

リオトロピック液晶性を示す全芳香族ポリアミド酸エステルを経由する

全芳香族ポリイミドの配向制御

東工大院物質理工 ○田中 和幸・石毛 亮平・安藤 慎治

[緒言] 全芳香族ポリイミド (PI) は 400 °C 以上の耐熱性, 優れた機械特性, 耐薬品性を有する代表的なスーパー・エンブレである[1]. 高分子材料は分子鎖配向を制御することで機械強度, 熱拡散率等の物性を向上できる[2]. 特に高配向の PI は液晶配向膜に適用可能である. 高分子鎖の配向を制御する手法として, 本研究では液晶配向場に注目した. 直線性の高いポリアミド酸エステル (PAE) は PI 前駆体の一種であり, 高温の NMP 溶液中でリオトロピック液晶相を発現し, 剪断により容易に配向する[3]. 本研究では, 新規に設計・合成した直線性が高く低温でリオトロピック液晶相を発現する液晶性 PAE について, 広角 X 線回折法 (WAXD) および偏光赤外吸収法 (偏光 FT-IR) によりイミド化前後での膜の配向度を多角的かつ定量的に評価し, さらに化学構造と配向制御能の相関を議論する.

[実験] 合成した PAE の化学構造を Fig. 1 に示す. 50 wt% NMP 溶液に 70-100 °C で剪断変形を印加し配向膜を得た. その後, 未乾燥の膜を水に浸漬し固体膜を剥離し, 室温で真空乾燥した. 得られた PAE 膜を 350 °C で 1.5 時間加熱することで PI 膜を調製した. 膜の配向度は WAXD (Bruker D8 DISCOVER) および偏光 FT-IR (JASCO FT/IR-4200) を用い一軸の配向秩序度 S として評価した. S は式 (1) で定義される.

$$S = (3 \langle \cos^2 \varphi \rangle - 1) / 2 \quad (1)$$

ここで φ は剪断流動方向と分子長軸のなす角, $\langle \dots \rangle$ は統計平均値を示す.

[結果・考察] 調製した膜の面垂直方向から X 線を照射した際の WAXD 回折像を Fig. 2 に示す. 剪断流動方向に鋭い回折 (4 nm^{-1}), 剪断流動方向と垂直方向に散漫な散乱 (5.7 nm^{-1}) が観測された. 4 nm^{-1} 付近の回折の d-spacing は約 $16 \text{ \AA}$ であり, 繰り返し単位の長さ (約 $18 \text{ \AA}$) に対応していることから, 001 回折と考えられる. 散漫な散乱は分子鎖が ab 軸面内方向では液体的に充填していることを示唆す

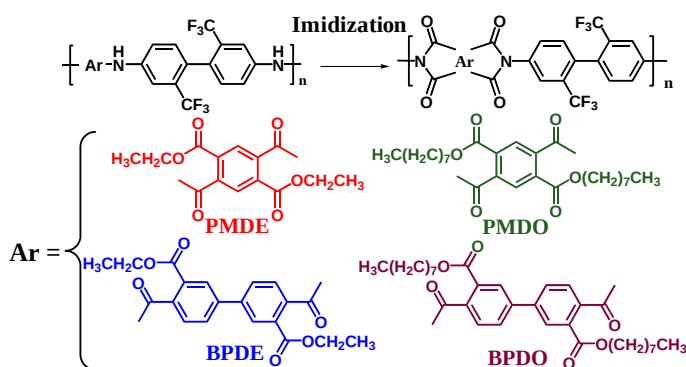


Fig.1 Chemical structure of PAE precursors and PIs

Use of Liquid crystalline behavior of lyotropic fully-aromatic-poly(amic ester) precursor for controlling the orientation of rigid aromatic polyimide. Kazuyuki TANAKA, Ryohei ISHIGE, and Shinji ANDO, (Department Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan) Tel: +81-3-5734-2137, Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: ktanaka@polymer.titech.ac.jp

Key Word : poly(amic ester)/ fully aromatic polyimide/ lyotropic liquid crystal/ control of orientation/ WAXD

Abstract: Control of orientation of polyimides (PI) makes it possible to enhance the physical properties. One of precursors for PI, poly(amic ethyle ester)s (PAE), exhibits liquid crystalline property in NMP solution at high temperature, and it can be uniformly oriented by shear deformation. The uniaxial orientational order parameter S of newly designed PAE precursors and resultant PIs were evaluated from two-dimensional wide-angle X-ray diffraction and polarized Fourier transform infrared spectroscopy. The orientation of the PAE having ethyl-ester side groups (PMDE, BPDE) were spontaneously increased, but that having octyl-ester side groups (PMDO) was decreased during imidization. TGA measurements suggest that PMDE and BPDE have lower imidization-temperature than that of PMDO. Therefore, the orientation of PMDE, BPDE were fixed by imidization before orientational relaxation. Consequently, highly oriented PAE and PI films with S values larger than 0.5 were successfully prepared from the lyotropic liquid crystalline solutions.

る。従って配向膜は剪断流動方向に分子長軸が配向し、繰り返し単位がスメクチック相様の層構造を有することが示唆される。分子鎖の配向度を定量的に評価するため、分子鎖の液体的な充填に起因する散漫な散乱の方位角プロファイルを取得し、式(1)-(3)に従って S を評価した。

$$\langle \cos^2 \varphi \rangle = \int_0^\pi I(\beta) \cos^2 \varphi \sin \varphi d\varphi / \int_0^\pi I(\beta) \sin \varphi d\varphi \quad (2)$$

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

ここで、 β は回折図形上での方位角、 2θ は散乱角を示す。

偏光赤外吸収法によっても S を評価した。Fig. 3 に偏光赤外吸収スペクトルを示す。直線偏光した赤外光の電場方向と剪断流動方向が平行 ($A_{\parallel}$) と垂直 ($A_{\perp}$) の場合で明確な吸光度差が認められ、膜が一軸配向性を有することが示された。分子鎖長軸方向と同じ方向に遷移モーメントを有する 1490 cm^{-1} の芳香環の C=C 伸縮振動の吸光帯を用い、式(4)に従って配向度を評価した。遷移モーメントの方向が分子鎖長軸方向と一致することは密度汎関数法 (DFT) 計算により確認した。

$$S = (D - 1)/(D + 2), D = A_{\parallel}/A_{\perp} \quad (4)$$

Fig. 4 に各試料の S 値を示す。WAXD と FT-IR から評価した S 値はそれぞれ同程度の値を示し、評価法の妥当性が実証された。BPDO は熱イミド化の前後においても等方配向性を示したが、これは BPDO (PAE) の 50 wt% NMP 溶液に液晶相と等方相が共存し、配向緩和が起きたためと考えられる。つまり、イミド化前の配向緩和により PI 膜も無配向であったと推察される。一方、BPDO 以外の試料は PI 薄膜も配向性を示した。イミド化に伴って PMDE, BPDE の配向度が向上したのに対し、PMDO の配向度は低下した。この結果はガラス転移温度 (T_g) とイミド化温度が関係しており、両者を比較すると PMDE, BPDE がより低温 ($\sim 200^\circ\text{C}$) でイミド化している。また、側鎖長の短い PMDE, BPDE は分子運動性が活発なため、 T_g が低下すると予想される。PMDO は T_g がイミド化温度よりも低く、イミド化完了前に配向が緩和するために配向度が低下し、一方、PMDE, BPDE は配向緩和が起こる前にイミド化が進行するために配向が固定化されたと考えられる。さらに試料を固定してイミド化したため、反応時の収縮応力が配向度の増加に寄与したと推察される。本検討により、PI 前駆体である PAE に液晶性を付与することで、高い配向制御能を有する高配向 PI 膜が調製可能であることを明らかにした。

[1] T. Okada and S. Ando, *Polymer*, **86**, 83-90 (2016) [2] Y. 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, *Advanced Functional Materials*, **13**, 387-391 (2003)

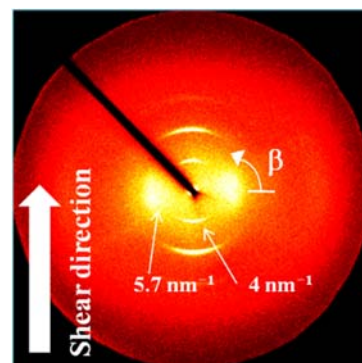


Fig. 2 WAXD pattern of oriented film of PMDO (PAE)

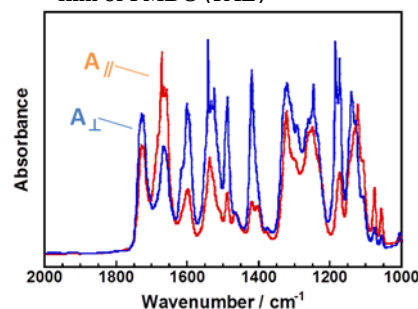


Fig. 3 Polarized FT-IR spectra for PMDO (PAE)

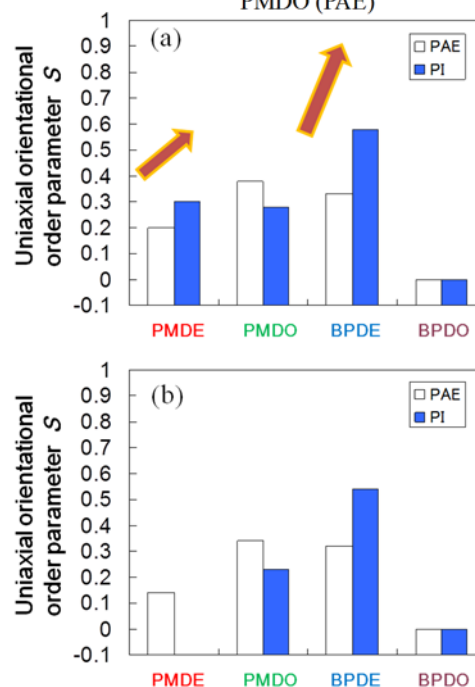


Fig. 4 Uniaxial orientational order parameters, S , for PAEs and PIs evaluated from (a) WAXD and (b) polarized FT-IR (no data for PMDE (PI))