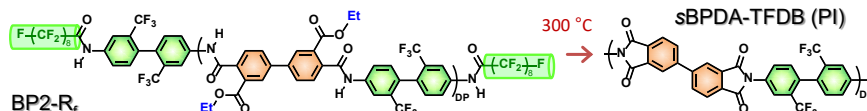


1F09 スメクチック液晶を活用した剛直高分子の垂直配向制御と熱膨張特性 (東工大・物質理工) ○石毛 亮平, 原 昇平, 安藤 慎治

【緒言】高分子薄膜を活用したフレキシブル光・電子デバイスの発達に伴い、フィルム面外方向への高電気伝導や高絶縁性、高い熱拡散率、低圧縮・低膨張率などの機能性向上が求められており、それには分子鎖の垂直配向が原理的に有効である。物性の異方性と耐熱性発現の観点から、ポリイミド(PI)に代表される全芳香族剛直高分子が各種用途に好適だが、一般に剛直高分子は強く面内配向するため、垂直配向制御は極めて困難である。これは剛直高分子が面内配向した場合には、分子鎖と基板との多点の引力相互作用によるエンタルピーの利得と面内の並進運動によるエントロピーの利得が生じる一方、垂直配向した場合は、いずれの利得も喪失して熱力学的に不安定になるためである。これまでに筆者らは、PIの前駆体の一種であり結合異性が制御された高直線性のポリアミド酸エステル(PAE, Fig. 1)が、濃厚溶液において PAE の繰り返し単位が層をなしたりオトロピック・スメクチック(LSm)相を発現することを見出し、これを活用した PI の配列制御法を開拓してきた。[1,2] 本報告では、この LSm 相の層構造が疎水性表面から段階的に積層成長する機構[3]に着目して、薄膜中における分子鎖の垂直配向制御を試み、赤外 pMAIRS 法・微小角入射 X 線散乱法(GI-WAXS)[4]による配向解析に基づいて垂直配向の達成を実証するとともに、顕微分光法により膜厚方向の熱膨張特性を評価した。

Fig. 1 Chemical structure of BP2- R_f PAE precursor and PI obtained after thermal curing of PAE.



【結果と考察】表面からの層成長を促進するペルフルオロアルキル(R_f)基を末端に導入した BP2- R_f および R_f 基を導入しない BP2 を親水基板上に製膜すると、BP2 膜では膜表面から内部にわたり分子鎖が面内配向したのに対し、BP2- R_f 膜では表面付近に垂直配向領域が形成され、その体積分率 ϕ_v は表面からの深さ z とともに減少することを GI-WAXS 測定から確認した (Fig. 2a)。また BP2- R_f 膜は水接触角が 110° を上回る撥水性を示した。すなわち R_f 基が液膜の表面に集積して単分子層を形成し、それを土台として LSm 相の層構造が膜内部へ積層成長したものと考えられる (Fig. 2b)。さらに、溶液をシリコンゴムにより撥水基板上に押し付けることで脱濡れを防ぎながら製膜する「プッシュコート法」[5]を用いて作製した薄膜について、pMAIRS と GI-WAXS 法に基づき配向度 (S_{IR} , S_{GI}) をそれぞれ評価した。成膜時間を最適化することで、 $S_{IR} \approx S_{GI} > 0.7$ に達する高配向 BP2- R_f 薄膜が得られ、この前駆体膜は加熱により配向度を維持しつつ脱水閉環してポリイミドへと変換された。この垂直配向 PI 膜の光学的膜厚 $n \cdot d$ の温度依存性を評価したところ、負の線熱膨張率(CTE)を示し、これは結晶性粉末 PI の WAXS 測定から

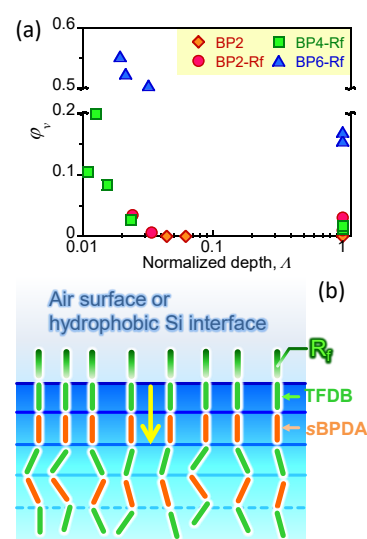


Fig. 2 (a) Volume fraction of homeotropic domain depending on depth, (b) schematic mechanism of formation of homeotropic domain.

評価された分子軸方向の CTE と整合する。さらに温度可変 pMAIRS 測定より、この PI 膜の S_{IR} は昇温によりわずかに減少するものの、室温までの降温により元の値に回復することを確認した。すなわち、LSm 相の層成長によって誘起された PI の垂直配向は、熱力学的に安定な状態であることが実証された。

【参考文献】 [1] Tanaka K, Ando S, Ishige R*, *Macromolecules* **2019**; 52; 5054–5066. [2] Ishige* et al, *Polymer* **2021**; 221; 123616 (1–14). [3] Ocko, B. M., *Phys. Rev. Lett.* **1990**; 64; 2160–2163. [4] Ishige* et al, *Polymer Journal* **2021**; 53; 603–617. [5] Hasegawa et al, *Nat. Commun.* **2012**; 3; 1–8.

Vertically Aligned Rigid Polymer Film Prepared Using Smectic Precursor and Its Thermal Expansion Behavior

Ryohei ISHIGE¹, Shohei HARA¹, Shinji ANDO¹: Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1-E4-5, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552 Japan, Tel: +81-3-5734-3757, Fax: +81-3-5734-3757, E-mail: ishige.raa@m.titech.ac.jp