

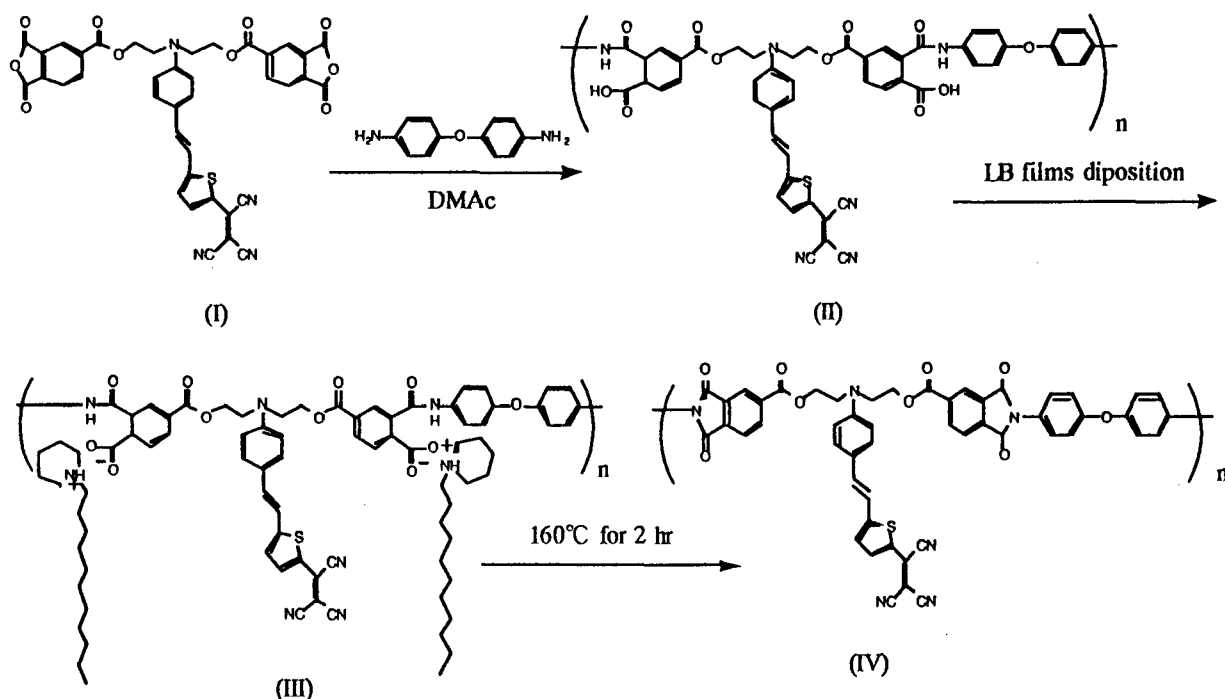
2次非線形光学効果を有するポリアミド酸の合成とその特性評価  
 東工大・工 JUNG CHEOLSOO・寺境光俊・柿本雅明

【はじめに】

トリシアノビニルチオフェン誘導体は2次非線形感受率が高い化合物として報告されている<sup>1)</sup>。本研究ではトリシアノビニルチオフェン誘導体を側鎖に導入したポリアミド酸を合成して、さらにLB膜を作製して、構造および機能性の評価を行ったので報告する。

【実験】

モノマー (I) は相当する非線形光学基を有するジエタノールアミンと無水トリメリト酸クロリドとの反応により合成した。得られた生成物はIR,NMRにより構造を確認した。



前駆体法によるLB膜は1本鎖および2本鎖の長鎖のアルキル基を有するアミンとポリアミド酸(II)とからアルキルアミン塩とし作製した。ポリイミドLB膜はポリアミド酸アルキルアミン塩LB膜を減圧下、160°Cで2時間加熱処理することにより得られた。透過赤外吸収スペクトルはフッ化カルシウム板に30層のLB膜を作製したものを測定に用いた。

【結果および考察】

イミド化前後におけるLB膜の分子構造の変化を透過赤外吸収スペクトルによって調べた結果(Fig.1)、イミド化後アルキルアミンのメチル基とメチレン基、アミドのカルボニル基由来の吸収は消失し、新たにイミドのカルボニル基由来の吸収が観察された。

得られたポリアミド酸とポリイミドの熱的特性をTGAで調べた結果(Fig.2)、ポ

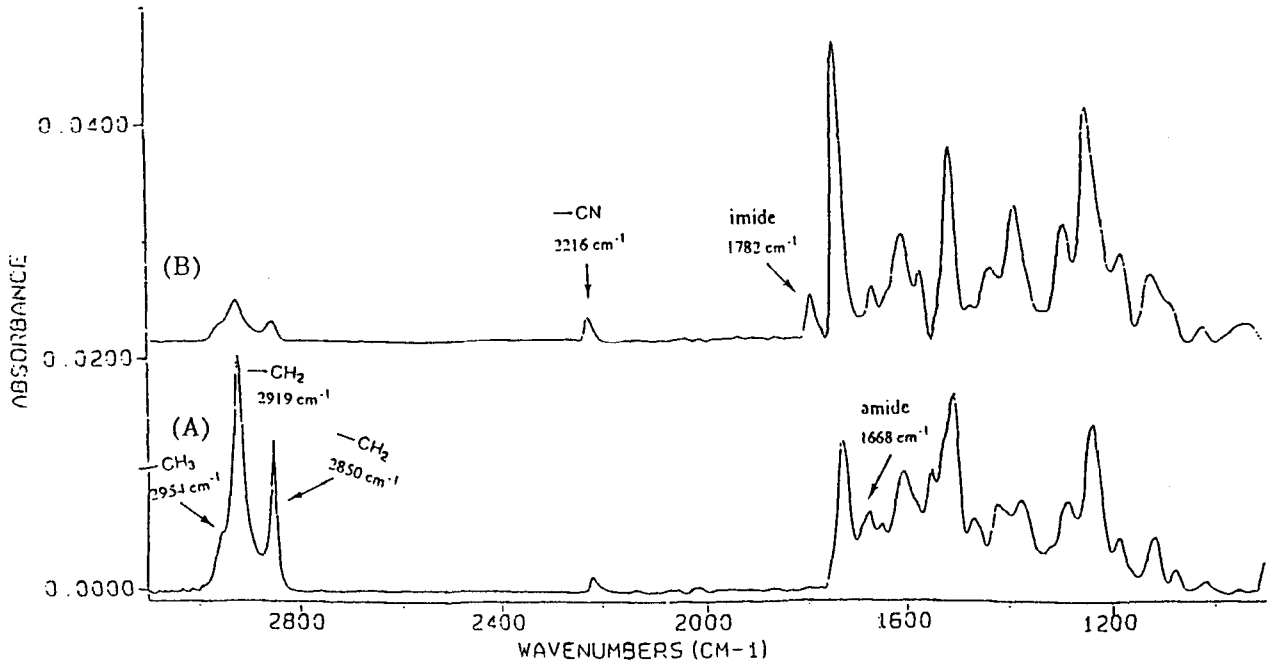


Fig.1 FTIR transmission spectra of LB films of polyamic acid(A) and polyimide(B) : 30 layer-LB films on CaF<sub>2</sub> plate

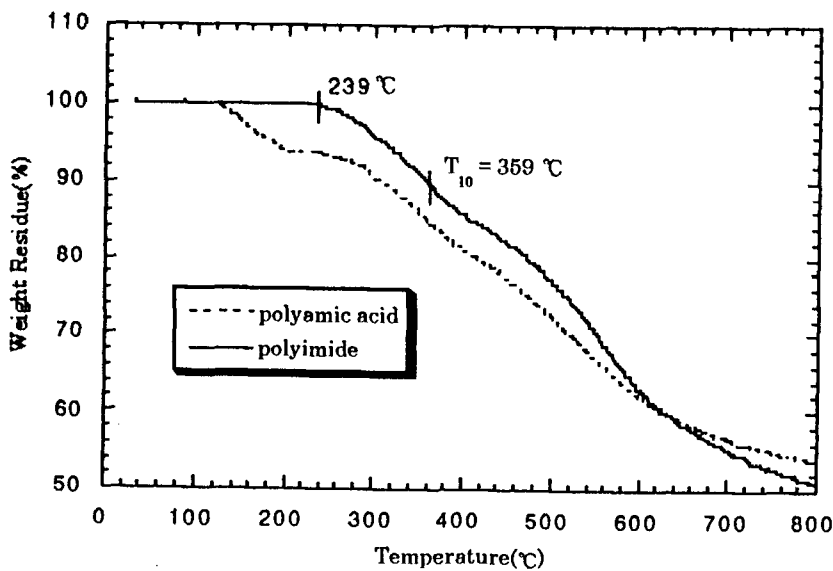


Fig.2 TGA traces of polyamic acid and polyimide

る分子固有面積が多少増加した(Fig.3)。ポリアミド酸アルキルアミン塩LB膜のイミド化前後の吸収スペクトルの変化を調べた結果、イミド化前後で発色団の極大吸収強度の減少が観察された(Fig.4)。また、1本鎖および2本鎖のアルキルアミン塩を導入したポリアミド酸の吸収スペクトルの比較でも2本鎖の導入したポリアミド酸のほうで発色団の極大吸収強度の減少が観察された (Fig.5)。

リアミド酸の場合、100℃から脱水による重量減少が始まり、ポリイミドは239℃で分解を開始し、10%重量減少温度は359℃であった。

ポリアミド酸アルキルアミン塩(III)のπ-A曲線を測定した結果、アルキル鎖の数が多いほど単分子膜形成において占め

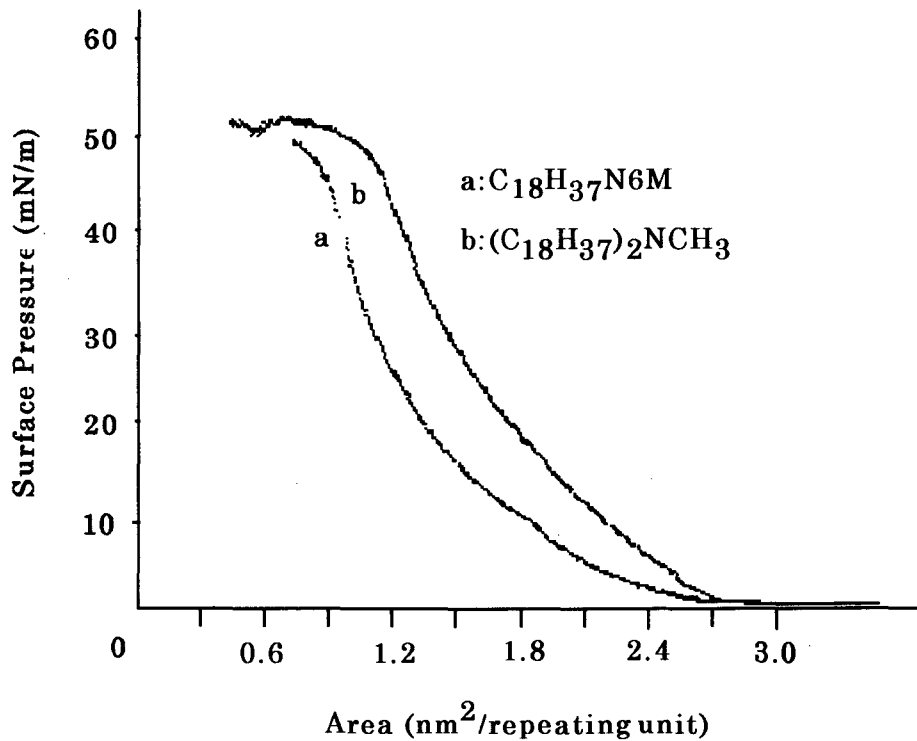


Fig.3  $\pi$ -A Curves of polyamic acid salt formed by mixing polyamic acid(II) and various alkyl amine [a-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>N<sub>6</sub>M、b-(C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>3</sub>]

電子吸収スペクトルの強度の変化は発色団の分子配向性の変化を示しており、吸収バンドの強度の減少は分子軸が基板に対して垂直方向へ配向変化を起こした結果だと思われる。

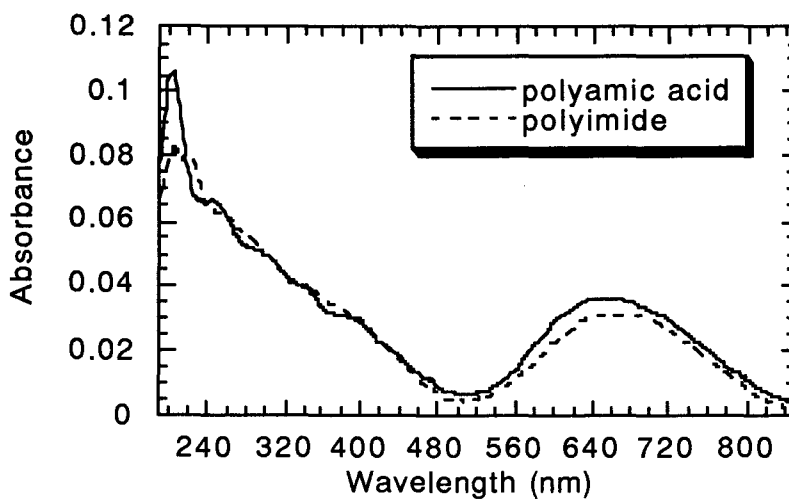


Fig.4 Change of UV/vis Spectra of the LB Films Before and After Heat Treatment

光学的な分子構造解析の手法として、スライドガラス上の片面に1本鎖および2本鎖のアルキルアミン塩を導入したポリアミド酸のLB膜1層を作製してSHG測定を行った。同様にイミド化後の発色団の配向変化についてもSHG測定を行った結

果、イミドになった後も強いSHGが観測された(Table)。これは発色団の配向性を支える役割をなしていたアルキルアミンが存在しなくても、発色団の配向性は残るものと思われる。また、1本鎖のポリアミド酸より2本鎖のポリアミド酸のほうがかなり増加されたSHG強度を示された。これは吸収スペクトルと同様に2本鎖のほうで発色団が基板に対してもっと垂直に立てられていることを示されていると思われる。

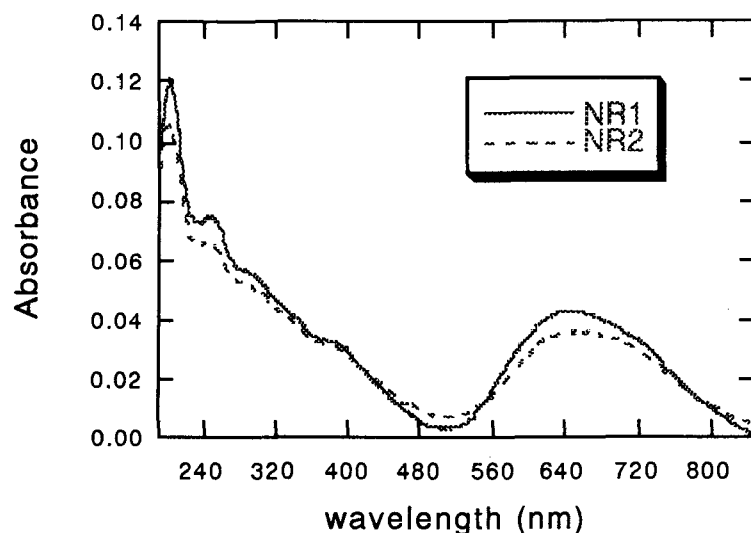


Fig.5 Change of UV/vis Spectra of the Polyamic acid LB Films Possessing Different Alkyl Chains

Table. Change of SHG intensity belong with alkyl chains

polarizer direction	$I^{P \rightarrow P} / I_0$		$I^{S \rightarrow P} / I_0$	
	NR	NR2	NR	NR2
polyamic acid	1.984	11.796	0.537	4.061
polyimide	0.767	8.891	0.233	3.777

1) V. Pushkara Rao, Alex K- Y. Jen, K. Y. Wong and J. Drost, *J. CHEM. SOC. CHEM. COMMUN.*, 1993, 1118-1120

Synthesis and processing of polyimide LB films possessing a heteroaromatic chromophore as a pendent group and analysis of optical properties, Cheolsoo JUNG, Mitsutoshi JIKEI, and Masa-aki KAKIMOTO (Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology, Meguro-ku, Tokyo, 152) TEL 03-5734-2429 FAX 03-5734-2875