

P-17

スメクチック液晶性を利用した全芳香族ポリイミドの垂直配向制御

(東工大物質応化) ○原 昇平, 柳瀬 圭太, 田中 和幸, 石毛 亮平, 安藤 慎治

【緒言】剛直棒状の構造を有するポリイミド (PI) 膜は、分子鎖の配向状態に強く依存した異方的な物性を示すことから[1], 光波長板や液晶, 配向膜等に適用されている. 一方, PI 分子鎖の垂直配向制御は完全に達成されていないが, 実現すれば膜厚方向に高い熱伝導性や屈折率を有する機能性薄膜が調製可能になる. われわれは PI の前駆体である直線性のポリ

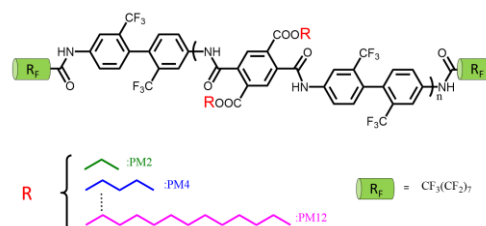


Fig.1 Chemical structures of PAE

アミド酸エステル (PAE) が NMP 溶液中においてスメクチック液晶性を発現することを見出した[2]. 本研究では, このスメクチック相に着目し, 基板または空気界面からこの層がエピタキシャル成長することを活用した PAE の垂直配向法を着想した. PAE の分子鎖末端に表面自由エネルギーの低いフッ化アルキル基を導入し, 加えて基板に撥水处理を施す. また, 成膜法としてプッシュコート法を用いることで撥水性基板上での脱濡れの問題を回避する. 調製した薄膜の分子鎖の配向度を赤外分光法 (pMAIRS 法) により評価し, 垂直配向が誘起される条件および分子鎖配向のアルキル側鎖依存性について議論した.

【実験】分子鎖末端にアミノ基を有する PAE の溶液に, パーフルオロオクタン酸塩化物を加えることで末端修飾 PAE を調製した. 得られた PAE の NMP/THF 混合溶液を撥水基板とポリジメチルシロキサン膜の間にはさみ, 40 °C, 2 h 加熱することで PAE 薄膜を得, さらに 350 °C, 1 h 熱処理することで PI 薄膜を得た. 次いで, 偏光顕微鏡観察と偏光多角入射分光法 (pMAIRS) により, この薄膜の配向挙動と式 (1) で定義される分子鎖の配向秩序度を評価した. $S = (3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1) / 2$ (1). ここで, θ は基板水平面と分子鎖長軸のなす角, $\langle \dots \rangle$ は統計平均値を示す.

【結果と考察】Fig.2 に末端未修飾 PM10 の PAE と PI 薄膜の pMAIRS 測定結果を示す. 分子鎖の配向度は分子鎖軸に平行な遷移モーメントを有する芳香環の C=C 伸縮振動の面内 (IP) と面外 (OP) スペクトルの強度比から算出した. S 値は PAE が -0.089, PI が -0.22 であり, スピンコート膜と比較して面内配向性が顕著に低下したことから, 基板修飾が分子鎖と基板の引力相互作用の低減に有効であることが示された. フッ化アルキル基による末端修飾を行った PAE, PI 薄膜との比較, および配向度のアルキル側鎖長依存性は当日報告する.

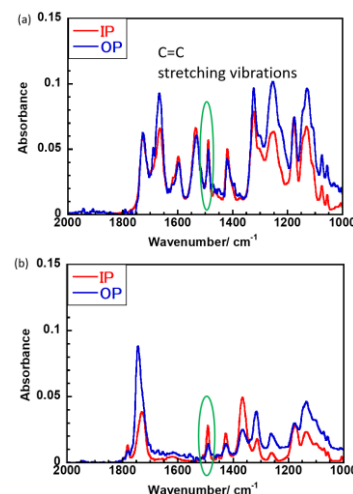


Fig. 2 In-plane and out-of-plane pMAIRS absorbance spectra of (a) PAE, and (b) PI of PM10

【参考文献】 [1] D. Yorifuji, S. Ando, *Macromol. Chem. Phys.*, **211**, 2118-2124 (2010) [2] C. Neuber, R. Giesa, H. W. Schmit, *Macromol. Chem. Phys.*, **203**, 598-604 (2002)

Homeotropic Alignment of Wholly Aromatic Polyimides Using Smectic Liquid Crystal Phase in Precursor Solution

Shohei HARA, Keita YANASE, Kazuyuki TANAKA, Ryohei ISHIGE, and Shinji ANDO, *School of Materials and Chemical, Tokyo Institute of technology, 2-12-1-E4-5 Ookayama, Meguro-ku Tokyo 152-8552, Japan*, TEL: +81-3-5734-2889, E-mail: shara@polymer.titech.ac.jp