

リオトロピック液晶性を示す全芳香族ポリイミド前駆体の液晶挙動と 高配向全芳香族ポリイミド膜の調製

(東工大・物質応化) ○田中 和幸・石毛 亮平・安藤 慎治

【緒言】液晶配向膜に代表されるように、ポリイミド (PI) 分子鎖の精密配向制御は機能化と深く関連する[1-2]. パラ位で結合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, その NMP 溶液は高温でリオトロピック液晶相を発現し, 剪断力を印加することで容易に剪断方向に一軸配向する[3]. そこで, 直線性が高く低温でのリオトロピック液晶相発現が期待される液晶性 PAE を新規に設計・合成し, 広角 X 線回折法により熱イミド化前後での分子鎖の配向度を定量的に評価した.

【実験】PAE の構造式を Fig. 1 に示す. 50 wt% NMP 溶液に 70–100 °C で剪断力を印加し配向膜を得た. その後, 未乾燥の膜を水に浸漬して固体膜を剥離し, 室温で真空乾燥した. PAE 膜を 350 °C で 1.5 時間熱イミド化することで PI 膜を調製した. PI 鎖の配向度は式 (1) で定義される一軸の配向秩序度 S を用いて評価した.

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

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

【結果と考察】50 wt% の NMP 溶液中で **PMDE**, **PMDO**, **BPDE** は液晶相, **BPDO** は液晶相と等方相が共存した相を発現したことから, この濃度で剪断力を印加することで, 高配向膜の調製が可能と判断した. 熱イミド化前後での S の変化を Fig. 2 に示す. **BPDO** 以外の試料は PI 薄膜も顕著な配向性を示した. **PMDE**, **BPDE** は熱イミド化に伴って自発的に配向し, 特に **BPDE** は優れた配向制御能を示した. これはビフェニル基の導入により液晶状態における粘度が低下し, 流動による配向がより容易になったためと考えられる. **BPDO** はイミド化前後において配向性を示さなかった. **BPDO** の 50 wt% NMP 溶液には液晶相と等方相が共存することから, 熱イミド化前に配向緩和したと考えられる. 本検討により, PI 前駆体である PAE にリオトロピック液晶性を付与することで, 高い配向制御能が得られ, 高配向 PI 膜が調製可能であることを明らかにした.

[1] Y. Terui, S. Matsuura and S. Ando, *J. Polym. Sci. Part B*, **43**, 2109-2120 (2005) [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, *Adv. Func. Mater.*, **13**, 387-391 (2003)

Liquid crystalline behavior of lyotropic fully-aromatic-poly(amic ester) precursor and control orientation of 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

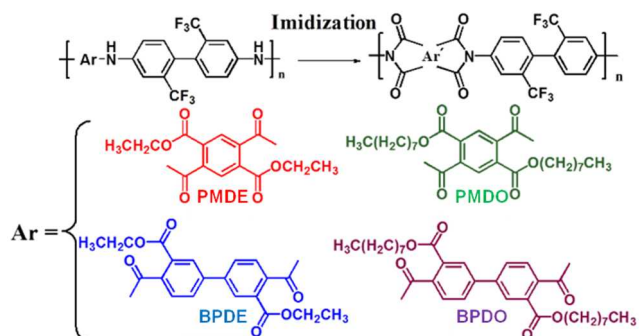


Fig.1 Structures of PAE precursors and PIs

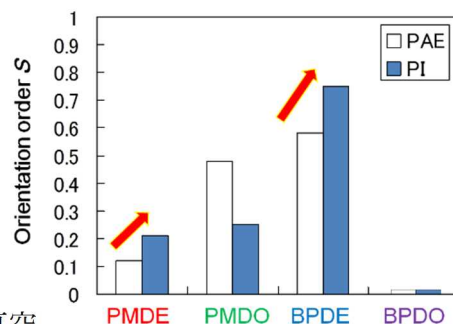


Fig.2 Orientation order S of PAEs and resultant PIs films