い $T_g$ では、PAAブレンド系において異種PAA間でアミド交換反応が起こりやすいと考えられ、異種間アミド交換反応によって生成したブロックコポリマーが相溶性の向上を促進している可能性があり、本当に分子レベルで複合化しているか疑問である。そこで、 $T_g$ を一定にし、相溶性を連続的に変化させる系を考え実験を行った。

## [2] ラベル化(BPDA/ODA)-(PMDA/ODA)ブレンドの分子量依存性

ラベル化PAA(BPDA/ODA) (10wt%DMAc溶液) に対し、分子量の異なるPAA(PMDA/ODA) (10wt%DMAc溶液) を6/4の重量比でブレンドする系を設定した。キャストは全て空気中60°Cで行い、窒素雰囲気下150°C/30分、200°C/30分、250°C/1時間、300°C/1時間でステップ熱イミド化した。このときのブレンドフィルム中のPEDI蛍光強度Iの変化を見たものが図8-1である。また、図8-2は、このときのPEDIの蛍光スペクトルを示す。図から(PMDA/ODA)の分子量が低下するにつれてI値が減少する傾向が見られた。PMDA/ODA成分の分子量低下に伴う相溶性の向上がフィルムの透明性および動的粘弾性からみたガラス転移温度の変化からも確認された。この様にブレンドの相溶性とI値の変化が良く対応する結果が得られた。したがって、PEDIのI値の変化は、分子レベルでの相溶性を良く反映することがわかった。

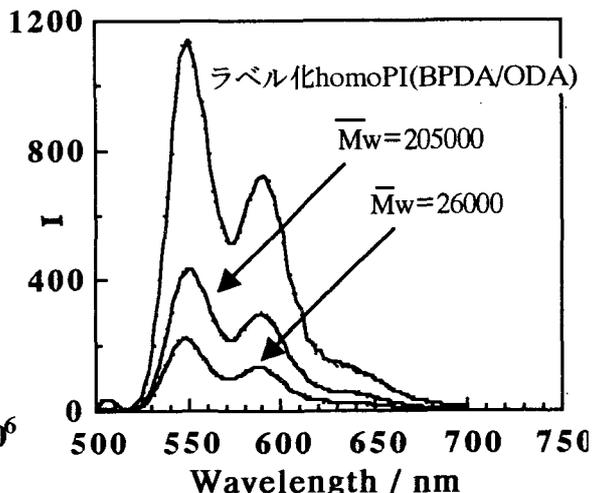
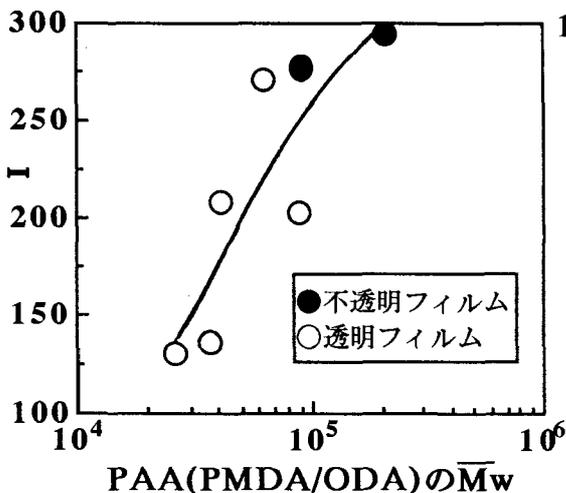


図8-1 ラベル化(BPDA/ODA)/(PMDA/ODA) (6/4ブレンド) の(PMDA/ODA)分子量変化にともなうPIブレンドフィルム中のI値の変化  
 図8-2 ラベル化(BPDA/ODA)/(PMDA/ODA) (6/4ブレンド) の(PMDA/ODA)分子量変化にともなうPIブレンドフィルム中のPEDI蛍光スペクトル

本文に示したブレンド系では最終キュア温度を250°Cとしているため動的粘弾性測定による $T_g$ の変化から、相溶性の程度を見積もることができるが、350°C以上の熱処理を行ったPI/PIブレンド系では(特に剛直なPI成分を含む)、明瞭な $T_g$ が消失し、それができなくなる場合が多い。PEDI蛍光を用いた分子レベルでの相溶性評価法は明瞭な $T_g$ が観測されない剛直なPI系に対し、有効な方法であると考えられる。

### 【参考文献】

- 1) M. Hasegawa, H. Arai, I. Mita and R. Yokota, *Polym. J.*, **22**, 875 (1990)
- 2) M. Hasegawa, M. Kochi, I. Mita and R. Yokota, *Eur. Polym. J.*, **25**, 349 (1989)
- 3) M. Hasegawa, I. Mita, M. Kochi and R. Yokota, *Polymer*, **32**, 3225 (1991)