

液晶性前駆体を企図した高蛍光性ポリイミドの分子設計と特性解析

(東工大・物質応化) ○柳瀬 圭太・田中 和幸・石毛 亮平・安藤 慎治

【緒言】芳香族酸二無水物と脂環式ジアミンから合成される半脂環式ポリイミド (PI) は高蛍光性を示すことが知られている[1]. 本研究では PI 分子鎖の剛直性に着目し, その配向を制御することで, 蛍光の偏光特性を制御する着想に至った. PI 前駆体である全芳香族ポリアミド酸エステル (PAE) を直線性の高いモノマーより合成することで, NMP 濃厚溶液中でリオトロピック液晶性を発現させ, 剪断流動による配向化とその後の熱イミド化により高配向 PI 膜が調製可能であることを当研究室で見出している[2-3]. そこで, 本研究では直線性の高い半脂環式 PAE を合成し, TGA 測定と FT-IR 測定により合成した PAE の特性解析を実施した.

【実験】合成した PAE の構造式を Fig. 1 に示す. TGA 測定では昇温速度 10 °C/min で 600 °C まで加熱した. FT-IR 測定は加熱 (350 °C, 1 時間) 前後の PAE 膜で実施した.

【結果と考察】合成した PAE は用いたすべての有機溶媒に対して不溶であった. PAE の TGA 測定結果を Fig. 2 に示す. PAE は加熱によりイミド化が進行し, エタノールが脱離するため重量は減少する. 繰り返し単位分子量から期待される重量減少率は 19.8% であり, 実測値は 22.8% であった. 両者の値が比較的等しいことから, 目的の PI が得られたと考えた. 加熱イミド化前後の試料の FT-IR スペクトルを Fig. 3 に示す. 加熱前は 1540 cm^{-1} 付近に C-N-H 伸縮振動 (アミド I) のバンドが検出されたが加熱後には消失し, 1363 cm^{-1} 付近にイミドの C-N 伸縮振動, 1770 cm^{-1} 付近にイミドの C=O 伸縮振動 (イミド I) のバンドが新たに現れ, イミド化の進行が示唆された. 本系ではその極めて低い溶解性のためにリオトロピック液晶性を確認できなかったため, 溶解性を向上させる分子設計が必要である. 繰り返し単位にフッ素を導入することで, PAE の溶解性の向上が期待されることから, 現在, エステル側鎖部にフルオロアルキル基を導入した新規モノマーを設計し, 合成を進めている. 今後は含フッ素 PAE の合成, 液晶挙動評価, さらに PI の蛍光特性の評価等を実施していく予定である.

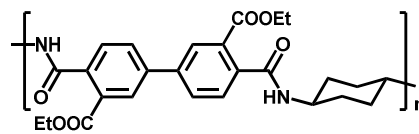


Fig.1 Structure of PAE

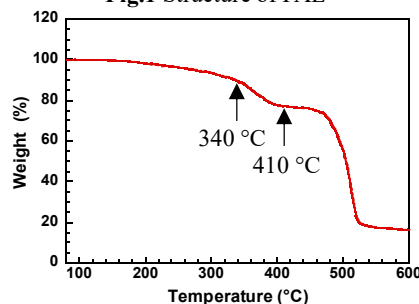


Fig.2 TGA curve of PAE

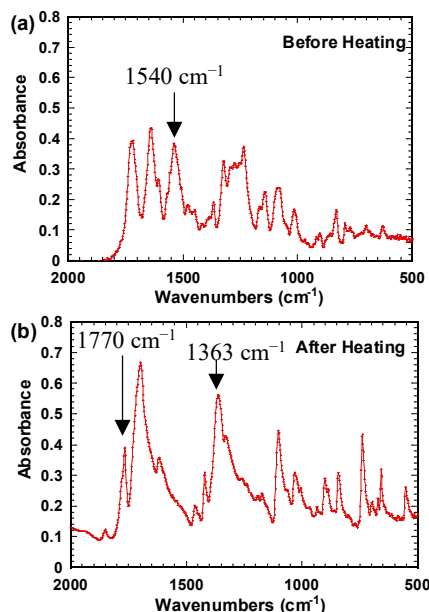


Fig.3 FT-IR spectra for PAE (a) before and (b) after heating

[1] J. Wakita, S. Ando, et al., *J. Phys. Chem. B*, **113**, 15212-15224 (2009). [2] C. Neuber, R. Giesa, H. W. Schmit, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 387-391 (2003). [3] 田中和幸, 石毛亮平, 安藤慎治, 高分子学会予稿集, **65**, 3Pa039 (2016).

Molecular design and characteristic analysis of highly fluorescent polyimide proposing liquid crystalline precursor.

Keita YANASE, Kazuyuki TANAKA, Ryohei ISHIGE, and Shinji ANDO

Tokyo Institute of Technology, Department of Chemical Science and Engineering, Address: 2-12-1 Ookayama, Meguro, Tokyo, Japan.

Tel: 03-5734-2889, Fax: 03-5734-2889, e-mail address: kyanase@polymer.titech.ac.jp