

テルフェニルジイミド基をメソゲン骨格に持つポリイミドモデル化合物の液晶性

東工大 ○前田治彦・井上達雄・柿本雅明・今井淑夫・渡辺順次

目的) 近年、液晶性ポリイミドに関する研究が活発になってきている。そのなかでわれわれは、テルフェニルジイミド基をメソゲン骨格に持つ液晶性ポリイミドを合成した。元来、ポリイミドは分子間相互作用が強く、液晶性を持つにはエステル基等の他の官能基を導入する必要がある。一方、テルフェニルジイミド基を有するポリイミドは他の官能基を必要とせず液晶性を示し、非常に興味深い。本研究では、このテルフェニルジイミド基の液晶中における役割を調べるために、この液晶性ポリイミドのモデル化合物 (TPI-n) を合成し、その基本的性質について検討した。

合成) 昇華精製したテルフェニルテトラカルボン酸と、蒸留精製したアルキルアミンを用いて溶融合成を行った。得られた化合物は、クロロホルム-メタノール溶媒で再結晶した。

またこれは、薄層クロマトグラフィーで単一のものであること、¹³C NMRとIRで目的とする化合物であることを確認した。

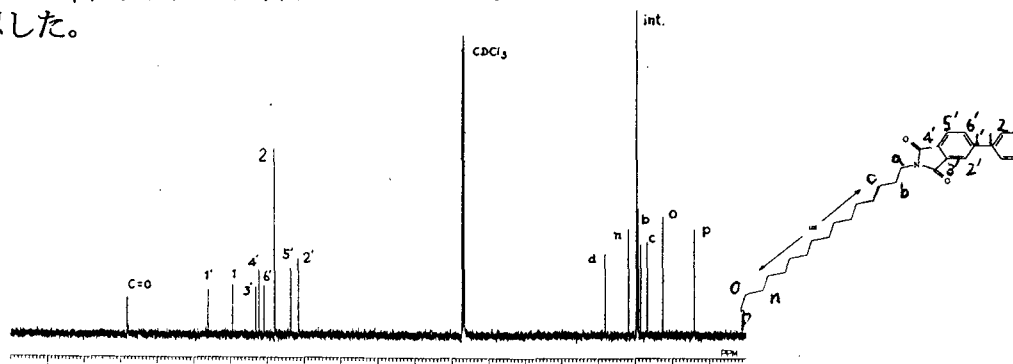
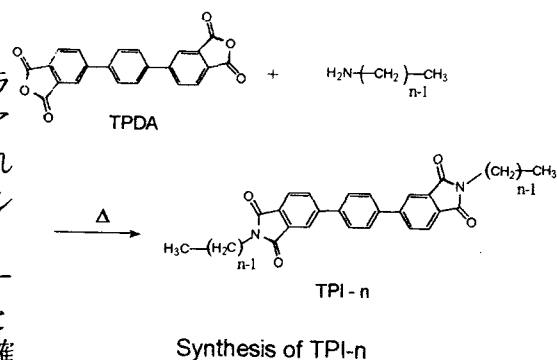


Fig.1 ¹³C NMR spectrum of TPI 16 in CDCl₃

結果と考察

(1) DSC測定

モデル化合物 (TPI 18) のDSCサーモグラムを図2に示す。昇温過程で2本のピーク、降温過程で3本のピークが現れた。図3は、転移温度を炭素数nに対してプロットしたものである。T_i 転移温度はnが増加するにつれて下がり、T_{LC-K} 転移温度はnの増加に伴い上昇していく。転移エンタルピーは、T_i 転移ではnによらず一定だが、T_{LC-K} 転移ではnに伴って増加し、スペーサーが短いものでは (n = 8 ~ 12) 偶奇効果が見られた。従って、このT_{LC-K} 転移はメソゲンの融解を伴っていると考えられる。次にモデル化合物の転移エンタルピーを、n-アルカンの溶融エンタルピーと比較した (図4)。n-アルカンの溶融エンタルピーの炭素数nに対する傾きを、アルキ

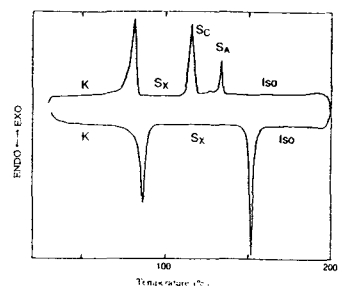


Fig.2 DSC Measurement of TPI 18 (rate: 10°C/min)

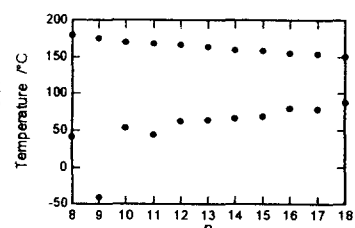


Fig.3 Transition Temperature of TPI-n

ル鎖の溶融に必要なエンタルピーと考えれば、結晶-液晶転移においてアルキル鎖は完全に融解しておらず、そのおよそ半分の炭素が溶融状態にあるということが出来る。言い換えると、伸びきり鎖のなかにはある程度のゴーシュの部分が含まれている。また結晶相から等方相までの総エンタルピーは、*n*-アルカンの溶融エンタルピーに満たないので、等方相でもアルキル鎖は完全な液体状態になっているわけではないということが分かる。

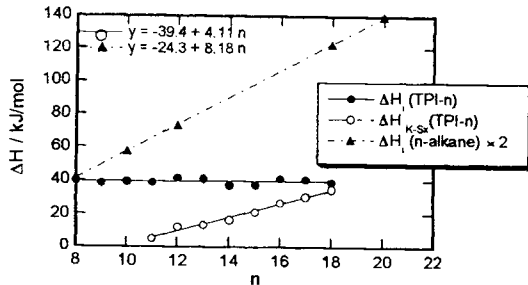


Fig. 4 Transition Enthalpy

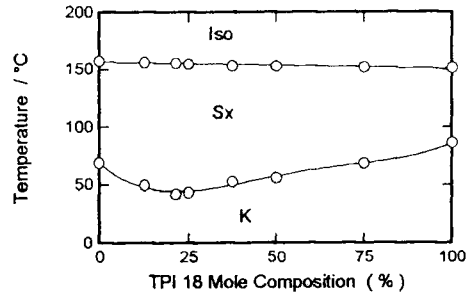
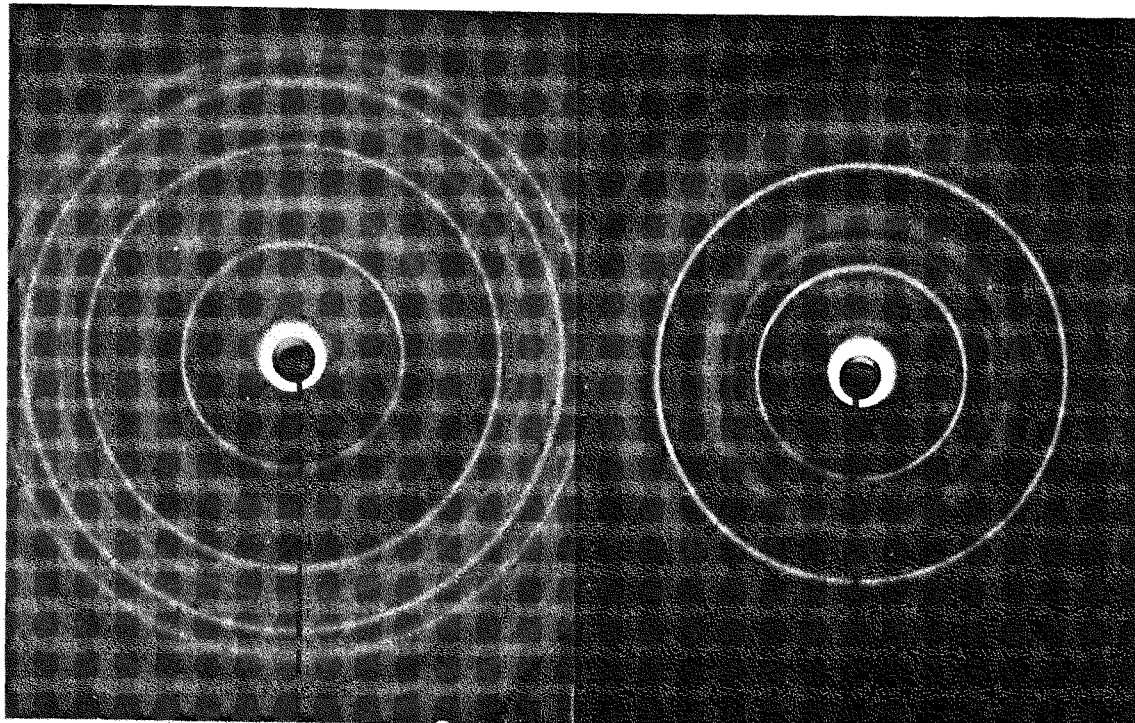


Fig. 5 Transition Temperature of TPI 14/18

n = 14、18を用いて混合試験を行った。等方相転移では共融効果がみられなかったためこの中間相は液晶相であり、一方その下の転移では共融効果が見られたので、液晶の下相は結晶相であると考えた。

(2) WAXD観察



(a)30°C(K)

(b)100°C(Sx)

Fig.6 WAXD Patterns for TPI-16 (a)30°C(K),(b)100°C(Sx)

TPI 16の写真を示す。30°Cの写真は広角側まで鋭い反射が見えるのに対し、100°Cのものでは広角側の反射は散漫になっている。このことからこの相は液晶相であることが示唆される。層構造に由来する反射が小角側に出ており、これから算出される層間隔は、30°Cの方がせまくなっている。この層間隔を炭素数nに対してプロットすると、n=9~18において直線状になり、これらの化合物は層内で同じ様な構造をとっていると考えられる。この直線のゼロ外挿値は30°Cで16.7 Å、100°Cで14.8 Åである。分子モデルよりメソゲン長は17.5 Åであることから、結晶状態ではメソゲンは層法線に対してほぼ平行状態になっており液晶状態では傾斜していることがわかる。

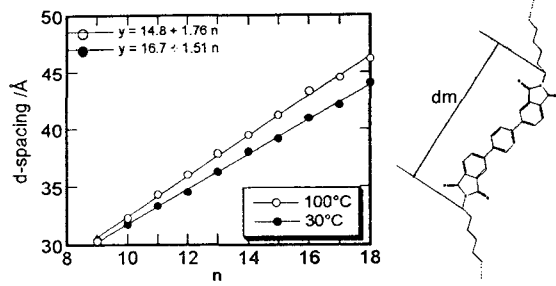


Fig.7 d-spacing of TPI-n dm = 17.472 Å

(3) 偏光顕微鏡観察

偏光顕微鏡によりn=8~18においてスメクチックA相、スメクチックC相、より高次のスメクチック相(Sx)の光学組織を観察した。

TPI 18について説明する。まず200°Cまで昇温した後降温すると、130°Cでバトネ模様が現れ、これはすぐファンシェイブ模様に変化した。このときホメオトロピック部分は暗視野であったことから、この相はSAであると判断した。さらに降温していくと122°Cでファンシェイブはブロークンファンシェイブとなり、暗視野だった部分にはにシュリーレン模様が現れた。したがってこの相はSCであるとされる。さらに降温していくと118°Cで縞状組織が現れ、80°C付近で液晶-結晶転移と考えられるひび割れが見られた。118°Cの状態から140°Cまで昇温し1時間ほど熱処理を施すと、縞状組織がモザイク模様へと変わった。このようにこの中間相の光学組織が徐々に変化することから、この相はある程度の流動性を持っており、液晶相であることが裏付けられる。

SA相SC相はスペーサーの炭素数nが大きい方が安定である。これらの液晶相はnの小さいものでは一瞬しか見ることができないが、nが大きくなるにつれてSA相SC相が見える温度範囲は広がる。

(4) 13CNMR測定

固体13CNMRにおいて、結晶相では、内部メチレン鎖に由来するピークが34 ppmにでており、これはメチレン鎖がオールトランスの状態であることを示している。液晶相ではこのピークは31 ppmにシフトし、鎖中にある程度のゴーシュ部分が含まれるようになったことがわかる。

クロロホルム溶液の13CNMRでは、メチレン鎖に由来するピークは29 ppmにでており、完全ランダム状態であることが分かる。それに対して、固体13CNMRの等方相におけるピークは31 ppmであることから、メチレン鎖が完全な熔融状態になっているわけではないことが推測される。

一方芳香族領域では、1,1'の炭素に由来するピークが結晶液晶転移に伴い同様にシフトしていることからテルフェニルの二面角が変化しており、また3',4'の炭素に由来するピークのシフトおよびカルボニルに由来するピークのスプリットが狭まったことからイミド環にも何らかの変化が起こっていると考

れる。等方相では、液晶相と同様のコンフォメーションをとっているが、揺らぎが大きいのでピークがブロードになったものと思われる。

Table. Observed ^{13}C NMR Chemical Shifts for the aromatic carbon of TPI16 at the various temperature

	C=O	C1	C2	C1'	C2'	C3'	C4'	C5'	C6'
Crystal(25°C)	167.3,165.5	136.1	127.0	139.5	117.4	137.8	137.8	123.3	127.0
Sx (110°C)	168.4	139.8	128.2	144.4	119.7	134.3	132.7	125.6	132.7
Iso.(170°C)	168.2	139.6	126.8	144.2	119.6	133.3	132.6	125.4	132.6
Solution(CDCl ₃)	168.3	139.5	128.1	146.2	121.7	133.2	132.3	123.7	131.0

Table. Observed ^{13}C NMR Chemical Shifts for the aliphatic carbon of TPI16 at the various temperature

	a	b	c	int.	n	o	p
Crystal(25°C)	40.86	31.64	28.82	33.87	35.13	25.52	15.90
Sx (110°C)	39.70	29.89	28.92	31.35	33.09	23.67	14.74
Iso. (170°C)	39.60	29.69	28.72	31.25	33.00	23.58	14.64
Solution(CDCl ₃)	38.21	28.61	26.87	29.19	31.90	22.67	14.09

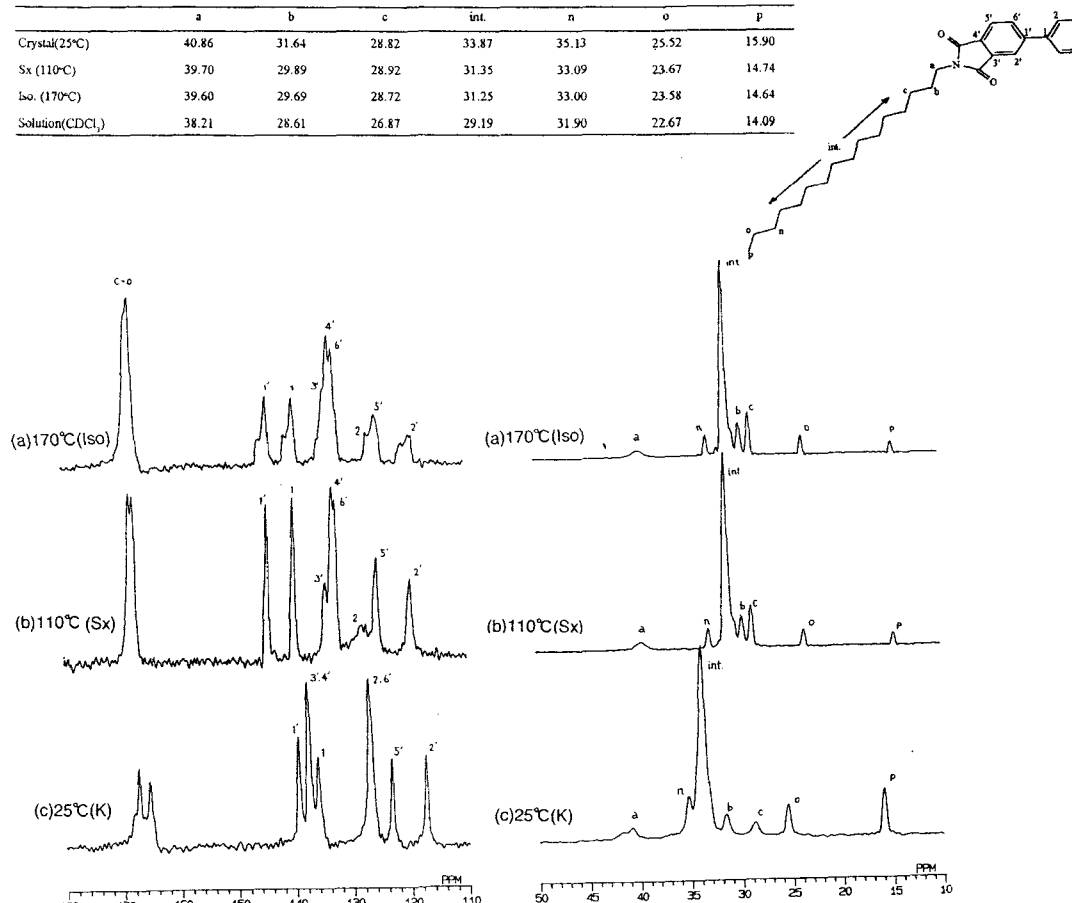


Fig. Expanded Aromatic Region of Solid-state ^{13}C TOSS CP/MAS NMR Spectra of TPI-16 (a)170°C (Iso), (b)110°C (Sx), (c)25°C (K)

Fig. Expanded Aliphatic Region of Solid-state ^{13}C TOSS CP/MAS NMR Spectra of TPI-16 (a)170°C (Iso), (b)110°C (Sx), (c)25°C (K)

結論

- 1) テルフェニルビスイミド基を有するポリイミドモデル化合物を合成し、種々の測定を行った結果、熔融液晶相を示すことがわかった。この化合物は、 S_A 相や S_C 相の他に、さらに高次のS相 (S_x) も示した。
- 2) S_x 相と結晶相のコンフォメーションを固体の ^{13}C NMR測定を用いて観察した。メソゲン部に関しては、テルフェニルの2面角が変化し更にイミド環にも違いが見られること分かった。また、スペーサー部には部分的な融解が見られた。
- 3) 等方相において広角X線回折測定と固体の ^{13}C NMR測定を行った結果、このイミド化合物は、等方化温度より高い温度においてすぐに等方的な挙動を示さず、ある程度の偏析が行われていることが確認された。