

令和 6 年 6 月 11 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2023

課題番号：18K05213

研究課題名（和文）液晶性を活用した高蛍光性全芳香族ポリイミド高配向膜の創製と偏光蛍光発光機構の解明

研究課題名（英文）Analyses of polarized fluorescence generated by highly oriented films of highly fluorescent fully aromatic polyimide utilizing liquid crystalline precursor

研究代表者

石毛 亮平（Ishige, Ryohei）

東京工業大学・物質理工学院・准教授

研究者番号：20625264

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、芳香族ポリイミド（PI）の前駆体の一種で結合異性を制御したポリアミド酸エステル（PAE）が溶液状態で液晶性を示すことに着目して高蛍光性の全芳香族PIのPAEを設計・合成し、このPAEを配向処理後に熱イミド化して得られる配向が規制されたPIの配向膜を基盤材料とした各種分光・散乱法に基づき、「高分子鎖の配向・形態と蛍光性の相関」を解明し、耐熱性を有する偏光蛍光PI膜を作製した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

剛直な芳香族ポリイミドにおける分子鎖の配向・形態と蛍光性の相関について、その一端を明らかにした。これにより、固体中での分子鎖形態制御を基盤とする新規蛍光発光材料の設計指針確立のみならず、発光現象を通じて剛直高分子の主要物性（熱膨張、熱伝導、靱性、気体透過性等）に深く係わる局所形態や運動性を評価する新手法への発展が期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, linear poly(amic ester)s, PAEs, were focused as the precursor of highly fluorescent fully aromatic polyimides (PIs). The bond isomerization of the monomer of the PAE was controlled to enhance the chain linearity. The PAEs exhibited lyotropic liquid crystalline properties and were utilized for the preparation of highly oriented fluorescent PI films. Through thermal imidization process of shear-oriented PAE films, oriented PI films were successfully obtained. The correlation between the fluorescence properties and the higher-ordered structure, involving chain orientation and conformation were discussed on the basis of precise analyses using various spectroscopic and scattering methods and the oriented PI films prepared from the liquid-crystalline PAEs. Finally, the effective method was clarified that the chain orientation maintained even through the imidization.

研究分野：高分子科学

キーワード：全芳香族ポリイミド リオトロピック液晶 偏光蛍光

### 1. 研究開始当初の背景

全芳香族ポリイミド (PI) は耐薬品性・超高耐熱・高機械特性を有する「スーパーエンブラ」  
として普及しており、芳香族ジアミンと芳香族酸無水物から重合された前駆体ポリアミド酸  
(PAA) を加熱閉環 (熱イミド化) することで得られる。一般に全芳香族 PI が紫外光を吸収す  
ると、電子がドナー性のジアミン部に局在化する最高被占軌道 (HOMO) からアクセプター性  
の酸無水物部に局在化する最低空軌道 (LUMO) へ励起された後、失活する。この電子遷移は  
電荷移動 (CT) を伴うため CT 遷移と呼ばれ、 $\pi$ - $\pi^*$ 性であるが、振動子強度  $f$  (HOMO と LUMO  
の空間分布の重なりに対応) が小さいため、吸光度・蛍光強度はともに極めて小さい。一方、  
安藤らはビフタル酸無水物 (BPDA) と、かさ高い塩素 (Cl) 基で置換された芳香族ジアミン  
TCDB から得られる全芳香族 PI (BPDA-TCDB) が可視域で透明かつ比較的強度の大きい蛍光  
を示すことを見出した[1]。密度汎関数法 (DFT) に基づく計算から、基底状態ではイミド環と  
ジアミン部の芳香環が立体障害によって強くねじれた (CN 結合周りの二面角が大きい) 分子  
形態、励起状態ではねじれが解消した形態が安定であることが見出された。さらに、この特異  
的なねじれ形態により、電子遷移は BPDA 部に局在化した HOMO-LUMO 間で生じる局所励  
起型 (LE 励起) の  $\pi$ - $\pi^*$ 遷移となって  $f$ が増大し、紫外域の吸収と蛍光強度が増大することが  
DFT 計算から示唆された。ただし、DFT 計算では孤立した繰り返し単位の真空中の安定構造を  
得るのに対し、固体では周辺分子からの束縛を受けるため、実際の膜中で高蛍光性の鍵である  
基底状態での CN 結合周りのねじれ形態が安定か否かは確認できていなかった。また、計算で  
得られた安定構造では BPDA のビフェニルは C-C 単結合周りにねじれるが (二面角が 30~40°),  
これが共平面化すると蛍光強度の増大が期待された。特に結晶相中では、持続長の減少につな  
がるビフェニル部の回転が抑制されるため BPDA は共平面化しうる。ただし、PI 膜は明確な結  
晶を形成せず、多くの場合で非晶質であるため、従来の X線回折法では原子配置が決定できず、  
また巨視的平均値を得る分光法では分子鎖の形態を評価できなかった。すなわち、剛直な芳香  
族 PI における分子鎖の配向・形態と蛍光性の相関解明は未解決の課題であった。これを解決  
することで、固体中での分子鎖形態制御を基盤とする新規光学材料の設計指針確立のみならず、  
発光現象を通じて剛直高分子の主要物性 (熱膨張, 熱伝導, 靱性, 気体透過性等) に深く係わ  
る局所形態や運動性を評価する新手法への発展が期待された。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、PI 前駆体の一種の新規棒状ポリアミド酸エステル (PAE) が溶液状態で液  
晶性[2-5]を示すことに着目して高蛍光性の全芳香族 PI の PAE を設計・合成し、この PAE を  
配向処理後に熱イミド化して得られる分子鎖長短軸両方の配向が規制された PI の二軸配向膜  
を基盤材料とする各種分光・散乱法に基づき、背景で述べた課題「高分子鎖の配向・形態と蛍  
光性の相関」を解明し、耐熱性を有する偏光蛍光 PI 膜を創出することである。

### 3. 研究の方法

前述の BPDA-TCDB の前駆体 PAE はリオトロピック液晶 (LLC) 性を示したものの、液晶相  
の発現温度は 80°C 以上と高温であったため、LLC の発現温度域の低減を企図して、含フッ素  
置換基をかさ高い置換基にもつジアミンと BPDA の *n*-ブチルハーフエステル誘導体のうちで直  
線性の高い異性体 (4,4'体) の酸塩化物をモノマーに用いて、新規の高蛍光性 PI 前駆体を低温  
溶液重合法により合成した (Fig. 1)。再沈殿と洗浄により精製した PAE 粉末を NMP に溶解し、  
60 wt% の溶液を調製した。この溶液を液晶相が発現する 50 °C まで加熱し、シリコン (Si) 基  
板または石英基板上にガラス棒を用いてせん断変形を印加しながら塗布することで、一軸配向  
膜を得た。さらに得られた配向膜を 250 °C で 60 min 加熱 (熱イミド化) することで PI 膜を得  
た。式 (1) で定義される一軸配向秩序度  $S$  を、広角 X 線散乱測定 (WAXS), フーリエ変換

偏光赤外分光法（偏光 FT-IR）および顕微偏光蛍光測定により評価し、分子鎖配向を比較した。  $S = (3\langle \cos^2 \varphi \rangle - 1)/2$  (1)。ここで、 $\varphi$  はせん断を印加した方向と分子鎖の長軸がなす角、 $\langle \dots \rangle$  は統計平均値を示す。配向試料の X 線回折測定は高エネルギー加速器研究機構の放射光施設 Photon factory (PF, BL-6A) にて実施した。配向試料を加熱冷却ステージ (Instec 社製) に設置し、30 °C から 300 °C まで 10 °C min<sup>-1</sup> で昇温した際の回折像を約 1.6 °C 毎に得た。露光時間は 10 s とした。

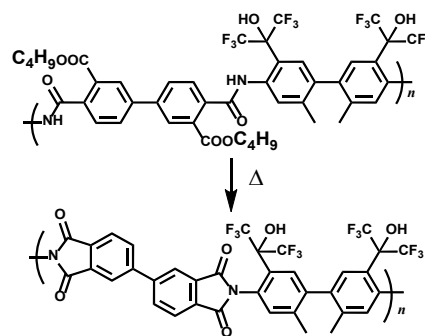


Fig. 1 Chemical structures of PAE and PI.

#### 4. 研究成果

偏光顕微鏡で観察された複屈折と流動性に基づいて作成した相図(横軸が濃度, 縦軸が温度)を Fig. 2 に示す。相図は等方相 (Iso), 液晶と等方相の共存相 (Iso + LC), 液晶相 (LC), 複屈折性を示すゲル相 (Gel) の 4 相からなる。

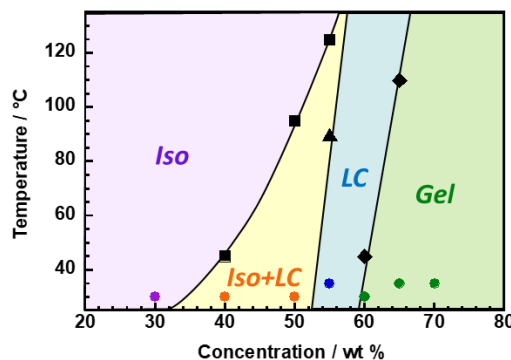


Fig. 2 Phase diagram of PAE solution.

前述した方法により作製した PAE の固体配向膜の面垂直方向から X 線を照射して撮影した WAXS 像を Fig. 3 に示す (波長  $\lambda = 1.50 \text{ \AA}$ )。上下方向 (子午線方向) がせん断を印加した方向に対応する。子午線方向の鋭い回折 ( $q = 3.21 \text{ nm}^{-1}$ ) から得られる  $d$ -spacing (19.5 Å) が DFT

計算から得られた最適化構造の繰り返し単位長 (19.9 Å) と良く一致したことから、分子鎖軸はせん断印加方向に配向し、層法線がせん断方向に配向したスメクチック相構造を有することが確認された。また、せん断方向と垂直な方向 (赤道線方向) に分子鎖間距離に対応する散漫な散乱が観測された (Fig. 3)。この散乱の方位角方向 (Fig. 3 に示す円周方向) への広がりには繰り返し単位長軸の配向分布に対応するため、その方位角強度分布から式 (2) に従い、分子鎖の一軸配向秩序度  $S$  を評価した。ここで、 $\beta$  は回折像上での方位角、 $2\theta$  は散乱角を示す。

$$\langle \cos^2 \varphi \rangle = \frac{\int_0^\pi I(\beta) \cos^2 \varphi \sin \varphi d\varphi}{\int_0^\pi I(\beta) \sin \varphi d\varphi} \quad (2)$$

$$\cos \varphi = \cos \beta \cos \theta$$

200 °C で熱処理した試料の WAXS 像は赤道線上に  $q$  値の比が 1:2<sup>1/2</sup> となる散乱を示し、これらは正方晶の 100 と 110 反射に帰属されると考えた ( $a = b = 13.5 \text{ \AA}$ ,  $c = 19.9 \text{ \AA}$ )。これは側鎖アルキルエステル基鎖がスメクチック相層内で四方に広がる分子鎖形態を PAE が固体中で発現していることを示唆し、当初に期待したイミド結合部が強くねじれた形態の発現を支持する結果である。

PAE 配向膜の配向度  $S$  は室温で 0.68 であり、熱イミド化が進行する温度域でわずかに減少した。これは溶媒蒸発やイミド化に伴う体積収縮によって生じる応力が原因となって、配向が乱れたためと考えた。

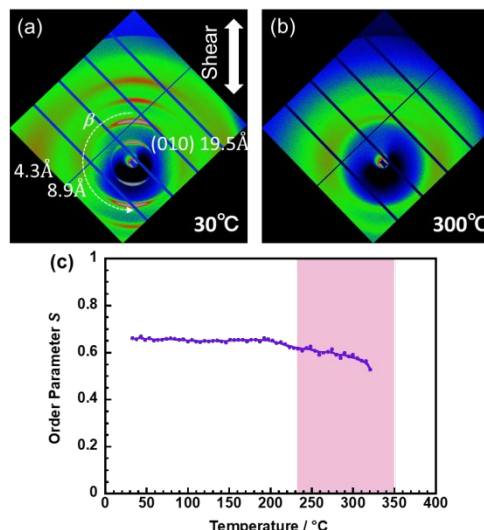


Fig. 3 WAXS images of (a) PAE and (b) PI. Temperature dependence of  $S$  evaluated by WAXS (c).

さらに温度可変偏光 FT-IR 測定でも同様に配向度  $S$  の温度依存性を評価した。PAE の配向度  $S$  の初期値は約 0.51 であり、熱イミド化が進行する温度域で減少が確認され、WAXS 測定と同様の結果が得られた。しかし、偏光 FT-IR 測定から評価した PAE の  $S$  (0.51) は、WAXS 測定から評価した PAE の  $S$  (0.66) よりもわずかに小さい値であった。これはスメクチック相の層法線と分子軸が一致していない、または配向試料にわずかに等方相領域が含まれるためと考えられる。

イミド化時の体積収縮に伴う内部応力により配向が乱れるとするならば、配向膜の拘束条件により、熱イミド化過程における PAE 膜の配向挙動が変化すると予想される。これを実証するために、Si 基板に拘束した膜（基板固定）、および基板上で 80 °C にて熱処理した後に基板から剥離し、両端を固定した自立膜（一軸固定、膜厚 2.3  $\mu\text{m}$ ）、同様に剥離した後に四方を固定した自立膜（二軸固定）の 3 種類の試料を調製し（Fig. 4(a)）、それぞれ温度可変偏光 FT-IR 測定を実施した（Fig. 4(b)、 $S$  は初期値  $S_0$  で規格化している）。また、昇温過程において膜に作用する収縮応力を評価するために、熱機械測定（TMA）を実施した（試料長 1.0 cm、断面積 0.40  $\text{mm}^2$ ）。微小定荷重下（3 g）で計測した試料長の温度変化を Fig. 4(b) に示す。200 °C 付近で膜の大幅な収縮が認められ、この温度域で収縮応力が作用することが確かめられた。配向度  $S$  の温度依存性に着目すると、全ての試料において収縮応力の作用する 200 °C 付近から  $S$  値の減少が認められたが、拘束条件の異なる試料間で減少幅に顕著な差異が認められた。

なお、拘束条件の差異は収縮応力のほかに、イミド化の反応速度に影響する可能性がある。すなわち基板に拘束された膜に対して、自立膜は自由界面が多くなるため、反応がより早く進行する可能性もある。そこで、1360  $\text{cm}^{-1}$  付近のイミド環の C-N 伸縮振動の吸収からイミド化率を評価したところ、拘束条件の差異によるイミド化速度の差は認められなかった。したがって、イミド化時の  $S$  値の減少度の差異は、内部応力が主たる原因と考えられる。

基板固定および二軸固定した試料において  $S$  値の著しい減少が認められたことから、イミド化時の内部応力がせん断方向と垂直な方向（幅を広げる方向）に作用することで配向が乱れたと考えられる。一方、一軸固定した膜は幅方向には応力が作用せず、せん断方向にのみに収縮応力が作用するために、イミド化時の  $S$  値の減少幅が小さくなったと考えられる。

以上の結果から PAE の状態で架橋を導入し、配向を固定化することで、イミド化に伴う配向の乱れを抑制できると考えた。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塩  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  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、イミド化時の配向の減少が抑制され、架橋による緩和抑制・配向固定の効果が確認された（Fig. 5）。

さらに、これらの配向試料について偏光蛍光測定を実施した。落射型の偏光顕微鏡（オリンパ

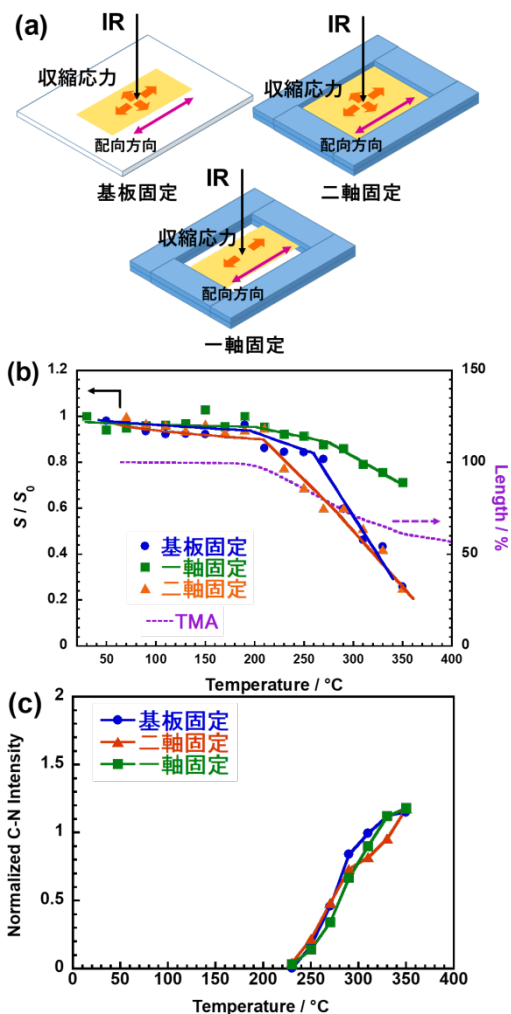


Fig. 4 (a) Constrained conditions of oriented film, (b) Temperature dependence of  $S$  evaluated by polarized FT-IR. (c) Temperature dependence of relative C-N intensity.

ス社製, BX-51) を用いて, 配向試料に偏光紫外励起光 (励起波長  $\lambda_{ex} = 365 \text{ nm}$ ) を照射し, 受光側の偏光子 (検光子) の透過軸とせん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 (3) :  $\langle \cos^2 \varphi \rangle = K \cdot (I_{//} + 2I_{\perp})$  ( $K$  は定数) と式 (1) に従って配向度  $S$  を評価した (Fig. 6). 配向膜には高配向と低配向の領域の境界がせん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  $2 \mu\text{m}$  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, 偏光 FT-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  $200 \mu\text{m}$  四方 (巨視的領域) の配向度を平均化した値 (0.48 (PAE), 0.23 (PI)) は偏光 FT-IR の結果と比較して低く見積もられた. これは, せん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た. 一方, 赤外域では光の散乱がほぼ生じないため, 偏光蛍光から評価した  $S$  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た.

最後に以上の成果について要約する. PAE に LLC 性を付与し, この溶液にせん断変形を印加する製膜法により分子鎖が一軸配向した蛍光性 PI が得ることに成功した. 本系は, イミド環周りのねじれにより電荷移動型遷移が抑制されることで, 振動子強度  $f$  が大きい局所励起型の遷移による蛍光性を示した. この蛍光はせん断方向と平行方向に直線偏光性を示した. 本研究で得られた結果から, 高い偏光発光特性を有する PI 膜の設計指針として, 液晶性 PAE 前駆体が有用であることを実証した.

#### 参考文献

- [1] Choi, Ando, et al., *Macromolecules*, **42**, 5112-5120 (2009).
- [2] C. Neuber, R. Giesa, H. W. Schmit, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 387-391 (2003).
- [3] K. Tanaka, S. Ando, R. Ishige, *Macromolecules* **2019**, 52(13), 5054–5066.
- [4] R. Ishige\*, C-L, Song, S. Hara, S. Ando, S. G. Kazarian\*, *Polymer* **2021**, 221, 123616.
- [5] S. Hara, S. Ando, R. Ishige\*, *Polymer* **2023**, 281, 126100.

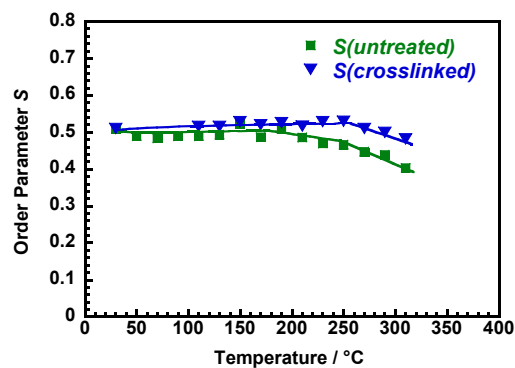


Fig. 5 Temperature dependence of  $S$  evaluated by polarized FT-IR for the untreated film and crosslinked film with  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ .

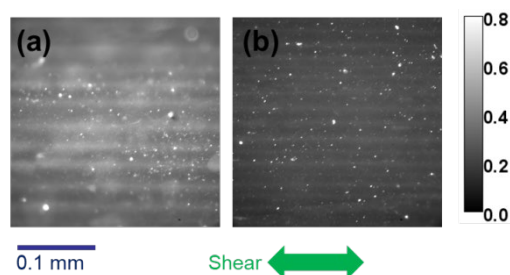


Fig. 6 Spatial distribution of  $S$  values for (a) PAE and (b) PI films.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ishige Ryohei, Song Cai Li, Hara Shohei, Ando Shinji, Kazarian Sergei G.	4. 巻 221
2. 論文標題 Analysis of spatial orientation distribution of highly oriented polyimide film using micro ATR-FTIR spectroscopic imaging method	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 123616 ~ 123616
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.polymer.2021.123616	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ishige Ryohei, Song Cai Li, Hara Shohei, Ando Shinji, Kazarian Sergei G.	4. 巻 221
2. 論文標題 Analysis of spatial orientation distribution of highly oriented polyimide film using micro ATR-FTIR spectroscopic imaging method	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 123616 ~ 123616
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.polymer.2021.123616	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Ishige Ryohei, Tanaka Kazuyuki, Ando Shinji	4. 巻 53
2. 論文標題 Quantitative analysis of stereoscopic molecular orientations in thermally reactive and heterogeneous noncrystalline thin films via variable-temperature infrared pMAIRS and GI-XRD	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 603 ~ 617
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41428-020-00458-8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 石毛亮平
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第68回高分子年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 柳瀬圭太
2. 発表標題 Synthesis of Novel Fluorescent Polyimides Having High Orientation Ability Using Liquid Crystalline Precursor and Molecular Orientation Analysis Based on Polarized Fluorescence
3. 学会等名 第67回高分子年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 柳瀬圭太
2. 発表標題 液晶性を利用した含フッ素高蛍光性ポリイミドの配向制御と偏光蛍光特性に基づく配向解析
3. 学会等名 平成30年度繊維学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 柳瀬圭太
2. 発表標題 液晶性を利用した高配向蛍光性ポリイミドの調製と蛍光の偏光特性評価
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------