

全芳香族ポリアミド酸エステルのリオトロピック液晶挙動と放射光 X 線回折法に基づく溶媒蒸発・熱イミド化過程における配向解析

東工大物質理工 ○田中 和幸・石毛 亮平・安藤 慎治

【要 旨】

ポリイミド(PI)の前駆体の一種であるポリアミド酸エステル(PAE)に脱離基として長鎖アルキル、側鎖としてトリフルオロメチル基を導入することにより、濃厚溶液において室温で安定なリオトロピック・スメクチック液晶相を形成することを見出した。このリオトロピック液晶溶液に室温でせん断流動を印加することで、分子鎖が流動方向に高度に配向した配向液晶膜が得られた。この膜を 2 種の異なる条件：(1) 水への浸漬により急速に固化した後、350 °C まで昇温、(2) 溶液状態からプリベイクを経て 350 °C まで昇温、により熱イミド化したところ、いずれの場合にも一軸配向秩序度が 0.9 に達する極めて高配向のポリイミド膜が得られた。さらに、配向液晶膜の昇温過程において、放射光広角 X 線回折 (SR-WAXD) 法およびフーリエ変換偏光赤外吸収スペクトル (偏光 FT-IR) 法を用いて時分割 (温度可変) 分子鎖配向解析を実施した結果、イミド化反応に伴って PI セグメント配向が自発的に増幅する現象を見出した。すなわち、大きな持続長と軸比を有する PI セグメントが生成すると同時に PAE が形成する液晶場 (ダイレクタ) に沿って PI セグメントが自発的に配向することで、高配向の PI 膜が形成されたと結論付けた。

【緒 言】

全芳香族ポリイミド (PI) は代表的なスーパー・エンブラであり [1-2], 中でも分子鎖が一軸配向した PI 薄膜は液晶配向膜、位相差板、偏光子等への応用が可能であり、さらには無配向試料では計測困難な物性値の異方性を精密に評価するための標準試料となり得る。我々は先行研究 [3] から着想を得て、PI 前駆体の一種であるポリアミド酸エステル (PAE) に長鎖アルキル側鎖を導入することで、極性溶媒 (NMP) 中において広い温度域でリオトロピック液晶相を形成すること、さらにこの液晶溶液にせん断流動を印加することで、流動方向に分子鎖長軸が高度に配向した一軸配向 PAE 液晶膜を調製できることを見出した。本研究では、偏光顕微鏡観察に基づいた溶液の相転移挙動評価、放射光広角 X 線回折法 (SR-WAXD) による一軸配向 PAE 溶液の溶媒蒸発・熱イミド化過程における配向解析に基づき、前駆体 PAE と生成する PI セグメントの分子鎖形態と液晶配向場の相互作用の観点から、高配向ポリイミド配向膜の生成機構を検討した。

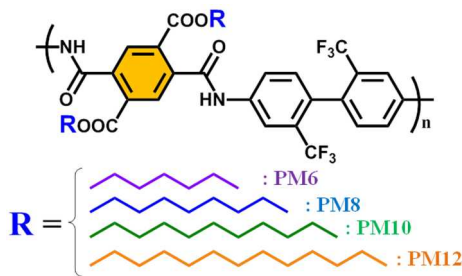


Fig. 1 Chemical structures of PAEs.

【実 験】

Watanabe ら [4] が報告した手順に従い、ピロメリット酸に長鎖アルキル鎖がエステル結合を介して導入されたハーフエステル体の酸二塩化物を合成し、これとトリフルオロメチル基を側鎖に有するベンジジンを組み合わせ、低温溶液重合法により目的とする PAE (PM n , n はアルキル側鎖の炭素数) を重合した。透過偏光顕微鏡観察にはオリンパス社製 BX-51 を使用した。放射光 X 線源を利用した時分割・温度可変広角 X 線回折測定 (SR-WAXD) は、高エネルギー加速器研究機構のフotonファクトリー (PF, つくば市) の BL-6A ならびに BL-10C で実施した。各々のビームラインで使用した X 線の波長 λ は、1.5 Å, 0.89 Å である。フーリエ変換偏光赤外分光測定は日本分光社製の JASCO FT/IR-4000 を使用し、入射赤外光を偏光子により直線偏光に変換し、偏光させた赤外光の電場ベクトルがせん断流動印加方向と平行および垂直な条件下においてそれぞれ測定した。測定条件は分解能 4 cm⁻¹, 積算 16 回、波数域 4000~1000 cm⁻¹ とした。

【結果と考察】

偏光顕微鏡観察に基づいて作成した、PAEのNMP溶液の相図（横軸が濃度、縦軸が温度）をFig. 2に示す。相図は等方相 (Iso), 液晶相・等方相の共存相 (Iso + LC), 液晶相 (LC), ゲル相 (Gel) の4相からなる。アルキル側鎖長の増大にともない、ゲル-液晶相転移の境界温度に相当する緑線が右下方方向に移動した。これは長鎖アルキル基が分子間相互作用を低減することで、分子鎖凝集が抑制された結果と考えられる。また、アルキル側鎖長の

増大に伴って共存相-液晶相転移の境界温度に相当する青線は高濃度側に移動した。この臨界濃度（液晶相が出現し始める濃度）の増大は、アルキル側鎖長の増大に伴いPAE分子鎖の軸比 (= 持続長/分子短軸長) が低下した結果と考えられる。さらに、炭素数が10以上の長鎖アルキル側鎖を導入したPAEの溶液は、室温を含む幅広い温度域で液晶相を発現するため配向処理が容易であることを見出した。液晶溶液にせん断変形を印加して得た配向液晶膜に対し、(1) 水への浸漬により急速に固化した配向膜を350℃まで昇温、(2) 室温の溶液状態から70℃の溶媒蒸発過程を経て350℃まで昇温、の2つの異なる熱処理過程について分子鎖配向挙動を比較・考察した。

(1)の熱処理工程において、固体膜の面垂直方向からX線を照射した際のSR-WAXD像をFig. 3(a-d)に示す($\lambda = 0.89 \text{ \AA}$)。せん断流動印加方向は、上下方向(子午線方向)とした。小角域には鋭い回折が子午線上に、広角域には散漫な散乱が赤道線上に集中して観測された。子午線上の回折のd-spacingが繰り返し単位長に対応することから、せん断流動方向に分子鎖が配向し、繰り返し単位が層構造をなすサーモトロピック・スメクチック液晶様の構造を形成したと考えられる。また散漫な散乱のd-spacingは層内で液体的に充填する分子鎖間距離に対応する。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相関に対応するため、この散乱の方位角強度分布から式(1-3)に従い、分子鎖の一軸配向秩序度 $S = (3 \langle \cos^2 \varphi \rangle - 1)/2$ (1) を評価した。

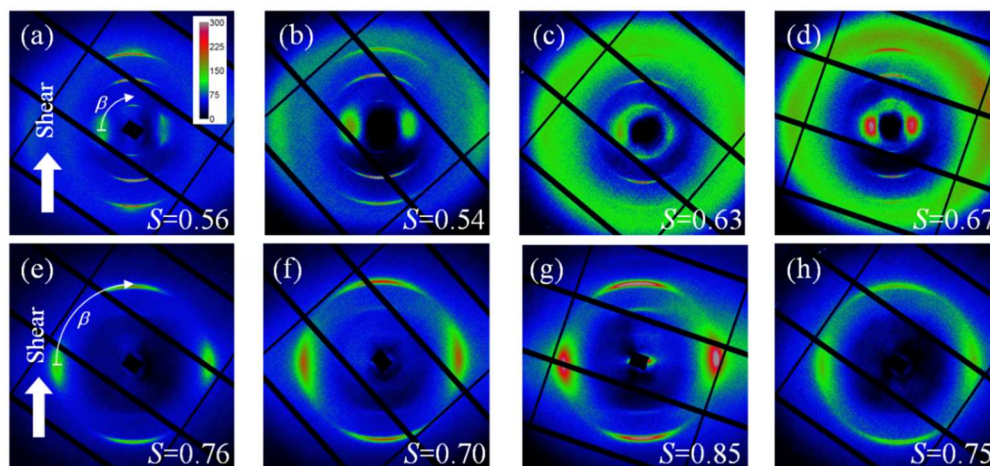


Fig. 3 SR-WAXD patterns of (a) PM6, (b) PM8, (c) PM10, (d) PM12 in PAE states, (e) PM6, (f) PM8, (g) PM10, (h) PM12 in PI states

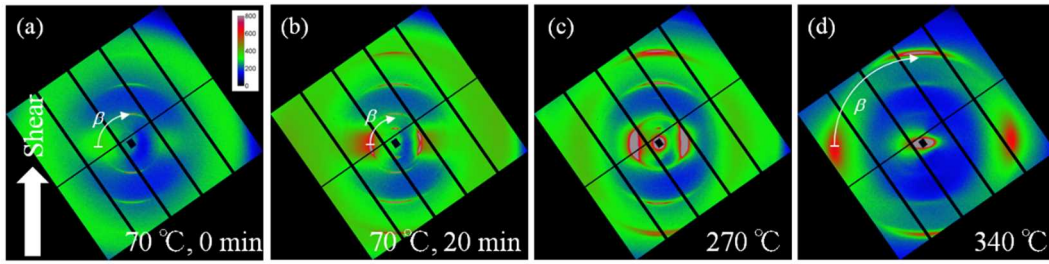


Fig. 4 SR-WAXD patterns of PM10 at (a) 70 °C for 0 min, (b) 70 °C for 20 min, (c) 270 °C, (d) 340 °C.

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

$$\cos \varphi = \cos \beta \cos \theta \quad (3)$$

ここで、 φ は平均配向方向（せん断流動方向）と各分子の長軸のなす角、 $\langle \dots \rangle$ は統計平均値、 β は回折像上での方位角、 2θ は散乱角を示す。すべての PAE 固体膜の S 値は 0.54~0.67 と比較的大きな値を示した。さらに、PAE 固体膜の端を固定しない（膜に応力が作用しない）状態で 350 °C 1 h 熱処理することでイミド化した試料の SR-WAXD 像を **Fig. 3 (e-h)** に示す。PI 膜の S 値は 0.70~0.85 と PAE 膜と比べ大きな値を示した。加熱処理中において膜に引張応力は作用しないことから、熱処理中に生成する PI セグメントが自発的に配向したと考えられる。

(2) の熱処理過程の検討には、室温で液晶相を発現する PM10 の液晶溶液を使用した。PM10 の溶液をカプトン® 20EN フィルム(東レ・デュポン製)上でせん断流動を印加することにより配向させた液晶膜を調製し、加熱処理 (70 °C 20 min の乾燥処理後、10 °C/min にて 340 °C まで昇温) 過程における SR-WAXD 測定を実施した (**Fig. 4**)。製膜直後の液晶状態の溶液はサーモトロピック液晶が形成するスメクチック相に酷似した散乱像を、溶媒乾燥処理後は結晶相および固化したスメクチック液晶相が混在した散乱像を示し、340 °C で PI の回折像へと完全に变化した。同一の熱処理工程において、温度可変偏光 FT-IR 法により、 S 値とイミド化率(χ)を評価した (基板には Si ウエハを使用)。各温度における偏光 FT-IR スペクトルを **Fig. 5** に示す ((a)は配向軸方向と垂直方向に振動する赤外偏光, (b)は配向軸方向に振動する赤外偏光を入射した場合のスペクトル)。1490, 1360 cm^{-1} に吸収ピークが観測され、それぞれジアミン部芳香環の C=C、イミド環の C-N 伸縮振動に帰属される。C-N 伸縮振動の吸収強度から、 $\chi \propto A_{\text{CN},\parallel} + A_{\text{CN},\perp}$ (4) に従い、400 °C の熱処理試料を基準として χ を評価した。ここで、 $A_{\text{CN},\perp}$ 、 $A_{\text{CN},\parallel}$ はそれぞれ **Fig. 5 (a)**, (**b**)の CN 伸縮振動吸収の面積強度である。本系では C=C、C-N 伸縮振動の

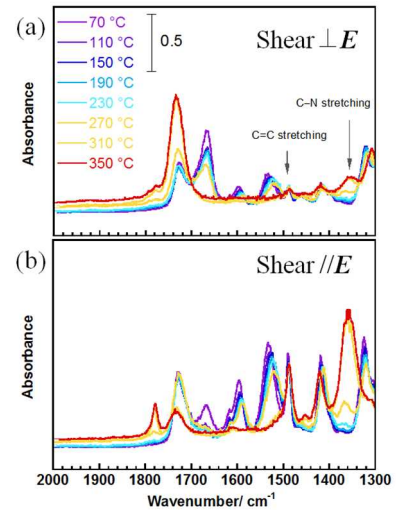


Fig. 5 VT-polarized FT-IR spectra with electric vector of infrared (a) perpendicular, (b) parallel to the shear direction.

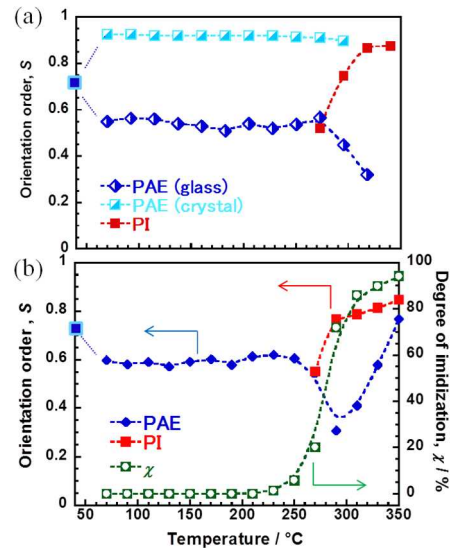


Fig. 6 temperature dependence of S and χ evaluated by (a) SR-WAXD, (b) FT-IR method.

遷移双極子モーメントは分子軸に平行であるため、これらのバンドの吸収強度から式(5-7)に従って S 値を評価した。

$$S_{CC \text{ or } CN} = \frac{D-1}{D+2}, \quad D = \frac{A_{CC \text{ or } CN, \parallel}}{A_{CC \text{ or } CN, \perp}} \quad (5)$$

$$S_{CC}(T) = (1 - \chi(T))S_{PAE}(T) + \chi(T)S_{PI}(T) \quad (6)$$

$$S_{CN}(T) = S_{PI}(T) \quad (7)$$

ここで、 S_{PAE} 、 S_{PI} はそれぞれ PAE、PI セグメントの S 値を表す。Fig. 6 に S および χ 値の温度変化を示す。SR-WAXD と FT-IR から各々評価した S 値の挙動は良く一致している。さらに、異なる熱処理工程 (1) および (2) で得られた各 PI 膜の S 値も良く一致し、前駆体の配向度に依らず高配向の PI 膜が調製可能なことを見出した。また、(2) の工程に着目すると、SR-WAXD から評価した乾燥処理後の結晶相中の PAE 鎖の S 値は 0.9 程度、固化した液晶相中の PAE 鎖の S 値は 0.55 程度、偏光 FT-IR から評価した平均の S 値 (S_{av}) は 0.6 程度であった。これら PAE 鎖の S 値はイミド化にともなって低下した一方、生成した PI セグメントの S 値は上昇した。以上の結果より、熱処理過程において PAE が形成する液晶配向場 (ダイレクタ) に沿って持続長の大きな PI セグメントが生成・配向することで、高配向の PI 膜が形成すると考えた。すなわち、液晶性 PAE 相のダイレクタ方位によって生成する PI セグメントの配向が規定され、PI の大きな持続長によりその配向度が自発的に増幅されるために、イミド化前の PAE の配向度には強く依存せずに高配向の PI 膜が形成される。実測では PI セグメントの配向過程において PAE セグメントの配向度の減少が認められたが、これは同一分子鎖中の PI と PAE セグメントの長軸方向が一致しないため、PI セグメントのダイレクタ方位への配向増幅に伴って PAE セグメントの長軸がダイレクタ方向から逸脱することに起因すると考えられる。

【まとめ】

ポリイミド前駆体の一種である PAE に長鎖アルキル基とトリフルオロメチル基を導入することでリオトロピック液晶性を付与することが可能となり、この液晶溶液にせん断流動を印加することで PAE 配向膜を調製することに成功した。この PAE 配向膜を熱イミド化すると、PAE 鎖に比べて構造が剛直で持続長の大きな PI セグメントが前駆体の形成する液晶場中に生成し、その配向度が自発的に増幅することで高配向 PI 膜を得ることができる。得られた PI 膜は透明かつ極めて高い配向度 ($S \sim 0.9$) を有することから、薄型光波長板等の光学材料への応用が期待される。

【謝辞】 SR-WAXD 測定は PF ビームライン BL-6A, BL-10C (PF, 高エネルギー加速器研究機構, 茨城県つくば市) で実施した (課題番号 2016G544, 2015G587)。またカプトン® 20EN を提供していただいた東レ・デュポン株式会社に御礼申し上げます。

【参考文献】

- [1] T. Okada and S. Ando, *Polymer*, **86**, 83-90 (2016).
- [2] Yu Shoji, R. Ishige, T. Higashihara, J. Morikawa, T. Hashimoto, A. Takahara, J. Watanabe and M. Ueda, *Macromolecules*, **46**, 747-755 (2013).
- [3] C. Neuber, R. Giesa and H. W. Schmit, *Macromol. Chem. Phys.*, **203**, 598-604 (2002).
- [4] J. Watanabe et al., *Polymer J.*, **24**, 1119-1127 (1992).

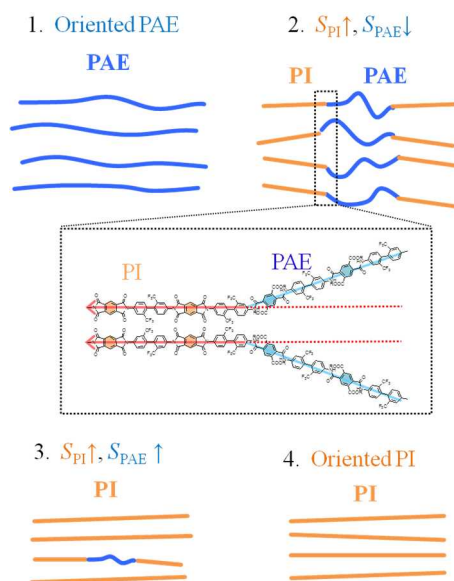


Fig. 7 Schematic representation of the orientation of PM10 during thermal imidization