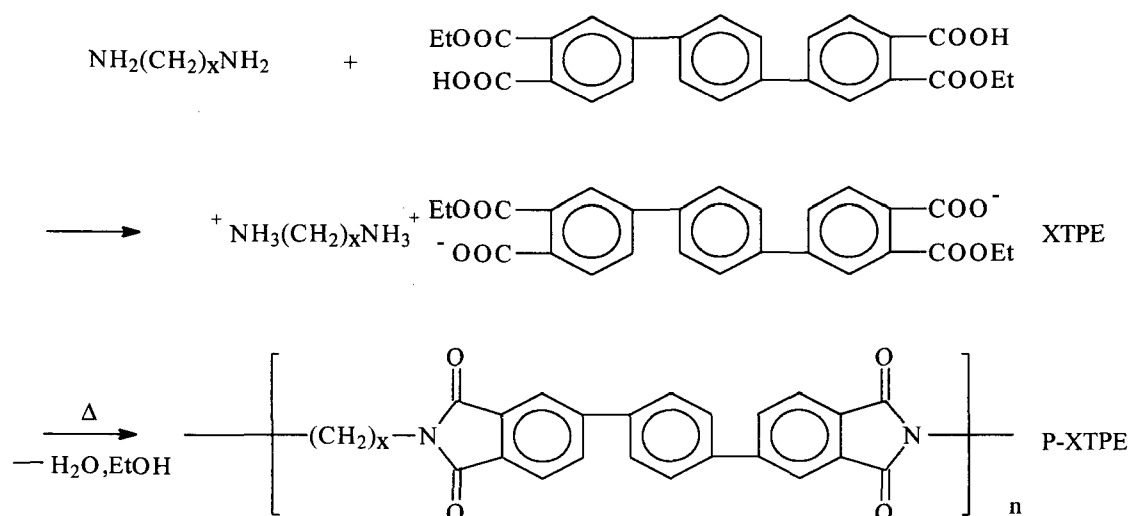


テルフェニルジイミドをメソゲン骨格に持つ新規な液晶ポリイミドの高圧合成とその性質

東工大工 ○井上達雄・柿本雅明・今井淑夫・渡辺順次

(実験目的) 高分子液晶に関する報告が数多くなされている中で、近年、液晶ポリイミドに関する研究が盛んになってきている。ポリイミドは、強力な分子間相互作用を持っているので液晶性を付与することは難しく、従来はエステル基等の他の官能基の補助が不可欠であった。従って、イミド基のみからなる単純な分子構造の液晶ポリイミドに関する報告は、未だなされていない。そこで本研究では、ナイロン塩様モノマーの高圧熱重合法を用いて、テルフェニルジイミドをメソゲン骨格に持つ脂肪族芳香族ポリイミドを合成し、その液晶性等について検討を行った。



(結果と考察) テルフェニルテトラカルボン酸ジエチルと脂肪族ジアミンをエタノール中で混合することにより得られたナイロン塩様モノマーを、260 MPaの高圧下で加熱することにより、P-XTPE (スペーサーの炭素数X=8~12, 固有粘度: 0.58~1.20 dL/g) を合成した。得られたポリイミド (P-8TPE) の、第2回目のDSC測定の結果を図1に示す。昇温過程に於いてTPE-8は2本の吸熱ピーク (288°C、304°C) を持っていることが分かった。また、この2本の吸熱ピークのエンタルピー変化は低温側のピークが5.7 kJ mol⁻¹で高温側のピークが1.9 kJ mol⁻¹であり、低温側の方がかなり大きく、液晶に特徴的な挙動を示している。また、降温過程においても同様の現象が確認され (289°C、237°C)、後で述べる他の測定と併せて、TPE-8はエナンチオトロピックなサーモトロピック液晶であることが分かった。また、同様の結果は第1回目のDSC測定でも得られており、高圧重合による高結晶化はポリイミドの熱特性に影響を与えなかった。つぎに、図2にTPE-11のDSC曲線 (第2回目) を示す。曲線

は大変複雑であり、昇温過程に於いては、89.2℃にガラス転移温度を示した後、117℃に結晶化と思われる発熱ピークを示す。その後240℃で完全に融解するまでに、2本の大きなピーク（200℃、228℃）がある。また、細かく見るとこの大きなピークはそれぞれ2本ずつに分かれており、しかも、その2本の大きなピークの間には、再結晶と思われる小さな発熱ピーク（203℃）がある。降温過程においては、昇温過程ほど複雑ではないが、2本の鋭いピーク（210℃、169℃）と1本のブロードなピークがあり、広角X線回折及び偏光顕微鏡観察の結果から、液晶を示すことがわかった。また、その他のポリイミドは、全て降温過程のみに2本以上のピークが見え、モノトロピック液晶であることが分かった。

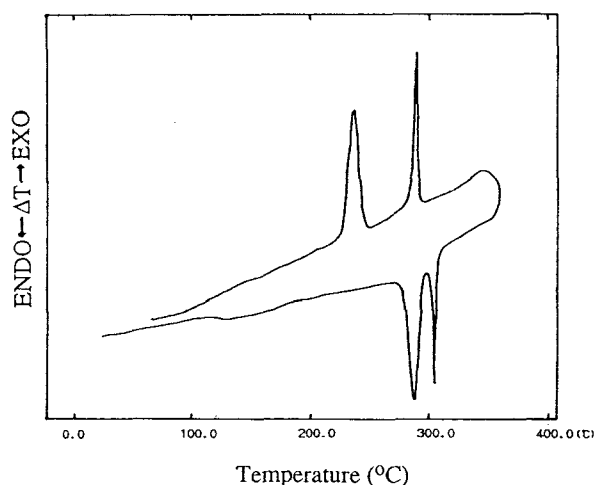


Fig. 1. DSC curve for TPE-8 at a heating rate of 10°C/min.

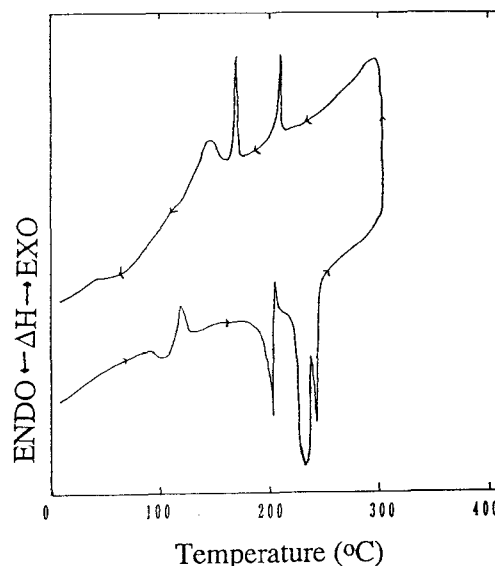


Fig. 2. DSC curve for TPE-11 at a heating rate of 10°C/min.

また、図3から分かるように、結晶-液晶及び液晶-等方相転移温度は明確な偶奇効果を示した。

つぎに、図4にP-8TPEとP-11TPEの偏光顕微鏡写真を示す。P-8TPEでは液晶温度領域でネマチック相に特有なInversion-wall組織が観察され、さらにシュリーレン組織も一部みられたので、この液晶はネマチック相であると判断した。

P-11TPEにおいても、降温過程の200℃付近で同様のシュリー

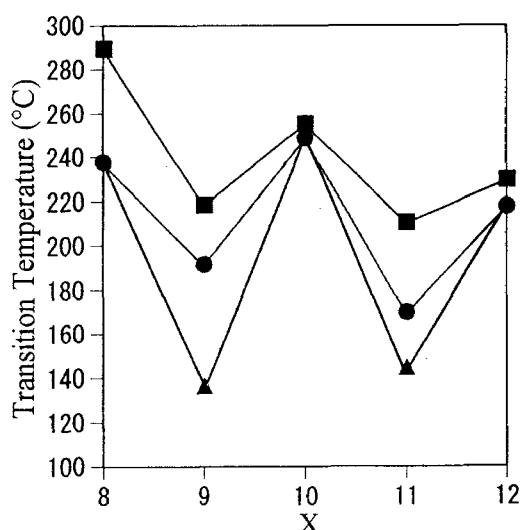
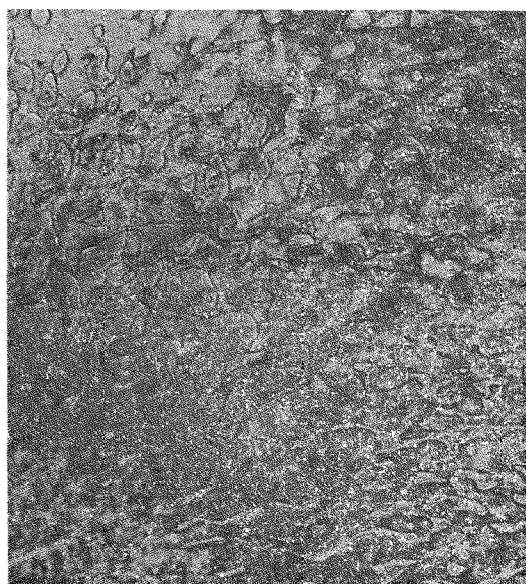


Fig.3 Dependence of Transition Temperatures on Number of Methylene Unit

レン組織が観察されネマチック相であることを確認した。さらに、これらの液晶の広角X線回折パターンが層線反射を含んでいないことも確認した。ここで、P-11TPEは降温過程において、もう一種中間相が存在することがDSC測定により判断されるが、この中間相の広角X線回折パターンを調べると、小角側に層構造に由来する鋭いピークが確認され、スメクチック相であることが分かった。



P-8TPE



P-11TPE

Inversion-wall (Nematic)

Schlieren (Nematic)

Fig. 4 Microscopic Textures of P-8TPE and P-11TPE

次に、P-11TPEの、熔融紡糸によりスメクチック液晶相を固定化して得られた配向試料の広角X線回折パターンを図5-Aに示す。この図には、分子軸方向に層線反射が2層線まではっきりと見られ、また、赤道方向の広角領域にあるブロードなピークはスプリットしておりスメクチックC_A相であることが確認された。この試料を、130℃で測定すると図5-Bのようなパターンになる。この時にはTPE-11は完全に結晶化しており、117℃の発熱ピークは結晶化によるものと判明した。つぎに、図5-Cのように200℃で新たな別の結晶系に移ったのが分かる。このパターンにはさらに別の結晶系のものが混ざっており、図5-D(230℃)でその結晶系の反射が強くみられることが分かる。しかし、若干配向が崩れており、200℃で存在した結晶系が融解したものと考えられる。従って、DSC曲線の200℃の吸熱のピークは、一つの結晶から二つの結晶系への転移を示しており、220℃と235℃の吸熱ピークはそれぞれの結晶の融解によるものと考えられる。

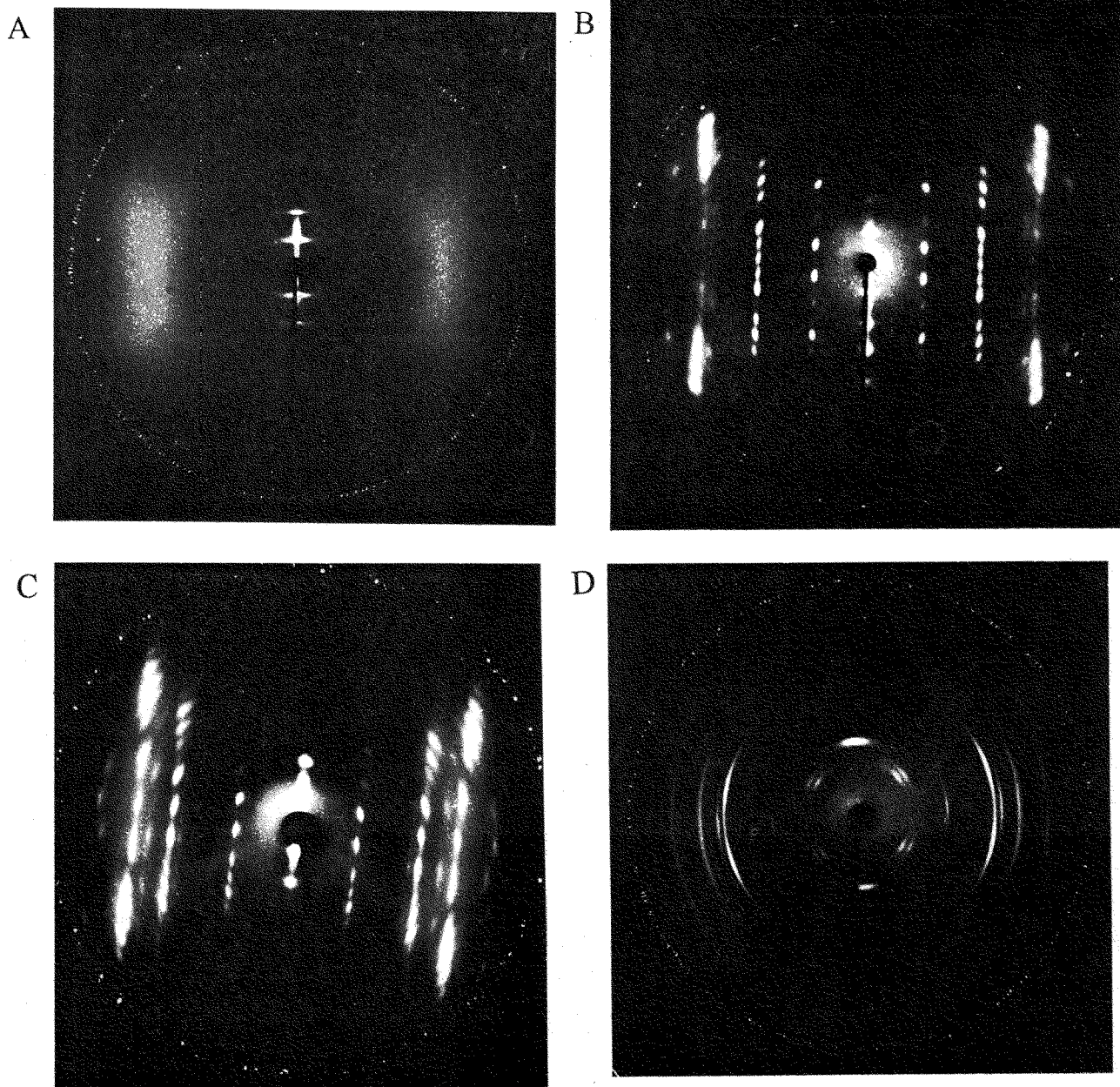


Fig.5 Wide Angle X-ray Diffraction Patterns of P-11TPE at Various Temperatures A : r.t. B : 130°C C : 200°C D : 230°C

(結論) テルフェニルテトラカルボン酸ジエチルと脂肪族ジアミンからのナイロン塩様モノマーを、260 MPaの高圧下で加熱することにより、テルフェニルビスイミドをメソゲンとする液晶性ポリイミドを（スペーサーの炭素数 $X = 8 \sim 12$ ，固有粘度：0.58～1.20 dL/g）合成した。この液晶ポリイミドは、イミド結合と炭素-炭素結合のみから成る初めての液晶ポリイミドである。DSC測定、広角X線回折測定及び偏光顕微鏡による組織観察の結果から、これらのポリイミドが示した液晶相はネマチック相であることが分かった。また、 X が11の場合には、より低い温度領域でスメクチック C_A 相を示し、昇温過程においては3種類の結晶相を示すことが分かった。