

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, 安藤 慎治, 石毛 亮平

【緒言】全芳香族ポリアミド (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 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[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, その NMP 溶液が広い温度域でリオトロピック液晶性を発現し, さらに液晶相で剪断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. 本研究では, 温度可変偏光顕微鏡観察と高輝度放射光広角 X 線回折法により, 液晶相挙動の評価, 一軸配向 PAE 膜の熱イミド化過程における三次元配向を解析し, 液晶挙動および分子鎖配向のアルキル側鎖依存性について議論する.

【結果と考察】PAE の化学構造を Fig. 1 に, また PM6 の NMP 溶液の相図を Fig. 2 に示す. この溶液は濃度と温度に依存して, それぞれ等方相 (Iso), 液晶相 (LC), 液晶ゲル相 (LC Gel), 液晶相と等方相の共存相 (Iso + LC) を発現する. 液晶相の溶液の広角 X 線回折 (WAXD) 測定の結果, 散漫な散乱のみが観測されたことから, 液晶相をネマチック相と帰属した. このネマチック相において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て固体膜を剥離し, 室温で真空乾燥した. 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 WAXD 像を Fig. 3 (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 は繰り返し単位長とほぼ対応していることから分子長軸は流動方向に配向しており, 従って一軸配向膜は分子長軸が剪断方向に配向し, 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. 散漫な散乱は隣接分子鎖間の液体的な充填に対応する. この散漫な散乱 (15.7 nm^{-1}) の方位角強度プロファイルを取得し, 式(1-2)に従って分子鎖の配向秩序度 S を評価した.

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

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

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, β は回折図形上での方位角, 2θ は散乱角を示す. Fig. 4 に S 値とイミド化率の温度依存性を示す. イミド化率は熱重量分析法により 400°C のイミド化率を 100 % として評価した. すべての系において, S 値が向上する温度域とイミド化が開始する温度域はよく一致しており, イミド化により配向度が向上することが明らかとなった. さらに液晶溶液に剪断変形を印加して調製した高配向 PAE 個体膜はスメクチック相様の構造を有し, 熱イミド化過程においてもスメクチック相様の構造を保持したまま, イミド化に伴って配向度が自発的に向上することが明らかとなった.

【参考文献】[1] T. Okada and S. Ando, *Polymer*, **86**, 83-90 (2016) [2] R. Ishige et al, *Macromolecules*, **46**, 747-755 (2013) [3] C. Neuber, R. Giesa, and H. W. Schmit, *Macromol. Chem. Phys.*, **203**, 598-604 (2002).

【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.

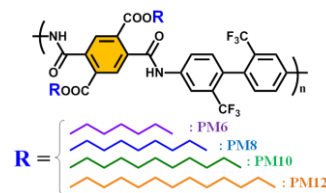


Fig.1 Chemical structure of PAEs.

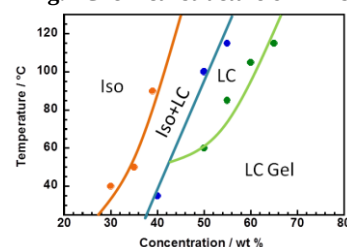


Fig.2 Phase diagram of PM6 solution.

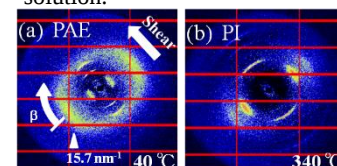


Fig.3 WAXD patterns of oriented films of (a) PM6 (PAE), (b) PM6 (PI) state.

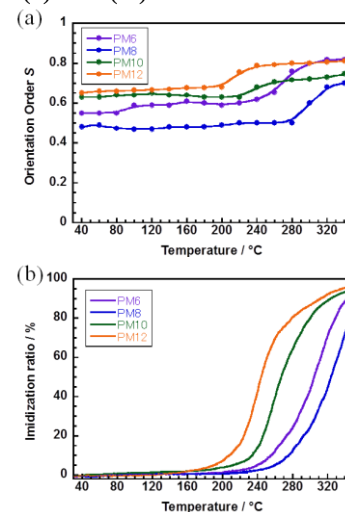


Fig.4 Temperature dependence of (a) orientation order, S and (b) imidization ratio evaluated by WAXD and TGA respectively.

Lyotropic liquid crystalline behavior of fully-aromatic poly(amic ester)s and orientation analysis during thermal imidization process. Kazuyuki TANAKA, Shinji ANDO, and Ryohei ISHIGE, (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