

ポリイミドの液晶性前駆体に導入した光学活性脱離基と秩序構造

(科学大物質理工) [○]山本 阜大, 石毛 亮平

【要旨】

本研究では、高耐熱性を有する全芳香族ポリイミドの液晶性前駆体であるポリアミド酸エステル(PAE)の脱離基として光学活性アルコールを導入し、その固体構造について検討した。側鎖の掌性が統一された側鎖型高分子のモデル化合物では、そのラセミ体と異なり主鎖周りの回転障壁が非対称になることが報告されており¹、本 PAE においても同様の効果が期待される。X 線散乱法および偏光赤外分光法に基づき分子形態を評価し、側鎖脱離基として導入された光学活性基が主鎖形態および高次構造に与える効果について検討した。

【緒言】

主鎖の結合位置がパラ位のみに制御された直線性の高いポリアミド酸エステル(PAE)は濃厚溶液中で液晶相を発現し、脱離基として長鎖アルキル基を導入することで液晶相の温度域が室温まで低下する²。興味深いことに、PAE は側鎖長が大きくなると、その溶液はサーモトロピック液晶が形成するスメクチック相に類似した層構造を有するリオトロピック・スメクチック液晶(LSm)を発現する。この LSm 相を発現する PAE 溶液を配向処理した後に乾燥・熱処理すると、誘起された配向は緩和することなく閉環反応が進行し、高配向の剛直ポリイミド膜が得られる²。本研究では、側鎖に光学活性またはそのラセミ体であるアルコールを導入した PAE を新規に設計・合成し(Fig. 1)、その秩序構造を X 線散乱法、および赤外分光法に基づいて詳しく解析することで、光学活性基の導入による分子形態の制御、およびキラル構造の固定化の可能性について検討した。また、キラルネマチック液晶構造の固定化を志向し、分子長が異なるジアミンを共重合することで、ネマチック液晶(N)の温度の室温域への拡大を図った。

【実験】

PAE の合成は、Fig. 1 に示す 2-オクタノール、(S)-2-オクタノール、および (R)-2-オクタノールを導入した 3 種類の PMDA ハーフエステル化合物のパラ体と、含フッ素芳香族ジアミンである TFDB(ビフェニル)および TFDT(ターフェニル)をモノマーとして、TFDB/TFDT の仕込み比を 100/0, 50/50, 0/100 に設定して、低温溶液重合法により各 PAE 合成した。以下では各 PAE について、側鎖の光学活性(S, R, rc)とジアミンの比率を用いて S-PAE 1/1(側鎖アルコールが S 体、TFDB/TFDT = 50/50)のように表記する。各 PAE について濃度の異なる NMP 溶液を調製し、昇温過程の POM 観察から相図を作成した。PAE の 0.5wt% NMP 溶液の小角 X 線散乱(SAXS)測定を行い、SAXS 強度曲線の Guinier 領域と Porod 領域の境界の q 値(q^*)が持続長(l_p)に反比例する関係^{3,4}を用いて l_p を評価した。さらに、PAE の 60wt% NMP 溶液にせん断

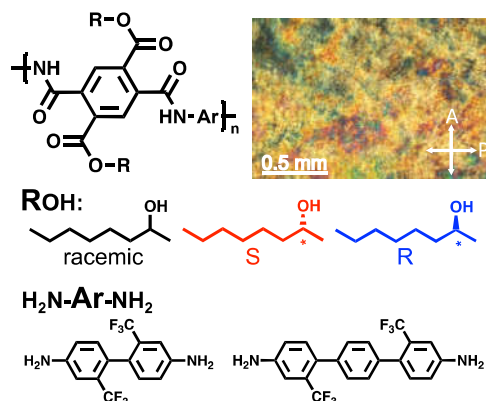


Fig. 1 Chemical structures of PAE and POM image of LC solution (S-PAE 1/1).

変形を印加して乾燥させた配向膜、およびその配向膜を 80°C にて 5 h, 50wt%PAE 溶液と共存させて溶媒アニールを行った配向アニール膜をそれぞれ作製した。各配向膜について微小角入射広角 X 線散乱 (GI-WAXS) 測定, 広角 X 線散乱 (WAXS) 測定, 偏光 ATR-FTIR 測定および KI 水溶液を用いた浮沈法による密度測定を行い, 秩序構造および分子鎖形態について解析した。

【結果と考察】

PAE 1/0 (TFDB ホモポリマー) の側鎖光学活性と分子形態

S-PAE 1/0 の液晶臨界濃度は, rc-PAE 1/0 と比べて低濃度側に偏移した (Fig. 2)。また, S-PAE 1/0 の希薄溶液の SAXS 強度曲線の q^* は, rc-PAE 1/0 と比べて低 q 側に偏移したことから (Fig. 3), 側鎖が光学活性になることで l_p は増加することが示された。PAE 中で自由回転が可能な結合はアミド (C-N) 結合を除いて全て分子軸に平行であるため, C-N 結合以外の結合の二面角が変化しても持続長は変化しない。したがって, 評価された持続長の変化は C-N 結合の二面角の変化に対応すると考えられる。すなわち, 光学活性基の導入がアミド基周りの回転を抑制したために l_p が増加し, その結果として液晶臨界濃度が高くなったと考えられる。

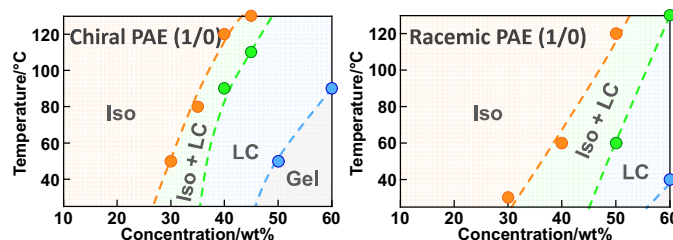


Fig. 2 Phase diagrams of S-PAE 1/0, rc-PAE 1/0.

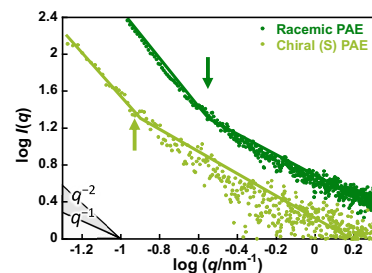


Fig. 3 SAXS intensity profiles of dilute solutions of S-PAE 1/0 and rc-PAE 1/0.

さらに側鎖の光学活性により生じる固体中の分子鎖形態の変化について検討するため, 溶媒アニールにより周期秩序性を高めた配向膜について, X 線が膜面に平行および垂直な配置で透過 WAXS 測定を行った (Fig. 4)。得られた WAXS 像の散漫な回折斑点から結晶格子定数を決定した。分子鎖方向に平行な c 軸長は, S-, および R-PAE 1/0 では繰り返し単位の約 2 倍, ラセミ PAE (1/0) では約 4 倍であった。また, l が奇数の $[00l]$ 回折は観測されなかったことから, 格子は C_{2v} 対称性を有すると考えられる²。各像で観測された回折斑点の位置関係は S-PAE 1/0 と rc-PAE 1/0 のいずれも結晶格子の bc 面が基板に平行に配向したモデルで説明できる。

この結晶格子内の分子鎖の充填様式を決定するため, 偏光 ATR-FTIR 測定 (Fig. 5) を行った。また, ATR-FTIR 測定から配向膜の XYZ 軸 3 方向の消衰係数スペクトルを取得

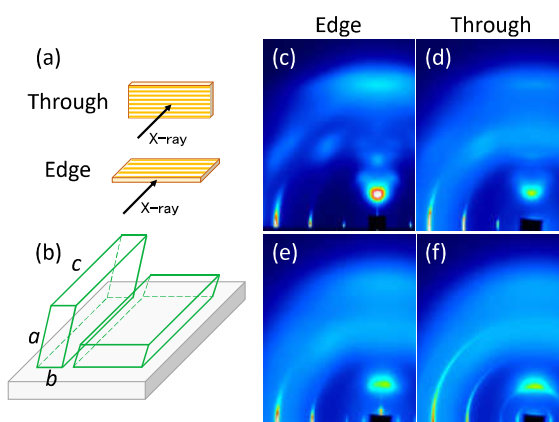


Fig. 4 (a) Cartoons of incident X-ray direction, (b) orientation of crystal lattice and WAXS images of shear-oriented films after solvent annealing (c,d) S-PAE 1/0 and (e,f) rc-PAE 1/0.

し², 分子鎖軸(x 軸)周りの回転角 ψ の余弦二乗平均値 $\langle \cos^2 \psi \rangle$ を, アミド結合の CO 伸縮振動の吸収の二色比を用いて評価した. その結果, $\langle \cos^2 \psi \rangle$ は両者とも 0.7 以上となり, xz 面が平均的には基板に垂直に配向していることが示された. 以上の結果より, 結晶格子の a 軸は側鎖がなす層の積層方向, b 軸は PMDA の芳香環が積層する方向に対応すると結論付けた.

上述の結果は, S-PAE 1/0 と rc-PAE 1/0 の分子形態がそれぞれ異なることを示している (Fig. 6). S-PAE 1/0 の c 軸長が繰り返し単位長の約 2 倍であることは, PMDA の両端のアミド基の C=O 基が逆平行になる「S」型配置の形態 (Fig. 6(a)) のみをとるためであると考えられる (Fig. 6(b)). その一方, rc-PAE 1/0 の c 軸長が繰り返し単位長の約 4 倍である結果から, 前述の S 型配置と, アミド基の C=O 基が平行になる「U」型配置が交互に連なると考えられる (Fig. 6(c)). 両者の形態の差異から, 側鎖の光学活性により主鎖形態が変化しうることが確認された. ただし, 本系では Sm 相の層構造に適合する分子形態として, アミド基の平面性が保持されるジグザグ形態が発現し, らせん状形態のような特有のキラル構造は認められなかった.

前駆体における分子形態の差異が側鎖脱離過程を経ても残存するかを確認するため, 上記の溶媒アニール処理配向膜に対して昇温過程における GI-WAXS 測定を行った. Fig. 7 に示した 270°C での GI-WAXS 像において, rc-PAE 1/0 では小角域における Sm 層反射の残存しているが, その他には明確な差異は確認されなかった. キラル側鎖脱離後の構造の差異に起因する回折および散乱は, より広角域に出現する, または低強度であるために観測が困難であったと考えられる.

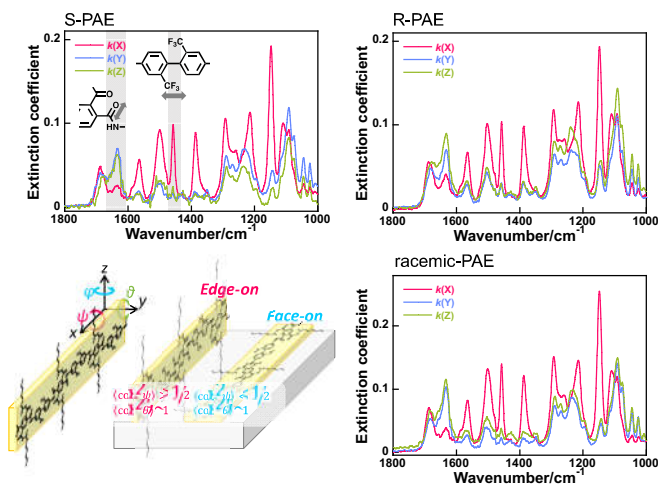


Fig. 5 Extinction coefficient spectra in each direction of refractive indices of shear-oriented films after solvent annealing.

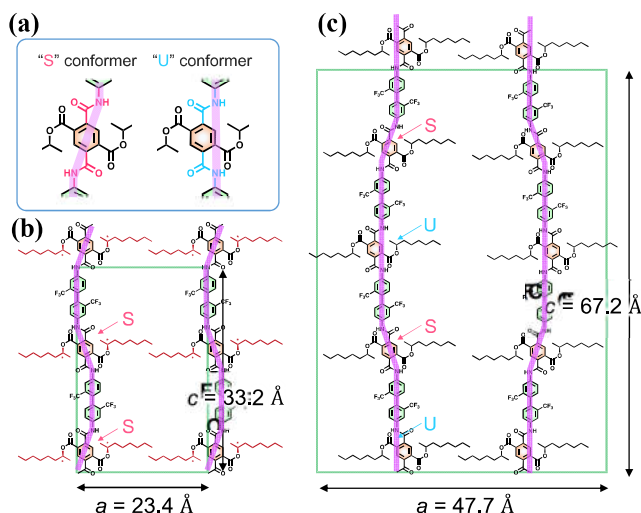


Fig. 6 (a) “S” and “U” conformation of amide bonds and molecular storage in crystal lattice of (b) S-PAE and (c) racemic-PAE.

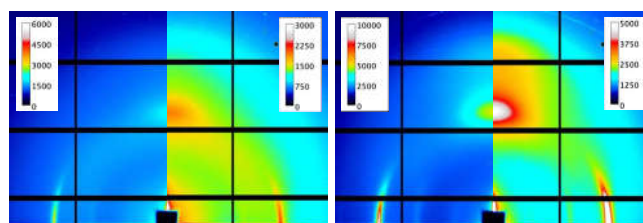


Fig. 7 GI-WAXS images of shear-oriented films after solvent annealing at 270°C (a) S-PAE 1/0 and (b) rc-PAE 1/0.

分子長の異なるジアミンの共重合によるキラルネマチック液晶発現を志向した検討

TFDT のみをジアミンモノマーに用いた PAE 0/1 は光学活性に関わらず溶解性が低下し、濃厚溶液中では結晶相が発現した (Fig. 8). また, PAE 1/0 は Sm 相から N 相への相転移温度 80°C 付近において流動性が上昇したが, 共重合体 PAE 1/1 の液晶相は温度に関わらず PAE 1/0 に比べて高い流動性を示した.

PAE 1/1 が室温域で発現する液晶相を決定するため, セン断処理後に 40°C で乾燥させた PAE 1/1 の配向膜に対し GI-WAXS 測定を行った. 配向方向に対応する赤道線上には, Sm 層反射に由来する鋭い回折は確認されず, N 相でよく上下に広がった筋状の散乱のみが観察された (Fig. 9). ジアミンの分子長の不整合によって Sm 液晶の層構造形成が阻害され, 室温でも N 相を発現したと考えられ, N 相温度域の大幅な拡大に成功した.

【結論】

希薄溶液の SAXS 測定および濃厚溶液の偏光顕微鏡観察から, 全芳香族 PI の液晶性前駆体 PAE の側鎖に導入されたキラル脱離基による持続長の増大および液晶臨界濃度の低下を確認した. また, PAE 配向膜の GI-WAXS, 透過 WAXS, 偏光 ATR-FTIR 測定により光学活性の有無による分子形態の差異が明らかとなり, 側鎖の光学活性によってアミド結合の二面角の回転障壁が非対称化し, 二面角に偏りが生じることで持続長が増加したと考えた.

さらに, 分子長の異なるジアミンの共重合により N 相温度を室温まで拡大することに成功した. 今後はキラルネマチック液晶構造の固定化の検討を進める.

【参考文献】

- [1] F. Auriemma, C. De Rosa, and P. Corradini, *Macromol Chem Phys* **2004**, 205, 3, 390–396.
- [2] K. Tanaka, S. Ando, R. Ishige, *Macromolecules* **2019**, 52, 13, 5054–5066.
- [3] A. N. Semenov, A. R. Kokhlov, *Sov. Phys. Usp.* **1988**, 31, 988–1014.
- [4] Li et al., *Macromolecules* **2012**, 45, 3, 1595–1601.

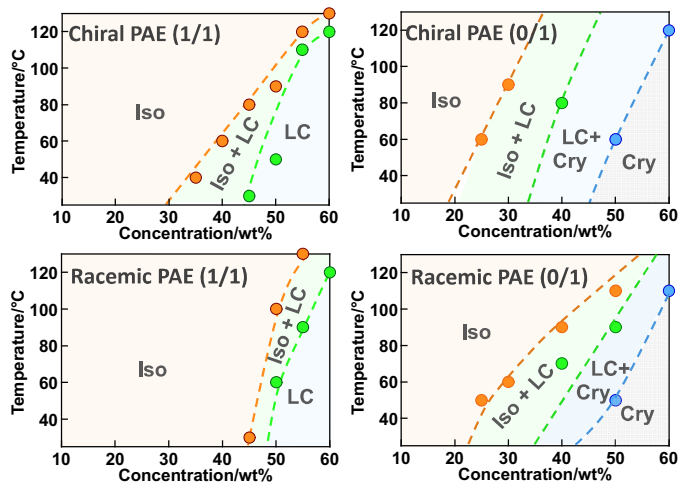


Fig. 8 Phase diagrams of S-PAE 1/1, rc-PAE 1/1, S-PAE 0/1, and rc-PAE 0/1.

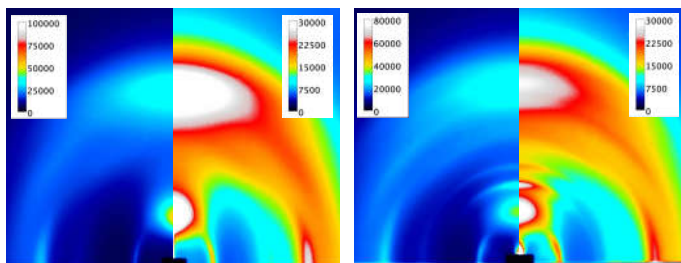


Fig. 9 GI-WAXS images of (a) S-PAE 1/1 and (b) rc-PAE 1/1.