

放射光 X 線散乱法と顕微 ATR-FTIR イメージング分光法に基づく 高配向フィルムの高次構造解析

東工大物質理工¹・石毛 亮平¹・原 昇平¹・安藤 慎治¹
Imperial College London² Cai Li Song²・Sergei G. Kazarian²

【緒言】高分子材料の多くは線状の高分子鎖からなるため、その屈折率、熱膨張率、熱伝導率、電気伝導率、弾性率などの物性値は、強い異方性を示す。したがって高分子の物性の限界値を引き出すには分子配向と物性値の相関を明らかにすることが重要であり、分子鎖の配向秩序度をあらゆる空間スケールで正確に評価する手法の確立が望まれる。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 (Sm) 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液晶状態において誘起された分子配向を維持した高配向ポリイミド (PI) 膜を調製できることを報告している。この高配向 PI 膜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断裂することを見出している。したがって、これらの 10–50 μm の幅をもつ各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も重要である。本研究では、微小角入射広角 X 線散乱 (GI-WAXS)、偏光全反射減衰フーリエ変換赤外吸収分光法 (pATR-FTIR)、pATR-FTIR 顕微イメージング分光法に基づき、上記の液晶性 PAE の剪断流動法により調製した高配向 PI 膜の三次元配向状態を μm から mm の空間スケールで精密に解析し、イミド化反応に伴う分子の再配列機構について議論する。

【実験】Fig. 1 に示す sBPDA と TFDB を基盤とする PAE² の NMP 溶液 (50wt%) にガラス基板上で室温にて剪断を印加した後に乾燥した PAE 膜を 350°C で熱処理することで得た PI 膜 (sBPDA-TFDB) を試料とした。以下、X, Y, Z を実験室座標系での PI 膜のそれぞれ剪断方向、幅方向、厚み方向、x, y, z を分子座標系の主鎖軸、イミド面外で x と直交する軸、イミド面内で x と直交する軸と定義する (Fig. 2)。ガラス基板上の PI 膜に対する GI-WAXS 測定は、高エネルギー (茨城県つくば市) のフォトンファクトリー (PF, BL-10C, 課題番号: 2019G673) にて実施した (X 線波長は 0.1 nm, 入射角は 0.16°)。またガラス基板から PI 膜を剥がした際の剥離面を平滑表面として屈折率計測、および各種 ATR-FTIR 測定に用いた。屈折率はプリズムカップラ法によって 4 つの異なる波長 633, 845, 1310, 1558 nm にて計測し、各波長で得られた屈折率を Cauchy の分散式により長波長域へ外挿した値を赤外域の屈折率として各 ATR 測定の解析に用いた。また、pATR-FTIR 測定は FT/IR-4600 分光器 (日本分光) にシーガル多目的角度可変反射測定装置 (Harrick Sci.社) を組み込み、内部反射素子 (IRE) には半球状 Ge を用いて実施した。pATR-FTIR 顕微イメージング測定には Cary 620 FTIR 顕微イメージングシステム (Agilent Tech.社) を用い、Ge を IRE とした (このとき NA = 0.24, 空間分解能は約 1.5 μm である)。IRE を通じて試料を反射した赤外光は FPA (focal plane array, 64 × 64 ピクセル, 範囲は 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スペクトルを取得できる。本装置の対物レンズの直上に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 から各位置における配向関数を評価した。さらに、IRE の直上に円環型のアパーチャーを挿入して入射角 θ_0 、すなわち赤外光の試料膜への侵入長 d_p を調整することで、D の深さ方向の分布を評価した。配向関数の評価には x 軸方向に遷移モーメントを有するイミド環の C=O 対称伸縮、芳香族 C=C ならびにイミド環と TFDB 部を結ぶ C–N 結合の各伸縮振動、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 D を用いた。これらの D から $\langle \cos^2 \theta \rangle$, $\langle \cos^2 \varphi \rangle$, $\langle \cos^2 \psi \rangle$, 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. 2)。

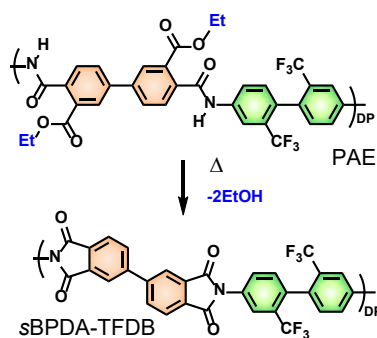


Fig. 1 Chemical structure of PAE and sBPDA-TFDB PI.

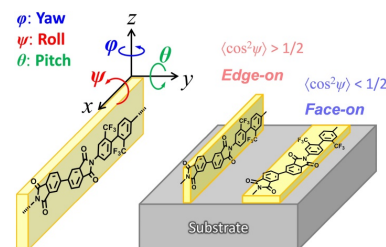


Fig. 2 Schematic drawing of (x, y, z), three rotational angles on a substrate.

Analysis of hierarchical ordered structures based on synchrotron X-ray scattering and 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.r.aa@m.titech.ac.jp

【結果と考察】ガラス基板上的配向 PI 膜に対し X 軸に直交するように X 線を入射して撮影した GI-WAXS 像は、異方的な散漫散乱とともに明確な結晶性の回折点を示した。したがって膜中には液晶ガラス様の領域と結晶領域が混在していると考えられる。解析の結果この結晶は $a=15.4$ Å, $b=9.92$ Å, $c=20.2$ Å, $\gamma=56.2^\circ$ の三斜晶に帰属され、 ab 面がガラス面に直交し、 c 軸が剪断方向に平行となる配向状態であった。すなわち、分子鎖は剪断方向に高度に配向していることを確認した。pATR-FTIR 測定より膜の剥離面付近では $\langle \cos^2\theta \rangle \approx \langle \cos^2\phi \rangle$, すなわち分子鎖の配向分布は一軸対称と近似できる。また入射角可変 pATR-FTIR 測定から、入射赤外光の d_p の増加に伴い S が増加することが示された (Fig. 3)。この結果は、剪断流動下においてガラス基板近傍では分子鎖が界面に拘束されるため再配向は起こらず、バルク領域で流動方向に分子鎖が再配向することを示唆する。

この PI 膜には剪断方向に沿って 50–70 μm の間隔で並ぶ明確な筋が偏光顕微鏡で観察された。一方、分子鎖の一軸配向分布を仮定し pATR-FTIR 顕微イメージング測定により S の空間分布を評価すると、 θ_i に依らず観察視野内 ($70.4 \times 70.4 \mu\text{m}^2$) では均一であった (Fig. 4)。本 pATR-FTIR 顕微イメージング法では試料を完全に同一の視野内で回転させること (または入射光の入射面を自在に回転すること) が困難なため、 $\langle \cos^2\theta \rangle$ を単独では評価していない。そのため得られた S の空間分布からは $\langle \cos^2\theta \rangle$ の変化を捉えられず、線欠陥が可視化されなかったと考えられる。一方、赤外光に比べて可視光領域は散乱効率が大きいため、屈折率の急激な変化により光散乱と偏光解消が生じ、偏光顕微鏡観察では線欠陥を捉えられたと考えられる。さらに入射角を調整して得た S の分布図から、通常の pATR-FTIR 測定の結果と同様に d_p の増加に従って S が減少することが確認された。

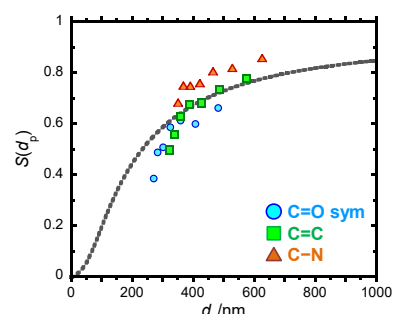


Fig. 3 S estimated from dichroic ratios of C=O symmetric, aromatic C=C and imide C-N vibration modes are plotted with d_p .

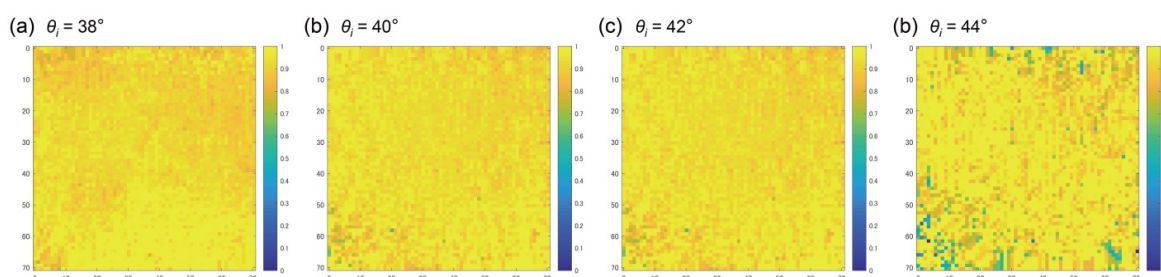


Fig. 4 Spatial distribution of S estimated with D of the aromatic C=C band; (a)–(d) $\theta_i = 38, 40, 42$, and 44° .

さらに分子鎖の一軸配向分布の仮定のもと、C=O 逆対称伸縮振動の二色比を用いて $\langle \cos^2\psi \rangle$ の空間分布を評価した。ここで、 $\langle \cos^2\psi \rangle$ が 0.5 未満、0.5 より大きい場合はそれぞれ face-on 配向 (イミド環面が表面に平行) と edge-on 配向 (イミド環面が表面に垂直) に対応し、0.5 に等しい場合はイミド環の x 軸周りの回転角の分布はランダムである。各 θ_i で得られた $\langle \cos^2\psi \rangle$ の空間分布図を Fig. 5 に示す。表面付近 ($\theta_i = 44^\circ$) では $\langle \cos^2\psi \rangle < 0.5$ すなわち face-on 配向する領域が視野の大半を占める一方で、膜内部 ($\theta_i = 38^\circ$) では $\langle \cos^2\psi \rangle > 0.5$ すなわち edge-on 配向する領域がより多く視野内に認められる。この $\langle \cos^2\psi \rangle$ の分布の不均一性は S とは対照的であり、主鎖の配向は熱イミド化過程を通じて剪断方向の規制されるのに対して、イミド環は主鎖軸周りに比較的自由に回転が可能であることが示唆される。

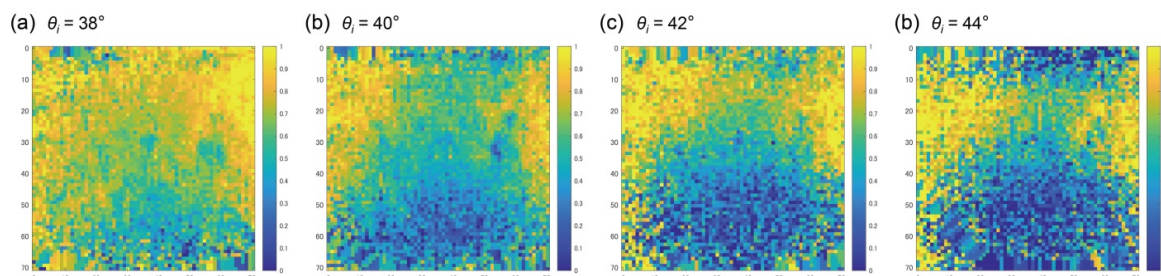


Fig. 5 Spatial distribution of $\langle \cos^2\psi \rangle$ estimated with D of the C=O asymmetric stretching band; (a)–(d) $\theta_i = 38 - 44^\circ$.

以上の pATR-FTIR 顕微イメージング法に基づく検討により、液晶状態での剪断印加による主鎖の再配向が主に膜内 (バルク中) で起こること、熱イミド化中には主鎖が剪断方向を軸とする配向分布を維持し S の空間分布が均一となる一方で、分子鎖軸周りの回転運動は許容され、イミド環面の配向分布は不均一になることが明らかとなった。

【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.