

2C06 芳香族ポリアミド酸エステル配向膜の熱イミド化過程における自発的配向増幅現象

(東工大物質理工) 田中和幸, 安藤慎治, ○石毛亮平

【緒言】ポリイミド (PI) の前駆体であるポリアミド酸エステル (PAE) は、炭素数 10 以上の長鎖アルキル基および CF_3 基を側鎖に導入することで、室温の濃厚溶液状態においてスメクチック液晶相を発現し、この溶液にせん断流動を印加することで分子鎖が流動方向に高度に配向した膜が得られる。この配向液晶膜を 70 °C で乾燥後、350 °C まで昇温することでイミド化したところ、一軸配向秩序度 S が 0.9 に達する極めて高配向の PI 膜が得られた。さらに、このイミド化過程において、放射光広角 X 線回折 (SR-WAXD) 法およびフーリエ変換偏光赤外吸収スペクトル (偏光 FT-IR) 法を用いて時分割 (温度可変) の分子鎖配向解析を実施した結果、イミド化反応に伴って PI セグメント配向が自発的に増幅する現象を見出した。すなわち、大きな持続長を有する PI セグメントが、生成と同時に、PAE の形成する液晶相に沿って自発的に配向し、高配向の PI 膜を形成すると結論付けた。

【実験】長鎖アルキル側鎖を有する PAE (PM n , n はアルキル鎖炭素数) は既報を参考に合成した¹ (Fig. 1)。放射光 X 線源を適用した時分割 SR-WAXD 測定は、高エネルギー加速器研究機構の放射光施設 PF (つくば市) の BL-6A ならびに BL-10C にて実施した (課題番号: 2016G544, 2015G587)。ビームラインで使用した X 線の波長は、各々 1.5 Å, 0.89 Å とした。偏光 FT-IR 測定には日本分光社製の JASCO FT/IR-4000 を使用し、偏光子透過軸 (入射赤外光の電場ベクトル) を配向方向 (せん断流動印加方向) に平行 ($\parallel$) および垂直 ($\perp$) としてスペクトルを得た。

【結果と考察】本稿では室温下で安定な液晶相を発現する PM10 に関して議論する。せん断流動印加直後の液晶膜は、室温下で主鎖方向と層法線が一致するスメクチック液晶相に特有の散乱像を示し、70 °C での乾燥後には固化した液晶相と結晶相が混在した散乱像を示した (配向方位は子午線と平行)。その後、膜は配向を保持しつつ、イミド化が進行する 250 °C から 340 °C にかけて散乱像は徐々に PI 特有の像へと変化した。各温度における S 値は、SR-WAXD では赤道線上に集中する散漫な散乱の方位角強度プロファイルから、また偏光 FT-IR 法ではジアミン部芳香環の $\text{C}=\text{C}$ 、イミド環の $\text{C}-\text{N}$ 伸縮振動に帰属される 1490, 1360 cm^{-1} のバンドの吸収強度 A_{Ar} , A_{CN} の二色比 $D (A_{\parallel}/A_{\perp})$ から評価した。さらに配向に依存しない不変量 $A_{\text{CN},\parallel} + 2A_{\text{CN},\perp}$ からイミド化率 χ を算出した。ここで $S = (D - 1)/(D + 2)$, χ は 400 °C における値を基準とした。Fig. 2 に SR-WAXD および偏光 FT-IR 測定から評価した S 値, χ の温度変化を示す。液晶状態で各測定から得た S 値はよく一致し ($S \sim 0.7$)、均一液晶相であることを確認した。乾燥後には固化液晶相と結晶相の混在により系全体の S 値はやや減少した ($S \sim 0.6$)。さらに 250 °C 以上の温度域では、イミド化に伴い PAE セグメントの S 値が減少する一方で、生成した PI セグメントの S 値は単調増加した。この特異な現象は次のように説明できる。イミド化進行に伴い持続長が極めて大きい PI セグメントが PAE セグメントの形成する配向場に沿って生成することで高い配向度を示す一方、PI と PAE セグメントの分子軸が一致しないために、生成した PI セグメントと結合する同一鎖中の PAE セグメントの方位が配向軸から逸脱し、 S は減少する。その後、PI セグメントが系の主成分になると、残存する PAE セグメントも配向軸に沿って PI へと転換する。すなわち、配向場中におけるイミド化反応による自発的な配向増幅により高配向 PI 膜が得られたと結論付けた。

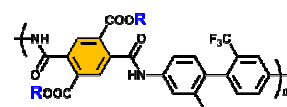


Fig. 1 Chemical structure of PAE (R is alkylene chain).

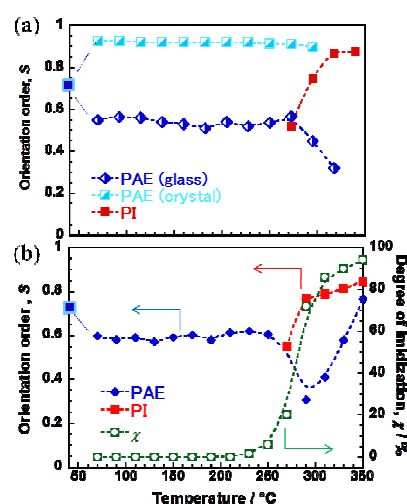


Fig. 2 Temperature dependence of S for PAE (blue) and PI (red) by (a) SR-WAXD, (b) FT-IR method and χ values (green in panel b).

【参考文献】 [1] C. Neuber, R. Giesa, H. W. Schmit, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 387-391 (2003)

Spontaneous Orientation Behavior Observed for Aromatic Poly(Amic Ester) Film during Thermal Imidization Process, Kazuyuki TNANKA, Shinji ANDO, Ryohei ISHIGE: Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, E4-5-2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552, Japan, Tel/Fax: 03-5734-2889, E-mail: rishige@polymer.titech.ac.jp