

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

【緒言】全芳香族ポリイミド (PI) は代表的なスーパー・エンブレであり [1-2], 中でも分子鎖が一軸配向した PI 薄膜は液晶配向剤などに利用できる. 我々は先行研究[3]を参考に, 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, さらに液晶相で溶液に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放射光広角 X 線回折法 (SR-WAXD) による相挙動の評価, 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挙動の解析に基づき, 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. 液晶相において剪断変形を印加し一軸配向液晶膜を得た. 調製した一軸配向膜に対して面垂直方向から X 線を照射した際の SR-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 が繰り返し単位長に対応することから, 一軸配向溶液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したと考えられる. 散漫な散乱は層面内方向で分子鎖が液体的に充填したことを反映している. この散漫な散乱の方位角強度分布 $I(\beta)$ から, 式 (1-2) に従って分子鎖の配向秩序度 $S = (3\cos^2\varphi - 1)/2$ (1) を評価した.

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

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% と仮定して評価した. PM6, PM12 は加熱下で濃度を保持しつつ剪断することが困難なため配向試料が得られなかったが, PM8, PM10 については配向試料を得ることに成功した. PM8, PM10 とともに昇温前に乾燥した方が高配向 PI 膜が得られた. これは残留溶媒が少ない方がイミド化時の分子運動性が低く, 配向緩和が抑制されたためと考えられる. また, PM8 に比べ PM10 において高配向 PI 膜が得られた. これは PM8 のイミド化開始温度が 250 °C なのに対し, PM10 は 200 °C と低温であり, 熱運動による配向緩和が抑制されたためと考えられる.

【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, BL-6A (PF, 高エネルギー加速器研究機構, 茨城県つくば市) 課題番号(2016G544, 2015G587)

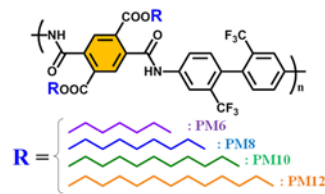


Fig. 1 Chemical structures of PAEs.

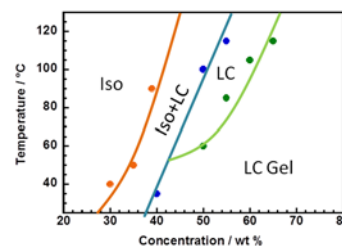


Fig. 2 Phase diagram of PM6 dissolved in NMP.

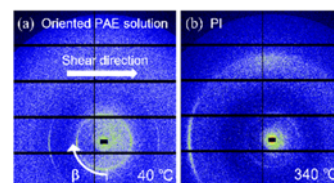


Fig. 3 WAXD patterns of oriented films of (a) PAE state, (b) PI state of PM10.

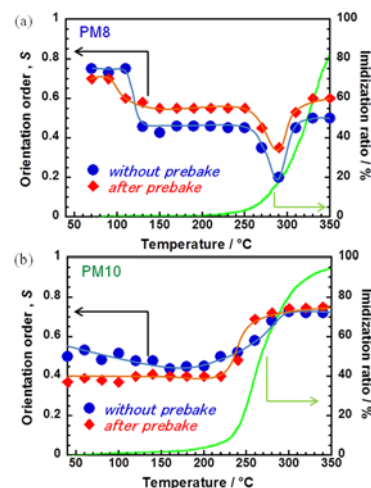


Fig. 4 Temperature dependence of (a) orientation order, S and (b) imidization ratio evaluated by WAXD and TGA.

Lyotropic Liquid Crystalline Behavior of Fully-Aromatic Poly(Amic Ester)s and Orientation Analysis During Solvent-Evaporation and Thermal Imidization Process Based on Synchrotron X-Ray Diffraction.

Kazuyuki TANAKA, Ryohei ISHIGE, and Shinji ANDO (School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku Tokyo 152-8552 Japan)
Tel: +81-3-5734-2889, E-mail: ktanaka@polymer.titech.ac.jp