

(東工大物質理工) ○石毛 亮平, 原 昇平, 安藤 慎治
(Imperial College London) Cai Li Song, Sergei G. Kazarian

【緒言】線状高分子の屈折率, 熱膨張率, 熱伝導率, 弾性率などの物性は, 分子鎖の配向度に依存した強い異方性を示すため, 高分子材料の物性制御には配向制御と共に配向秩序度の精密評価が重要となる. 秩序性高分子では階層構造を形成する場合が多く, あらゆる空間スケールでの配向評価が望まれる. 最近, 我々は 50wt% を超える濃度の NMP 溶液中でリオトロピック・スメクチック (LSm) 液晶相を発現するポリアミド酸エステル (PAE) を開発し^[1,2], この PAE の液晶溶液に室温下で剪断変形を印加した後に乾燥, 加熱処理することで高配向ポリイミド (PI) 膜が調製できることを報告した. この高配向 PI 膜には液晶特有の配向欠陥, すなわち, わずかに配向方位が異なる幅 10–50 μm 程度の領域 (ドメイン) の間に境界 (線欠陥) が生じ, この線欠陥に沿って膜が裂けることが判明した. したがって, ドメイン内とそれらの境界線近傍における分子配向を可視化することは材料強度の向上の観点から重要である. 本研究では, 偏光顕微全反射減衰フーリエ変換赤外吸収顕微イメージング分光 (pATR-FTIR Imaging) 法に基づき, 液晶性 PAE の剪断流動膜から調製した高配向 PI 膜の三次元配向状態を μm スケールで精密解析し, イミド化反応に伴う分子の再配列機構を検討した.

【実験】前述の sBPDA と TFDB を基盤とする PAE^[2] の LSm 溶液に剪断変形を印加し, 乾燥することで配向 PAE 膜を調製した. この配向 PAE 膜を 350°C で熱処理することで試料となる配向 PI 膜 (sBPDA-TFDB, Fig. 1) を得た. 以下, PI 膜の剪断方向, 幅方向, 厚み方向を (X, Y, Z), 分子座標系における主鎖方向を x 軸, x と直交するイミド環面外方向を y 軸, イミド面内で x と直交する軸を z 軸と定義する (Fig. 1). pATR-FTIR Imaging 測定には Cary 620 FTIR 顕微イメージングシステム (Agilent Tech. 社) を用い, Ge を内部反射素子 (IRE) とした (空間分解能は約 1.5 μm). なお測定では平滑性の高い剥離面を IRE と接触させて密着性を担保した. IRE と試料の界面で反射した赤外光は FPA (focal plane array, 64 × 64 ピクセル, 観測視野は 70.4 × 70.4 μm^2) 検出器に露光され, 一度に 64 × 64 = 4096 点の異なる位置における赤外吸収スペクトルが取得される. 本装置の対物レンズの直上に赤外直線偏光子を設置し, 2 つの偏光状態 (偏光透過軸と配向方位が平行および直交する配置) でイメージングスペクトルを取得した. これら直交する偏光状態に対して得た吸収スペクトルの二色比 D から各位置の配向関数を評価した (Fig. 2a, b). 二色比の評価には x 軸方向に遷移モーメントを有する芳香族 C=C 伸縮振動, および z 軸方向に平行なイミド環の C=O 逆対称伸縮振動の吸収帯の面積強度を用いた. これらの D から $\langle \cos^2 \theta \rangle$, $\langle \cos^2 \psi \rangle$, および一軸配向秩序度 $S = (3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1)/2$ を評価した (θ , φ , ψ は各々 y, z, x 軸周りの回転角, Fig. 1).

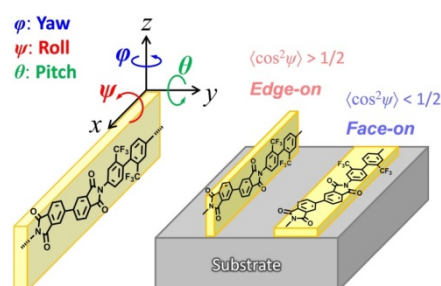


Fig. 1 Schematic drawing of (x, y, z), (θ , φ , ψ) and chemical structure of sBPDA-TFDB PI on a Si substrate

【結果と考察】偏光顕微鏡観察より PI 膜には強い複屈折性が認められ, 剪断方向に沿って 50–70 μm の間隔で並ぶ明確な筋が観察された. 一方, 分子鎖の一軸配向分布を仮定し S の空間分布を評価すると, 観察視野内 (70.4 × 70.4 μm^2) では均一であった (Fig. 2a). 顕微鏡像中の筋が光散乱による偏光解消により可視化されているとすれば, 赤外光は可視光に比べ散乱効率が著しく小さいため, pATR-FTIR Imaging 法では線欠陥が捉えられなかったと推察される. また $\langle \cos^2 \psi \rangle$ には不均一な分布が認められた (Fig. 2b, $\langle \cos^2 \psi \rangle < 0.5$, $\langle \cos^2 \psi \rangle = 0.5$, $\langle \cos^2 \psi \rangle > 0.5$ はイミド環面について各々 face-on, ランダム, edge-on 配向に対応する). したがって, 熱イミド化中に主鎖配向が維持・増幅され S の空間分布が均一となるのに対し, 分子鎖軸周りの回転運動は許容されるために, イミド環面の配向が場所ごとに変動し, $\langle \cos^2 \psi \rangle$ の空間分布が不均一になったと考えられる.

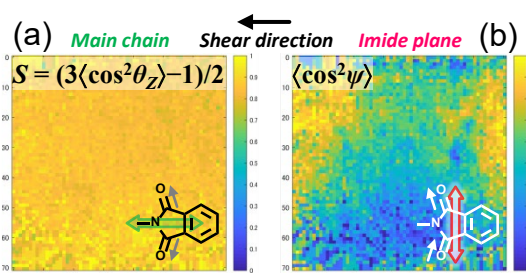


Fig. 2 Spatial distribution of S (a) and $\langle \cos^2 \psi \rangle$ (b) in the oriented PI film.

【参考文献】 [1] K. Tanaka, S. Ando, R. Ishige, *Macromolecules* **2019**, 52, 5054–5066. [2] R. Ishige, C-L. Song, S. Hara, S. Ando, S. G. Kazarian, *Polymer* **2021**, 221, 123616.

Orientation analysis polymer films based on microscopic ATR-FTIR imaging methods

Ryohei ISHIGE¹, Shohei HARA¹, Shinji ANDO¹, Cai Li SONG², Sergei G. KAZARIAN² (¹Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku Tokyo 152-8552, Japan ²Department of Chemical Engineering, Imperial College London, United Kingdom) ¹Tel: +81-3-5734-3757, Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: ishige.raa@m.titech.ac.jp