

アルキルスルホン化ポリイミド主鎖一軸配向膜の 吸湿により発現する液晶構造解析

Analysis of liquid crystal structure due to water uptake in alkyl sulfonated polyimide
monoaxial orientation film

○後藤 峻介¹、原 光生¹、長尾 祐樹²、永野 修作³(1. 名大院工、2. JAIST、3. 名大 VBL)

○Ryosuke Goto¹, Mitsuo Hara¹, Yuki Nagao², Shusaku Nagano³

(1. Grad. Sch. of Eng., Nagoya Univ., 2. JAIST, 3. Nagoya Univ. VBL)

E-mail: snagano@apchem.nagoya-u.ac.jp

【緒言】我々は、耐薬品性や耐熱性に優れるポリイミド骨格を持つアルキルスルホン化ポリイミド(ASPI)の薄膜が、加湿下にて基板に対して平行なラメラ構造を形成し、面内方向に高いプロトン伝導性を示すことを報告している¹⁾。本研究では、側鎖にアルキルスルホン基を導入したポリイミド系高分子のプロトン伝導性と分子組織構造の相関を解明することを目的とし、アルキルスルホン化ポリイミド(Figure 1)主鎖一軸配向膜を作製し、その詳細な液晶構造解析の結果を報告する。

【実験】主鎖一軸配向膜は、濃厚溶液にずり応力(shear stress)をかけることにより作製した。アルキルスルホン化ポリイミドの濃厚溶液は、水/THF(50:50)混合溶媒を用いて濃度 10 wt% に調製した。CaF₂ 基板に濃厚溶液を滴下し、バーコーターにて塗布することで一軸配向膜を得た。偏光赤外吸収スペクトルを測定し、その赤外二色性から一軸配向膜面内方向の配向度を算出した。湿度制御下 *in-situ* 斜入射 X 線散乱(GI-SAXS)測定により一軸配向膜の加湿下の構造解析を行った。また、shear 方向に対し平行および垂直方向の交流インピーダンス測定を行い、プロトン伝導度の主鎖配向異方性を評価した。

【結果・考察】shear 配向による ASPI-2 一軸配向膜の偏光赤外吸収スペクトル測定を行った結果、高い配向度($D.R. = 0.3$ 程度)の一軸配向性を有していることがわかった。Figure 2 に ASPI-2 一軸配向膜を用いて加湿下の GI-SAXS 測定を行った結果を示す。乾燥下では、shear 方向に対して垂直に X 線を入射した場合、 $2\theta = 5.41^\circ$ ($d = 1.6$ nm)の散乱ピークが面内方向に観察され(Figure 2a)、ポリイミド主鎖のユニット間隔に由来するピークに帰属できる。このピークは、shear 方向に対して平行方向に入射した場合は観察されず(Figure 2c)、主鎖が shear 方向に一軸に配向していることが GI-SAXS 測定からも裏付けられる。一方、ポリイミド主鎖間のパッキング(ch-packing)に相当する散乱²⁾が面外方向 $2\theta = 17.7^\circ$ ($d = 0.5$ nm)、また、 $2\theta = 5.70^\circ$, 5.88° ($d = 1.5$ nm)にライオトロピック性ラメラ構造由来の散乱¹⁾が観測された。これらの散乱は、shear 方向に平行および垂直方向の入射によっても観察され、基板面に対し平行な平面構造をとっていることが推察される。

加湿下では、ラメラ構造の散乱ピークは、湿度とともに小角側へシフトし、強度が増加した(Figure 2b および d)。これは、加湿に伴う water uptake によるライオトロピックラメラ構造の面間隔の増加と規則性の向上を示す¹⁾。この際、加湿下においても ch-packing 由来のピークは、ほぼ変わらない位置に観察されていることが確認できる。これらの結果から、薄膜中の ASPI は、ポリイミド主鎖が基板に平行に会合した平面が二層重なった構造(バイレイヤー構造)を形成し、そのバイレイヤー構造を単位としたライオトロピックラメラ相をとる。ASPI 薄膜面内方向の高いプロトン伝導性は、バイレイヤーを単位とする層間に water uptake がなされることで、面間隔が増大することに起因していることが分かった。

1) K. Krishnan et al., *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2, 6895.

2) J. Wakita et al., *Macromolecules*, **2010**, 43, 1934.

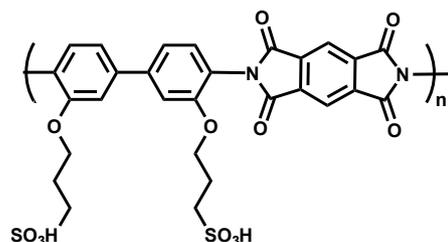


Figure 1. Chemical structure of ASPI
Orthogonal

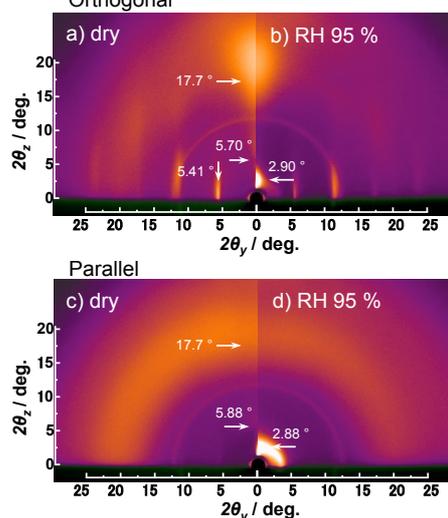


Figure 2. 2D GI-SAXS patterns of ASPI taken with the X-ray incident orthogonal (top) and parallel (bottom) to the shearing direction at dry (a, c) and relative humid 95% (b, d) conditions