

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 ANDO¹¹Dept. Chem. Sci. Eng. 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].

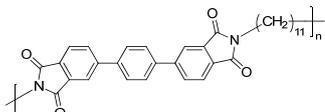


図 1. P-11TPE の構造式

N 相より紡糸した高配向繊維 (直方晶, $a = 12.5 \text{ \AA}$, $b = 4.56 \text{ \AA}$, $c = 47.4 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) は室温で 30% 以上一軸延伸することが可能で, 破断直前にスメクチック (Sm) 構造へ転移すると報告されているが, 破断までのごく短い時間にその構造を明確に捉えることは困難であった[2]. そこで本研究では, 高強度放射光 X 線源を利用した一軸延伸過程におけるその場広角 X 線回折 (WAXD)・小角 X 線散乱 (SAXS) 実験を実施し, 格子歪みと構造転移の相関を検証した.

2 実験

本実験は BL-6A にて実施した (波長: 1.50 \AA , カメラ長: 147.7 mm および 2501 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, $180 \text{ }^\circ\text{C}$ で 1 時間熱処理して調製した. 試料台の上に設置したリンカム社製加熱延伸ステージ TST350 をハッチ外より PC で制御し, 単繊維試料 (直径 $85 \text{ }\mu\text{m}$) を室温下一軸延伸した. 延伸速度は $2.5 \text{ \%}/\text{min}$ とした. WAXD および SAXS 測定では, 各々 X 線の露光時間を 10 s (歪み 0.5% 毎), 60 s (歪み 2.5% 毎) とした.

3 結果および考察

図 2 に歪み $\varepsilon = 0, 28, 34\%$ で撮影した P-11TPE 繊維試料の SAXS および WAXD 像を示す. SAXS 像には結晶-非結晶の長周期構造に由来する 1 次および 4 次散乱ピークが観測された. これらの散乱は歪みの増大と共に小角側へシフトした. 破断直前の $\varepsilon = 34\%$ において SAXS 像の散乱ピーク強度は大幅に減少し, また WAXD 領域では結晶格子由来の鋭い回折が消失し, Sm 相構造様の散乱像が得られた. 図 3 に応力歪み曲線および各格子定数と長周期の歪みの延伸歪み依存性を示す. 長周期と c 軸の歪みは一致しており, 結晶格子と非結晶部が均一に延伸されたことが示唆される. c 軸方位の格子歪みは巨視的

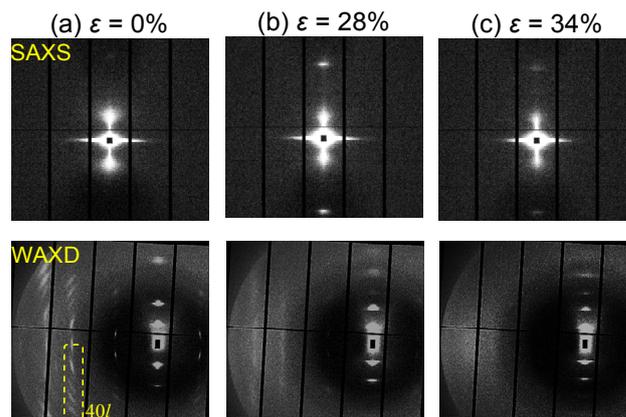
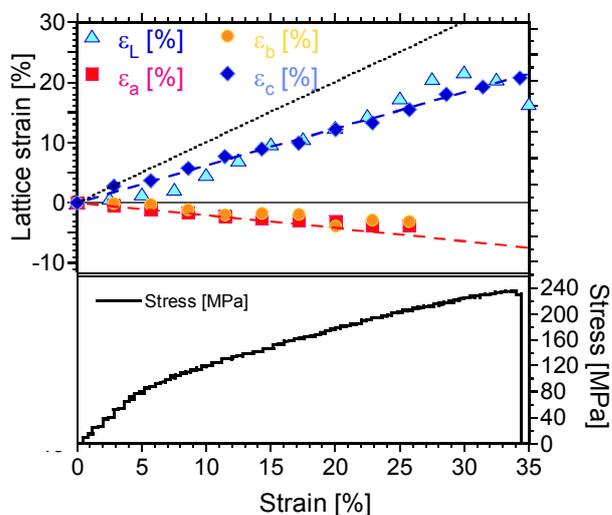


図 2. P-11TPE の繊維試料の SAXS (上) および WAXD 像 (下). 繊維軸は垂直方向.

図 3. 短繊維試料の応力歪み曲線 (下) と格子定数 a, b, c 歪み $\varepsilon_a, \varepsilon_b, \varepsilon_c$, および長周期の歪み ε_L の延伸歪み (strain) 依存性 (上).

歪みに対して直線的に増加するものの, 傾きは 0.6 程度であり, 延伸による分子鎖間の滑りが示唆される. また, $40l$ 回折が延伸と共に子午線方向に広がりつつ消失する結果は a, b 軸方向の秩序性が延伸と共に低下することを意味し, このことも分子間滑り運動を支持している.

4 まとめ

液晶性ポリイミド P-11TPE の短繊維試料の一軸延伸による結晶格子および長周期構造の変形過程をそ

の場 WAXD および SAXS 測定に基づき解析し、分子鎖の滑りにより Sm 相へ転移することを見出した。

謝辞：試料をご提供いただきました渡辺順次 先生(東京工業大学)ならびに金子達雄 先生(北陸先端科学技術大学院大学)に深く感謝申し上げます。

参考文献

[1] Kaneko *et al. Macromolecules* **1995**, 28, 6368–6370.

[2] Kaneko *et al. Macromolecules* **1997**, 30, 4244–4246.

rishige@polymer.titech.ac.jp