

論文の内容の要旨

論文題目 Preparation, Characterization and Physical Properties of Polyimide Gels

和 訳 ポリイミドゲルの合成と特性解析および物性

氏 名 賀 晃 皓

1. 緒言

高分子ゲルというのは溶媒を取り込んで膨潤した三次元網目高分子である。ゲルは液体の形を保つことができ、また反応性試薬や触媒を固定化して反応生成物の分離を容易にする高分子担体として利用されている。さらに、ゲルに特徴的な体積相転移を生かして、環境認識ゲルや刺激応答材料、薬剤徐放システムを作ることができ、機能材料としての応用が非常に注目されている。しかし、これまで知られている高膨潤度のゲルはビニル系ポリマーがほとんどであり、100℃以上の高温では使用できない。また、構造材料としてより大きな力学強度をもつゲルに対する期待も広がっている。

本研究では、有機溶媒中で膨潤収縮できる耐熱性高弾性率の高分子ゲルの実現を目指して、芳香族のポリイミドをゲルの網目鎖構造として導入し、新規なゲル材料としてのポリイミドゲルを初めて合成し、その特性解析と力学物性の評価を行なった。最初に、側鎖に水酸基を有する可溶性ポリイミドの高分子反応を用い、脂肪族ジイソシアナートを架橋剤として側鎖の水酸基を架橋させ、ポリイミドゲルの合成を行い、その架橋構造の有効性と安定性を検討した。次に、耐熱性と高弾性率を達成するため、架橋剤を多官能性芳香族アミンに変え、末端架橋による架橋構造の欠陥の少ない全てイミド結合よりなるポリイミドゲルの合成に成功した。そして、従来の高分子網目の理論に基づく弾性率の式(1)とスケーリング則に基づく理論に対応させながら、弾性率と膨潤

$$E = 3G = \frac{3ART\rho\phi_2^{1/3}(V_u/V_F)^{2/3}}{M_c} \left(1 - \frac{2M_c}{M_n}\right) \quad (1)$$

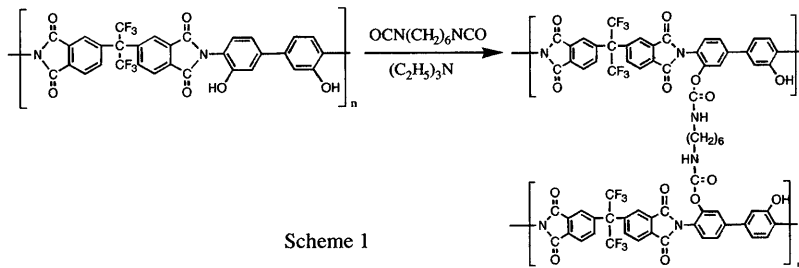
度との相関性を明らかにした。高分子網目の理論に基けば、1MPa以上の弾性率と約10の平衡膨潤度を同時に実現する可能性があることを示しているため、最後に、より秩序性の高い対称型三官能性アミンを用いて、内部に大きな空間をもつ耐熱性高強度のポリイミドゲルの合成に成功した。

2. 側鎖架橋型ポリイミドゲルの合成

官能基を有する高分子鎖間の高分子反応によりゲルの合成は、ゲルの合成法としてはよく知られている。官能基の選択によって様々な架橋構造ができるのはこの合成法のメリットであるが、高分子が可溶であることが必要である。

2.1 実験

フッ素を含む酸無水物 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride (6FDA)と水酸基を含むジアミン 3,3'-dihydroxy-4,4'-diaminobiphenyl (DHBP)を用いて、有機溶媒に可溶性ポリイミドを合成した。架橋剤としての hexamethylene diisocyanate (HDI)をポリイミドの N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)溶液に加え、DHBP の水酸基と架橋させることにより、ポリイミドゲルを得た(Scheme 1)。また、架橋剤の添加量を変えて、異なる架橋密度のゲルを合成した。



2.2 結果と考察

2.2.1 架橋反応と膨潤挙動

ゲル中の残存ゾル成分が THF による抽出され、UV スペクトルの測定から求めた(Table 1)。ゾル部分を除いた乾燥ゲルを DMSO-d₆ に 2 日間浸し、¹H-NMR スペクトルを測定し、架橋剤とポリイミド主鎖中の OH(10.2 ppm)の反応はほぼ 100%進行していることが明らかになった。ゾル部分を除いた乾燥ゲルを水/NMP 混合溶媒中に浸し、膨潤実験を行った。平衡膨潤までにかかる時間は約 4 日間で、全てのゲルは Fig. 1 のように NMP 濃度 80wt%以上から膨潤が始まっている。G-1b,G-2b,G-3b それぞれの平衡膨潤度は 35, 18, 9 に達している。

2.2.2 圧縮弾性率と架橋構造解析

光散乱測定から求めた $M_w=9.2 \times 10^4 \text{ g/mol}$, $\chi_1=0.36$, $\chi_2=-1.03$ と平衡膨潤度の実験結果を用い、排除体積効果や鎖間相互作用などを考慮した改良型 Flory-Rehner 理論の式(2)を使い、

$$\frac{\left(\frac{1}{2} - \chi_1\right)}{\left(1 - \frac{2M_c}{M_n}\right)} = \frac{\Phi_F}{\frac{M_c}{M_0}} \times \frac{5}{6} \left[\frac{6}{5} \left(f + \frac{1}{2}\right)\right]^{\frac{5}{2}} \left[Q^{25} - Q^{\frac{5}{4}}\right] - A_3 \left[\frac{6}{5} \left(f + \frac{1}{2}\right)\right]^{-\frac{9}{10}} Q^{-\frac{3}{4}} \quad (2)$$

Table 1. Hydroxyl group conversion ratio and physical properties of polyimide gels crosslinked with HDI

Sample	NCO OH	Conversion ratio (%)		Sol fraction (%)	Q	M _c (g/mol)	E' (MPa)	f _{eff} = n _{eff} /n _{link}
		-OH	-NCO-					
G-1a	0.13	15	100	7.2	35.3	1.70×10 ⁴	0.07	0.14
G-2a	0.48	58	100	0.7	17.8	0.91×10 ⁴	0.09	0.07
G-3a	0.97	100	100	0.0	8.9	0.29×10 ⁴	0.78	0.11

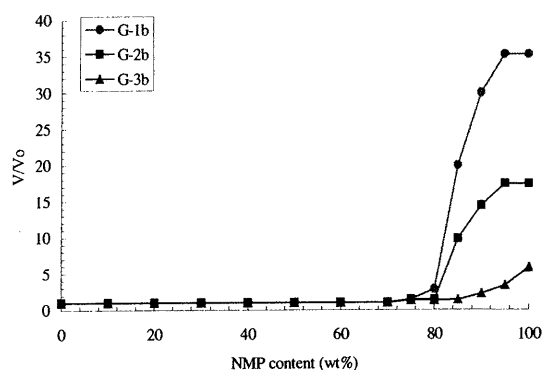
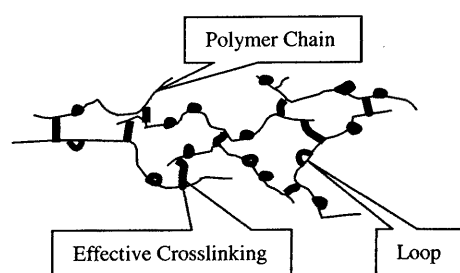


Fig. 1 Equilibrium volume change of gels in NMP/water mixed solvents at 20°C (V_0 corresponds to the volume of the initial dried gels)



Scheme 2

ゲルの架橋点間平均分子量 M_c と有効な架橋構造の割合 f_{eff} を計算し、 f_{eff} は平均的に約 10% しか占めていないことにより、大部分の架橋剤は分子内でループしていることが推測される (Scheme 2)。また、G-3b の圧縮弾性率 E' は同膨潤度の普通のビニル系ゲルの約数倍の 0.78MPa に達しているため、ポリイミドの剛直な主鎖がゲルの弾性率に寄与していると考えられる。

2.2.3 化学安定性と熱安定性

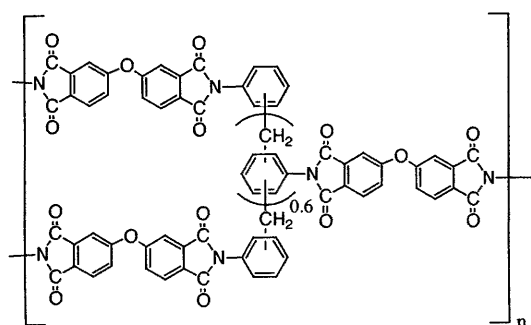
ウレタン結合は紫外線と熱に弱いため、これらのポリイミドゲルは全て約 2 週間ほど経つと加水分解することがわかった。また、側鎖の水酸基と酸二塩化物との反応による架橋或いは水酸基をビニル基に変えてのラジカル反応による架橋も試み、合成したポリイミドゲルの化学・熱安定性は少し改善されたが、架橋構造に脂肪族鎖を含むと熱的に十分安定なゲルを作るには適さない。また、有効な架橋構造の分率を上げるために、ポリイミド鎖中の水酸基の数を減らすことや剛直な架橋剤を使うことなどの手段で、異なる架橋構造のポリイミドゲルを合成したが、いずれの方法も有効な架橋構造を増やすことができず、架橋剤の硬さが主鎖の硬さよりゲルの強度に大きく寄与するという結果が得られた。

3. 末端架橋型高弾性率ポリイミドゲルの合成

有効な架橋を増やし、かつ弾性率を 1MPa 以上に向上させるため多アミノ基化合物を用い末端架橋型のポリイミドゲルを合成した。これらのゲルの架橋結合は全てイミド結合であるため、高い弾性率と良い耐熱性を期待した。

3.1 実験

三種類の酸無水物 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride (6FDA)、4,4'-oxydiphthalic anhydride (ODPA)、3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride (BPDA) を無水メタノールの中エステル化させ、アミド酸メチルエステルが得られた。これらのアミド酸エステルとジアミン dianilinemethane (MDA)、架橋剤として多アミノ基化合物の混合体 pMDA (平均官能度=2.6) を NMP に溶かし、160°C で 8 時間加熱して、末端のイミド結合により架橋させたポリイミドゲルを合成した (Scheme 3)。また MDA と pMDA の組成を変え、異なる架橋密度のゲルを作成した。



Scheme 3

3.2 結果と考察

3.2.1 合成条件と膨潤挙動

ゲルの最適な合成条件を 160°C で 20wt% の初期濃度で 8 時間加熱と決めた。240°C で高温熱処理した後(C series)では、平衡重量膨潤度 Q_w は最大 3 程度である。特に BPDA の場合は、ゲルはほとんど膨潤しない。また、ODPA と BPDA 系のゲルにおいては、75°C で NMP 中で 3 ヶ月以上膨潤させても分解しなかった。

3.2.2 圧縮弾性率

圧縮弾性率については、Table 2 に示すように ODPA-pMDA 系列のゲルはある程度の膨潤度をもつと同時に 1MPa 以上の圧縮弾性率を達成している。さらに、ゴム弾性の理論[式(1)]から計算するとポリイミドゲルの場合は、物性値として架橋点間分子量 $M_c=1000\text{g/mol}$ (繰返し単位約 5)、密度 $\rho=1.3\text{g/cm}^3$ 、モノマー初期体積分率 $(V_v/V_f)=0.20$ 、温度 $T=300\text{K}$ を代入し、さらにゲルは反応していない末端鎖を無視できる $[(1-2M_c/M_n)=1]$ affine network ($A=1$) を形成すると仮定すれば、平衡膨潤度 $Q(=1/\phi)$ が 2~10 となる時の圧縮弾性率 E は 2.6MPa~1.5MPa となっている。これはあくまで理論値であり、実際の架橋ネットワークには構造欠陥があるため、この理論値より遥かに小さくなる場合が多い。しかし、多アミノ基化合物 pMDA を架橋剤として合成した末端架橋型のポリイミドゲルの平衡膨潤度と圧縮弾性率の関係は式(1)の予測に非常に近づいていることがわかった。今回のポリイミドゲルに構造欠陥がないとは言えないが、硬い架橋剤と剛直な主鎖で構成される高分子ゲルの弾性率を大きく向上させるができた。

Table 2 The compression moduli of polyimide gels in their as-prepared states and equilibrium swollen states after 240°C thermal treatment

PI Gels	As-prepared state (A series)		Equilibrium swelling state at 75°C (C series)		
	C_0	E' (MPa)	C_{eq}	Q_w	E' (MPa)
ODPA-pMDA-50	0.20	0.06	0.36	2.8	1.2
ODPA-pMDA-75	0.20	0.10	0.34	2.9	0.8
ODPA-pMDA-100	0.20	0.14	0.50	2.0	2.1
BPDA-pMDA-50	0.20	0.06	0.92	1.1	34.0
BPDA-pMDA-75	0.20	0.28	0.95	1.0	32.0
BPDA-pMDA-100	0.20	0.24	0.93	1.1	36.0

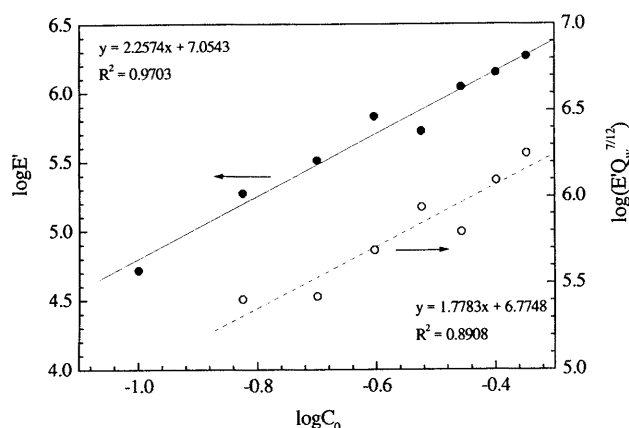


Fig. 2 Correlation of initial monomer concentration, C_0 , and compression modulus, E' , in the as-prepared (●) and equilibrium swelling states (○) for the ODPA-pMDA-100 polyimide gels prepared at 160°C for 8 hours with various initial monomer concentrations.

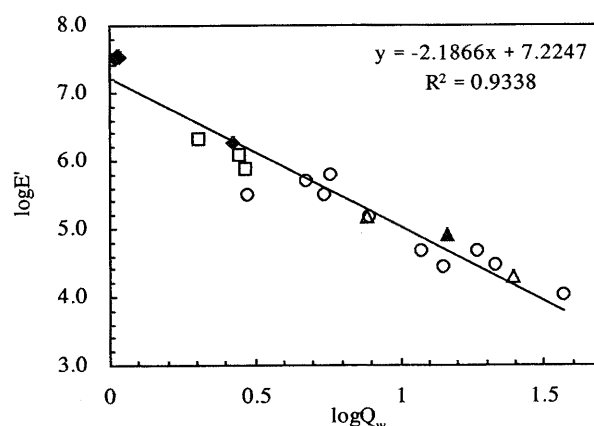


Fig. 3 Correlation of equilibrium swelling ratio in weight, Q_w , and compression modulus, E' , for the polyimide gels. [(○): ODPA-A series, (△): ODPA-B series, (□): ODPA-C series, (◆): BPDA-B and C series, (▲): 6FDA-B series]

3.2.3 初期濃度、平衡膨潤度と弾性率との相関性

次に、ポリイミドゲルの平衡膨潤度 Q 、弾性率 G 、初期濃度 C_0 の間に、どんな関係があるかを調べた。スケーリング則に従うと、次の比例関係が導かれる。合成直後の状態においては、 $\phi = \phi_0$ になって $G \propto \phi_0^{9/4}$ という関係になる。また、平衡膨潤した場合は、 $\phi = 1/Q$ になり、 $G \propto Q^{-9/4}$ という関係が成り立つ。

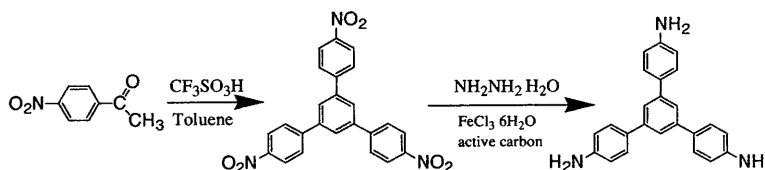
今回合成した末端架橋型のポリイミドゲルに対し、モノマーの初期重量分率、平衡重量膨潤度、圧縮弾性率はそれぞれ初期体積分率、平衡体積膨潤率、せん断弾性率に比例し ($C_0 \sim \phi_0$, $Q_w \sim Q$, $E' \sim G$)、Fig. 2, 3 のような結果が得られた。これより $E' \sim C_0^{2.26}$ という関係が得られた。ポリイミドの構造と状態に関係なく全てのポリイミドゲルはほぼ $E' \sim Q_w^{-2.19}$ であることが分かった。

4. 制御された構造をもつポリイミドゲルの設計と合成

指定された弾性率と膨潤度をもつゲルを分子設計することは非常に興味深いことである。硬い構造のモノマーと架橋剤を用いれば、ジャングルジムのようなゲルを作ることが可能である。一方、柔らかい構造のものを使えば、溶媒中に膨潤収縮できるゲルを設計することができる。このような目的を達するためには、架橋密度、主鎖と架橋剤の構造を全て制御しなければならない。上記に調べたこれまでの実験により以下の結論が得られる。強度或いは弾性率を上げるためには、対称性の硬い架橋剤を使用するのがよい。化学・熱安定性のゲルを作るためには、イミド結合の末端架橋型がよい。架橋密度を制御するには、オリゴマーを作ってから架橋した方がよい。以上の条件を全部満たすために、次に示す新たな対称型三官能性芳香族アミン架橋剤の合成を試みた。

4.1 実験

4-nitroacetophenone を原料として以下に示す合成スキーム (Scheme 4) により三官能性対称型アミン 1,3,5-tris(4-aminophenyl)benzene (TAPB) を得た。異なる仕込み比の PMDA と pDA を NMP に溶かし後、あらかじめ調製した TAPB の NMP 溶液を加え、十分混合した後、 180°C で 8 時間加熱したところ、ゲル化した。得られたシリンダー状のポリイミドゲルをある長さで切り、 230°C で乾燥させた後、長さ、直径、重量を測り、密度を求めた。



Scheme 4

4.2 結果と考察

得られた新規ポリイミドゲルの弾性率は大体ゴムに相当する程度である。架橋点間分子量が大きくなるとゲルの中に大きな空間を形成し、溶媒を飛ばしても収縮しない密度が約 0.5g/cm^3 の剛直なポリマーゲルを合成することに成功した。

5. 結論

有機溶媒中で膨潤収縮できるポリイミドゲルの合成に成功した。合成条件により、ゲルの体積膨潤度は 10 以上にも達した。イミド結合で末端架橋すると、 1MPa 以上の高い弾性率かつ 100°C 以上の耐熱性をもつポリイミドゲルが実現した。ゲルの初期濃度、圧縮弾性率、膨潤度の間には、スケーリング則に良く従う関係が見出された。さらに、剛直な構造をもつ三官能性アミン架橋剤を用い、耐熱性高強度かつゲルの中を溶媒が通過する空間をもつポリイミドゲルを設計合成した。ポリイミド主鎖と架橋剤の構造及び架橋タイプを変化させることにより、種々の特性をもつポリイミドゲルの作成が可能であることが本研究から明らかになった。