

温度可変 pMAIRS・放射光 X 線回折法に基づくポリアミド酸エステル膜の熱イミド化過程における三次元配向評価

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・エンブレであり [1-2], 特に分子鎖配向を制御した PI は液晶配向膜に適用可能である. 我々は先行研究を参考にし [3], PI 前駆体の一種であるポリアミド酸長鎖アルキルエステル (PAE) に直線性の高い構造を導入することで, 広い温度域において NMP 溶液中でリオトロピック液晶性が発現し, さらに液晶状態でせん断流動を印加することで一軸配向 PAE 膜が調製可能であることを見出した. さらに本研究では, 放射光 X 線回折法に基づき一軸配向 PAE 膜の熱イミド化過程における三次元配向解析と, 比較としてスピコート法により製膜した面内配向性の PAE 膜に対する温度可変偏光赤外多角入射分光法 (pMAIRS 法) を実施し, 分子鎖配向と化学構造の相関について議論する.

[実験] 合成した PAE の化学構造を Fig. 1 に示す. 50 – 70 wt% NMP 溶液に 25 – 60 °C で剪断変形を印加し一軸配向膜を得た. 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. 配向膜の X 線回折像は高エネルギー加速器研究機構, Photon factory (BL-10C) にて実施した. 昇温速度 10 °C/min とし, 40 °C から 340 °C までの昇温過程において露光時間 10 秒で回折像を得た. 面内配向膜 (スピコート膜) は両面研磨した Si 基板上に PAE 溶液を塗布し, 70 °C 乾燥することで調製した. pMAIRS スペクトル測定には, 真空試料室を有する赤外分光装置 (JASCO FT-IR 6100) に偏光子と MARIS 測定用ユニット AM-4000 を組み合わせ, 赤外線の入射角を 7° 間隔, 9° – 44° の範囲で変化させて得たシングルビームスペクトルに MAIRS 演算を施すことで, 面内 (In-plane, IP) および面外 (Out-of-plane, OP) のスペクトルを得た. 測定条件は分解能 4 cm⁻¹, 積算 64 × 4 回, 波数域: 4000 – 1000 cm⁻¹ とした. さらに Si 基板上の試料をマイクロセラミックヒーター (MS-3, 坂口電熱) で加熱し, イミド化過程におけるスペクトルを得た. 分子鎖の配向度は一軸の配向秩序度 S を評価した. 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 は一軸配向試料の場合剪断流動方向, 面内配向膜の場合基板面に対して垂直方向と分子長軸のなす角であり, $\langle \dots \rangle$ は統計平均値を示す. 熱重量分析法は Shimadzu TGA-50 を用いて窒素気流下, 昇温速度 10 °C/min で測定した. イミド化時に繰り返し単位当たり 2 分子のアルコールが脱離することを考慮し, 計測された重量減少とイミド化が完全に進行したと考えられる 400 °C における重量を基準として用いて, イミド化率 χ を式 (2) により評価した.

$$\chi = (m_T - m_{r.t.}) / (m_{400} - m_{r.t.}) \times 100 \quad (2)$$

ここで m_T , $m_{r.t.}$, m_{400} はそれぞれ温度 T , 室温, 400 °C における重量を示す.

[結果・考察] 調製した一軸配向膜の面垂直方向から X 線を照射した際の広角 X 線回折 (WAXD) 像を Fig. 2 (a-b) に示す. 剪断流動方向に鋭い回折, 剪断流動方向と垂直な方向に散漫な散乱が観測された. 流動方向の回折の d-spacing と繰り返し単位長はほぼ一致していることから, 流動方向に分子長軸が配向していることが分かる. 散漫な散乱は分子鎖が ab 軸面内方向での液体的な充填に対応する. 従って, 一軸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形成すると考えられる. 分子鎖の配向度を評価するために, 分子鎖の液体的な充填に起因する散漫な散乱 (15.7 nm⁻¹) の方位角強度プロファイルを取得し, 式(1), (3)に従って S を評価した.

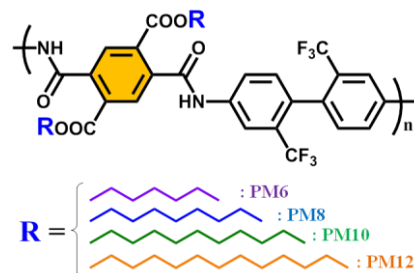


Fig.1 Chemical structure of PAEs.

Orientation Analysis of Poly(amic ester) Films during Thermal Imidization using Variable Temperature Infrared pMAIRS spectroscopy and Synchrotron X-ray Diffraction. Kazuyuki TANAKA, Ryohei ISHIGE, and Shinji ANDO, (School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of technology, 2-12-1-E4-5 Ookayama, Meguro-ku Tokyo 152-8552 Japan) Tel: +81-3-5734-2889, E-mail: ktanaka@polymer.titech.ac.jp

$$\int_0^\pi I(\beta) \cos^2 \varphi \sin \varphi d\varphi / \int_0^\pi I(\beta) \sin \varphi d\varphi, \cos \varphi = \cos \beta \cos \theta \quad (3)$$

ここで、 β は回折図形上での方位角、 2θ は散乱角を示す。Fig. 3にS値とイミド化率の温度依存性を示す。いずれの系においてもイミド化開始温度とS値が向上する温度は良く対応しており、イミド化により配向度が向上することが示唆される。ただし、イミド化開始温度はS値が向上する温度よりもやや低温であった。PAEは半屈曲性高分子であり、分子鎖中に直線性の高い箇所 (Fig. 3 (a) の橙色点線で囲われた箇所) と屈曲した箇所 (緑色点線で囲われた箇所) があると考えられる。まず先に直線性の高い箇所がイミド化し、その後屈曲した箇所が主鎖の運動を伴って配向領域に沿ってイミド化するとすれば、イミド化後の急なS値の向上を合理的に説明できる。高温域ではイミド化が進行しつつも、S値がほとんど向上しない。これはイミド化の進行で分子運動性が低下したためと考えられる。次に面内配向膜のpMAIRS測定結果について述べる。S値は分子鎖軸に平行な遷移モーメントを持つ芳香環のC=C伸縮振動から式(4)を用いて評価した。

$$S = (A_{OP} - A_{IP}) / (2A_{IP} + A_{OP}) \quad (4)$$

ここで、 A_{IP} , A_{OP} はそれぞれC=C伸縮振動のIP, OPの吸収ピークの面積を示す。C=C伸縮振動の遷移モーメントと分子鎖の平行性は密度汎関数法 (汎関数B3LYP, 基底6-311G(d, p), 振動子計算 6-311G(2d, p)) により確認している。また、イミド化率はC-N伸縮振動の強度から、350℃におけるイミド化率を100%と仮定して評価した。Fig. 4にS値とイミド化率の温度依存性を示す。pMAIRS法から評価したイミド化率は熱重量分析法から評価したイミド化率と良く対応しており、測定および解析法の妥当性が示された。いずれの系においても、イミド化に伴って顕著な面内配向性の向上が認められた。直線性の高いPIは面内配向性が強いことが知られており[4]、本結果と一致する。また、アルキル側鎖が短いほど強い面内配向性が観測された。アルキル側鎖が短いPAEほど初期段階での面内配向性が強いことと、分子運動性が低く配向緩和が起こりづらいために、イミド化に伴って面内配向しやすいと考えられる。これらpMAIRS法で観測された結果は高輝度放射光X線回折法で捉えたイミド化過程の配向挙動と同じ機構で説明できる。すなわちPAEのイミド化過程における配向挙動は分子鎖の分子運動性と半屈曲性の減少により配向度が向上することが明らかとなった。

【謝辞】BL-10C (PF, 高エネルギー加速器研究機構, 茨城県つくば市) の測定 (課題番号 2015G587) でお世話になりました清水伸隆 准教授に深く御礼申し上げます。

【参考文献】 [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, *Macromol. Chem. Phys.*, **203**, 598-604 (2002) [4] T. Masuda, S. Ando, T. Okada, Y. Nobe, T. Suguri, polymer preprints, Japan Vol. 64, No.1 (2015)

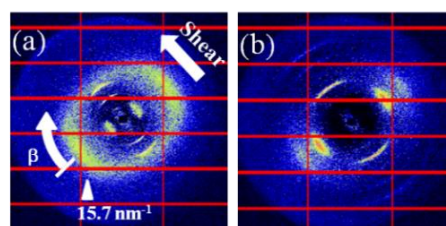


Fig. 2 WAXD patterns of oriented films of (a) PM6 (PAE), (b) PM6 (PI).

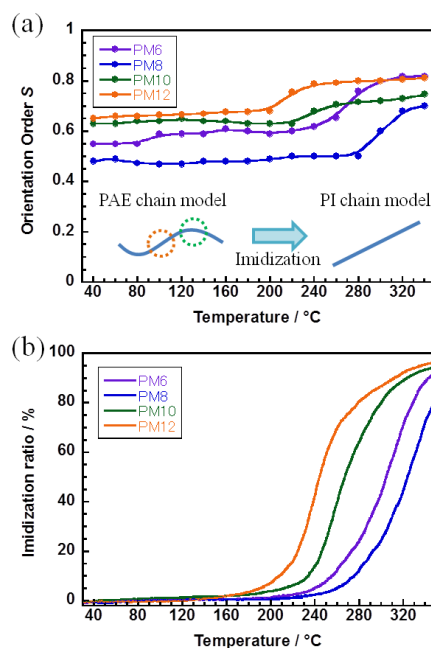


Fig. 3 Temperature dependence of (a) orientation order, S, (b) imidization ratio, χ , evaluated by WAXD and TGA respectively.

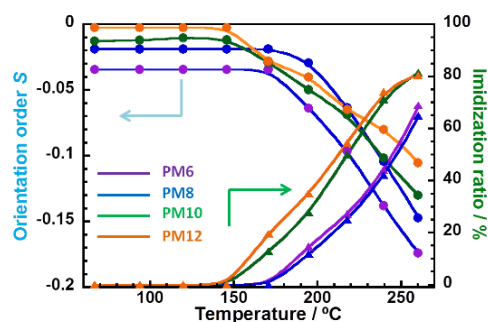


Fig. 4 Temperature dependence of S and χ evaluated by VT-pMAIRS.