

# リオトロピック液晶性を示す全芳香族ポリイミド前駆体の 液晶挙動と高配向全芳香族ポリイミド膜の調製

東工大・物質理工 ○田中 和幸・石毛 亮平・安藤 慎治

## 【要旨】

高い一軸配向性を有するポリイミド (PI) 膜を得るために, PI 前駆体であるポリアミド酸エステル (PAE) に直線性の高い構造を導入し, リオトロピック液晶性を付与した. 液晶溶液に剪断変形を印加することで, 流動方向に分子鎖が配向した PAE の膜が得られる. さらに分子鎖配向は熱イミド化に伴い自発的に増加することを見出し, 一軸高配向 PI 膜を調製することに成功した.

## 【緒言】

液晶配向膜に代表されるように, PI 分子鎖の精密配向制御は機能化と深く関連する [1-2]. パラ位で結合した直線性の高い PAE は PI 前駆体の一種であり, その NMP 溶液は高温でリオトロピック液晶相を発現し [3], 剪断力を印加することで容易に剪断方向に一軸配向することが期待される. そこで, 低温でのリオトロピック液晶相を発現する液晶性 PAE を新規に設計・合成し, 高輝度放射光広角 X 線回折法により熱イミド化過程における分子鎖の配向度を定量的に評価した.

## 【実験】

合成した PAE の構造式を Fig. 1 に示す. 50~70 wt% NMP 溶液に 25~60 °C で剪断変形を印加し一軸配向膜を得た. その後, 未乾燥の膜を水に浸漬し固体膜を剥離し, 室温で真空乾燥した. 乾燥配向膜の X 線回折像は高エネルギー加速器研究機構, Photon factory (BL-10C, BL-6A, 課題番号 2014G708, 2015G123, 波長 0.89Å, 検出器 PILATUS3 2M) で実施した. 昇温速度 10 °C/min とし, 40 °C-340 °C までの昇温過程において露光時間 10 秒で回折像を得た.

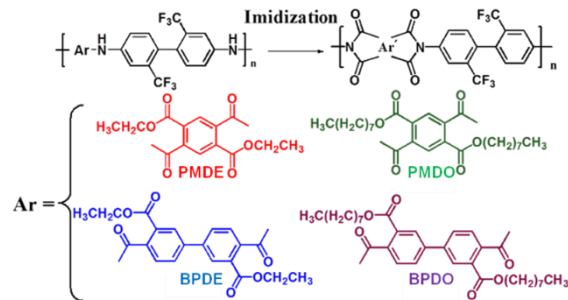


Fig. 1 Chemical structures of PAEs and resultant PIs

## 【結果・考察】

Fig. 2 に BPDE, BPDO の NMP 溶液の室温における偏光顕微鏡写真を示す. BPDO は 40, 50 wt% NMP 溶液中でそれぞれ等方相, 等方相と液晶相の共存相を, BPDE は 40, 50 wt% NMP 溶液中でそれぞれ等方相と液晶相の共存相, 液晶相を発現した. Flory の格子理論 [4] によると, 臨界濃度 (共存相が出現する最低の濃度) は分子の軸比 ( $L/D$ ,  $L$ : 分子長  $D$ : 短軸長) に反比例することが示されている. BPDE の方が BPDO に比べ, 臨界濃度が低いのは, アルキル側鎖長により分子面の長さ ( $D$ ), すなわち軸比が変化したためと考えられる. Fig. 3 に BPDE,

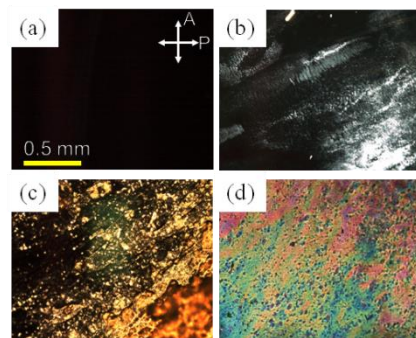


Fig. 2 Polarized optical microscope images of (a) 40 wt% BPDO, (b) 50 wt% BPDO, (c) 40 wt% BPDE, (d) 50 wt% BPDE in NMP. P: polarizer A: analyzer

BPDO の 50 wt% NMP 溶液の WAXD 測定結果を示す。どちらの系も散漫な散乱のみが観測されたためネマチック相と判断した。

調製した膜の面垂直方向から X 線を照射した際の広角 X 線回折 (WAXD) 像を Fig. 4 (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 と繰り返し単位の長さがほぼ対応していることから、流動方向に分子長軸が配向していると考えられる。散漫な散乱は分子鎖が  $ab$  軸面内方向での液体的な充填に対応する。従って、配向膜は剪断流動方向に分子長軸が配向し、繰り返し単位がスメクチック相様の層構造を形成すると考えられる。分子鎖の配向度を評価するため、分子鎖の液体的な充填に起因する散漫な散乱 ( $10 \text{ nm}^{-1}$ ) の方位角強度プロファイルを取得し、式(1)-(2)に従って一軸の配向秩序度  $S$  を評価した。

$$S = (3 \langle \cos^2 \varphi \rangle - 1) / 2 \quad (1)$$

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

ここで、 $\varphi$  は剪断流動方向と分子長軸のなす角、 $\langle \dots \rangle$  は統計平均、 $\beta$  は回折図形上での方位角、 $2\theta$  は散乱角を示す。熱イミド化前後での  $S$  の変化を Fig. 4 (c) に示す。BPDO 以外の試料は PI 薄膜も顕著な配向性を示した。PMDE, PMDO, BPDE は熱イミド化に伴って配向度が自発的に向上し、特に PMDO, BPDE は優れた配向制御能を示した。これはビフェニル基やオクチルエステル基の導入により液晶状態における粘度および液晶化温度が低下し、より容易に流動配向したためと考えられる。

### 【まとめ】

PI 前駆体である PAE にリオトロピック液晶性を付与することで、高い配向制御能が得られ、高配向 PI 膜が調製可能であることを示した。この PI 膜は無色透明かつ高い配向性を有していることから、機能性光学材料への応用が期待される。

### 【参考文献】

[1] Y. Terui, S. Matsuura and S. Ando, *J. Polym. Sci. Part B*, **43**, 2109-2120 (2005). [2] Y. Shoji, R. Ishige T. Higashihara, J. Morikawa, T. Hashimoto, A. Takahara, J. Watanabe and M. Ueda, *Macromolecules*, **46**, 747-755 (2013). [3] C. Neuber, R. Giesa and H. W. Schmit, *Adv. Func. Mater*, **13**, 387-391 (2003). [4] P. J. Flory, *Math. Phys. Eng. Sci.*, **234**, 73-89 (1956).

【謝辞】 高エネルギー加速器研究機構の清水・五十嵐両先生に深く御礼申し上げます。

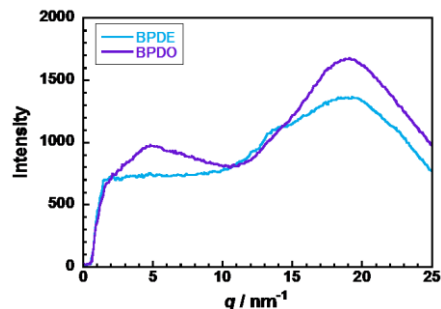


Fig. 3 WAXD intensity profiles of 50 wt% PAE solutions

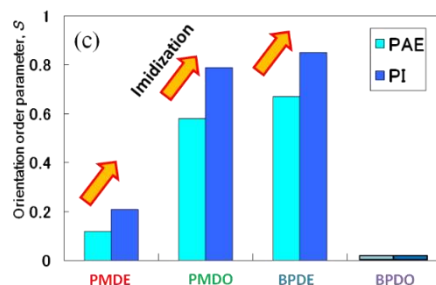
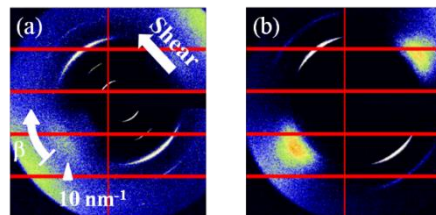


Fig. 4 WAXD patterns of (a) BPDE (PAE), (b) BPDE (PI). (c) Orientation order parameter,  $S$  of PAEs and resultant PIs