

液晶性ポリイミドにおける特異な構造相転移の広角 X 線回折測定による解析 Wide-angle X-ray diffraction analysis for characteristic phase transition behavior liquid-crystalline polyimide

石毛亮平^{1,*}, 田中和幸¹, 藤原 瑛右¹, 安藤慎治¹¹東京工業大学物質理工学院応用化学系, 〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1-E4-5Ryohei ISHIGE^{1,*}, Kazuyuki TANAKA, Eisuke FUJIWARA and Shinji ANDO¹¹Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552, Japan

1 はじめに

P-11TPE (図 1) は, 熔融状態 (昇温過程 228–240 °C) でネマチック液晶 (N) 相を発現する[1].

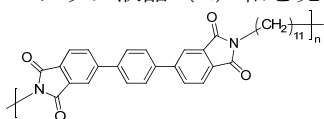


図 1. P-11TPE の構造式

N 相より紡糸した高配向結晶性繊維 (直方晶, $a = 12.5 \text{ \AA}$, $b = 4.56 \text{ \AA}$, $c = 47.4 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) を室温で一軸延伸すると, スメチック液晶相への構造転移を経て破断すると報告されている[2]. 巨視的な延伸率と結晶格子歪みが良く一致することから, 格子歪みが閾値を超えると, 結晶–液晶相転移が誘起されると推察される (延伸実験は, 現在進行中). 一方, P-11TPE を準静的に昇温した場合は, 結晶格子は膨張し, 228 °C 付近で結晶相から液晶相へ一次転移する. 一般に, 繊維試料の延伸により格子の c 軸長が増大するのに対し, 昇温では格子は ab 軸方向に膨張し分子鎖間距離が増大する. 本研究は, 準静的な昇温に伴う格子歪みと結晶–液晶相転移の相関を解明することを目的として, 昇温過程における 11-TPE 繊維試料の結晶格子熱膨張挙動を広角 X 線回折 (WAXD) 測定に基づいて解析した.

2 実験

本実験は BL-10C にて実施した (波長: 0.89 \AA , カメラ長: 246 mm , 検出器: PILATUS3 2M). P-11TPE の繊維試料は, ネマチック相より紡糸した後に $125 \text{ }^\circ\text{C}$ で 20 時間熱処理して調製した. 試料の昇温にはメトラー・トレード社製ホットステージ FP82HT を使用し, 所定温度に到達後 5 分間保持した後に X 線を 10 s 露光して, WAXD 像を得た.

3 結果および考察

図 2 に $50 \text{ }^\circ\text{C}$ で撮影した P-11TPE 繊維試料の WAXD 像を示す. (001) 回折が子午線上に観測され, 各層線上の回折が赤道線に平行に観測されていることから, 結晶が直方晶に帰属されることを確認した. また, $50\text{--}210 \text{ }^\circ\text{C}$ の温度範囲で $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 毎に計測した回折位置 (図 2 右) より, 昇温過程で結晶格子が a, b 軸方向に膨張し, c 軸方向に収縮することが分かる.

P-11TPE 配向繊維試料の WAXD 像 (繊維軸は子午線方向)

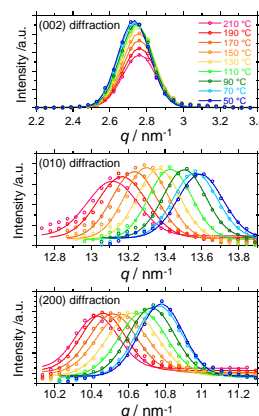
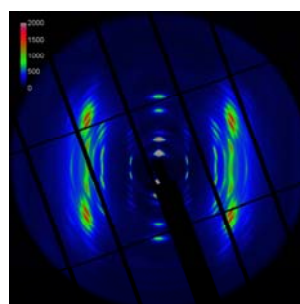


図 2, P-11TPE の繊維試料の WAXD 像 (左側, 繊維軸は垂直方向) 及び回折ピーク位置の温度依存性 (右側, 上より (002), (010), (200) 回折位置を示す強度プロット).

図 3 に格子定数と体積の増分の温度依存性を示す.

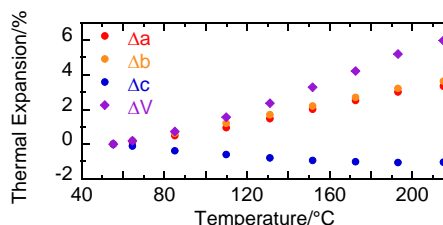


図 3, 格子定数及び格子体積の熱膨張挙動

結晶–液晶相転移近傍で a, b 軸長が増大しつつ一方, c 軸長は一定値に漸近している. この結果より, $150 \text{ }^\circ\text{C}$ まではスペーサー部の *trans* 形態の分率が減少し横方向へ広がりつつ体積が膨張するのに対し, $150 \text{ }^\circ\text{C}$ より高温側では相互作用が減少することで, スペーサー部の形態変化を伴わずに分子鎖間距離が増大することが示唆される.

4 まとめ

液晶性ポリイミド P-11TPE の結晶格子の熱膨張挙動を昇温過程の WAXD 測定に基づき解析し, スペーサー部の形態変化とそれに次ぐ分子間相互作用の減少により格子体積が増大することを見出した.

参考文献

- [1] Kaneko *et al. Macromolecules* **1995**, *28*, 6368–6370.
[2] Kaneko *et al. Macromolecules* **1997**, *30*, 4244–4246.

....., tkuj ki gB r qn(o gt0kgej Cæ0r "