

論文の内容の要旨

論文題目 A study on structure-property relationship of alicyclic polyimide films
(脂環式ポリイミドフィルムの構造-物性相関に関する研究)

氏名 崔 芝 榮

1. 緒言

ポリイミド(PI)は、イミド環を含む剛直な主鎖構造に由来する高い強度・耐熱性・化学的安定性などの優れた特性を持つ高分子であり、これまでに航空宇宙産業分野やエレクトロニクス分野に適用されてきた。高分子材料の性質はその分子構造に起因するが、単に分子構造を見ただけで物性を予測することは困難であり、実験を通じて分子構造とその物性の関連性を知ることが必要となる。構造材料としてのPIは、主鎖が芳香環で構成された芳香族PIについては一定の情報の蓄積がある。これに対し、機能性基を導入したPIではそのような知見に乏しい。また、可溶性、無着色性などの特長をもつ脂環式PIに至っては、構造と物性の関連性についての基礎的な知見すらあまりない。これに関して工藤研究室ではこれまでに、非対称脂環式二酸無水物 Rel-[1R,5S,6R]-3-oxabicyclo[3,2,1]octane-2,4-dione-5-spiro-3-(tetrahydrofuran-2',5'-dione) (ODST) を開発しており、この化合物が位置特異的な反応性があり、そのために構造秩序性をもつPIが簡便に合成できることを見出している。このような主鎖中の構造秩序性が物性に与える効果についても興味もたれる (Figure 1)。以上の背景から、本研究では機能性基を導入した脂環式PIにおける構造と物性の関係、さらには、主鎖秩序性が脂環式PIの物性に与える影響について明らかにすることを目的とした。

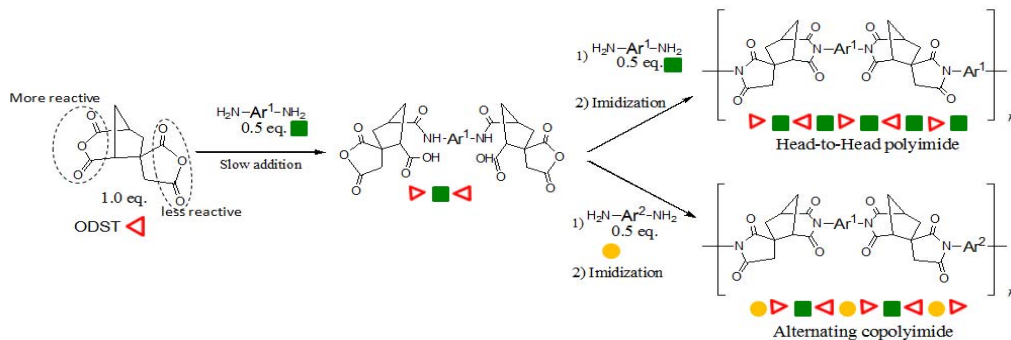


Figure 1. The synthesis processes of Head-to-Head and alternating polyimide.

2. 結果と考察

2.1. PPG 部位を側鎖にもつ脂環式PIから調製した多孔性フィルムの構造-物性相関

機能性材料のひとつに多孔性高分子膜があり、ろ過膜、触媒、低誘電率材料などへの応用

が期待されている。多孔性高分子膜は一般に、熱的に安定な部位と不安定な部位をもつポリマーを成膜し、これ熱処理して不安定部位を分解することで作製される。しかしながら、その分子構造と多孔性の相関についての系統的な研究例はない。A 部位に熱分解性のポリプロピレングリコール(PPG)鎖を、B 部位に熱安定な芳香族 PI をもつ ABA 型トリブロックコポリマーが比較的多く報告されているが、芳香族 PI は不溶性のため多孔性膜の調製には膜状態での加熱による脱水閉環反応が必要であり、その際に熱不安定な A 部位の一部分解や鎖間の架橋反応が起こりうるため、系統的な解析には不適である。また、A 部位に PPG 鎖をもつ ABA 型トリブロックコポリマーでは A 部の導入率が一定値以下に制限されるという問題もある。そこで、成膜後の化学反応が不要な脂環式 PI を用い、PPG をグラフト鎖として用いて熱分解性部分の導入率の制限を回避することで、多孔性フィルムにおける構造と物性の相関を探ることとした。

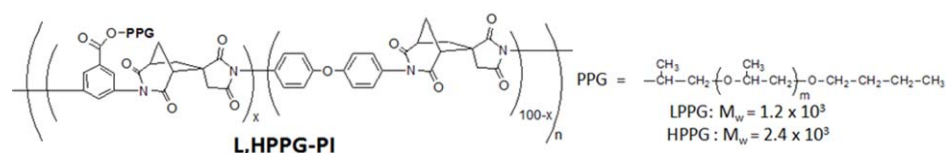


Figure 2. The structure of PPG-PI.

Table 1. Characteristic of the alicyclic polyimides

Name	$M_w^a/10^4$	PDI	PPG content(wt%)		$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_d(^{\circ}\text{C})^e$	$T_d(^{\circ}\text{C})^f$	$T_d(^{\circ}\text{C})^g$	
			charge	Incorporated NMR ^b					TGA ^c
Homo-PI	6.92	2.94	0	0	0	270	370	413	411
2LPPG-PI	10.6	3.32	6.5	5.2	5.0	N.M ^d	298	364	445
4LPPG-PI	17.0	2.66	11.9	10.1	11.0	N.M ^d	258	309	447
10LPPG-PI	8.91	2.81	26.3	24.5	25.0	N.M ^d	257	275	464
5HPPG-PI	10.5	2.36	26.6	25.7	25.3	N.M ^d	207	214	414
15HPPG-PI	5.62	2.62	52.7	49.9	46.6	N.M ^d	186	192	459
5HPPG-PI-one	13.2	2.84	26.6	24.4	25.6	N.M ^d	212	219	437

^a The weight-average molecular weight (M_w) and Poly Dispersity Index (PDI) were measured by gel permeation chromatography using DMF solution. The PPG contents of polymers were estimated from ^b their poly(amide acid). ^c The PPG content of polymers were calculated by thermal decomposition rate and thermal treatment was performed at 250 °C for 3 hrs in air condition. ^d N.M = not measurable, ^e the onset temperature of degradation and ^f 10 wt% degradation temperature for polymers measured by TGA under nitrogen(10 °C/min) and ^g the onset temperature of degradation for PI main chain after PPG moiety removed.

熱分解性をもつ PPG 部位の分子量、導入率が異なる一連の PI を合成し、膜を作製後に熱処理することにより多孔性膜とした (Figure 2, Table 1)。PPG-PI の合成はまず所定量の 3,5-ジアミノ安息香酸 PPG エステルを低温で ODST と反応させ、次いで 4,4'-オキシジアニリン (ODA) を室温で加え、得られたポリ(アミド酸)(PAA)を化学イミド化することによって得た。PI 分子鎖中での PPG ユニットの分布はランダムと考えられる。それぞれの PI において、使用したモノマーの PPG 分率と ¹H NMR から求めた導入率がほぼ同じであることを確認した。

PPG-PI を 200 °C, 710 mmHg で 9 時間熱処理した後の ^1H NMR スペクトルを測定したところ、PPG 部位がほぼ完全に熱分解したことが分かった。この熱処理条件に従って作製した多孔性膜では PPG 部の含量が増えると共に、孔の大きさが大きくなる傾向が観察された(Figure 3b-d)。PPG の含有量が増えるとポリマー中での PPG ユニット間の平均距離がより近くなり、フィルムで PPG の集合体が形成されやすく、そのことがより大きなサイズの孔の形成をもたらしたものと考えられる。それぞれのフィルムの誘電率を測定したところ PPG 部位の含量が増えると共に誘電率が小さくなる傾向が見られた。

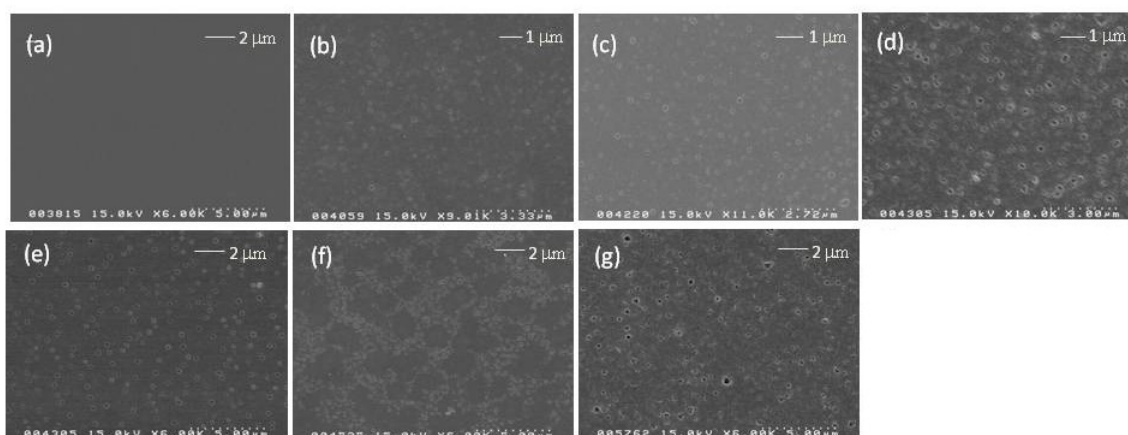


Figure 3. The SEM images for (a) Homo-PI and (b) 2LPPG-PI(7 wt% of PPG), (c) 4LPPG-PI(12 wt%), (d) 10LPPG-PI (26 wt%), (e) 5HPPG-PI(27 wt%), (f) 15HPPG-PI(53 wt%) and (g) 5HPPG-PI-one(27 wt%)porous film.

鎖長が異なる (M_w 1200,2400) ものの PPG 部位の含量が等しい (26 wt%) の 10LPPG-PI と 5HPPG-PI について、構造と物性の相関を調べた。多孔性フィルムでは、長い PPG 鎖を導入した方が PPG の体積の増加によって大きい孔を形成することが分かった(Fig 3d,e)。一方、誘電率の値はほぼ同じであったことから、誘電率は孔の形態や分布よりも PPG の含量に関係があることが分かった。

これまでに述べた PI は、PPG 鎖を持つジアミンと ODST を先に反応させた後 ODA を加えることで調製したものであり、PPG 鎖がポリマー中でランダムに分散された構造をもつ。対照実験として 5HPPG-PI を合成した際に用いたジアミンモノマーの混合物を一度に ODST と反応させて 5HPPG-PI-one を作製し、これを用いて多孔性フィルムを作製した。5HPPG-PI の場合はより小さな孔が比較的均一に分布していたのに対し(Figure 3e), 5HPPG-PI-one の場合は孔の分布・サイズともに不均一なものとなった(Figure 3g)。このような違いはポリマー鎖の構造の違いに由来するものと考え、モデル反応を通じて 5HPPG-PI-one が PPG 部位を PI 鎖の末端付近に多くもつ構造であることが明らかになった。Chung らは、A 部に PPG を、B 部に ODST を用いた ABA トリブロック共重合 PI を用いた多孔性フィルムでは直径 1 μm を超える大きな孔が観察されると報告している。このことと合わせて、PPG 基の偏在が多孔

性フィルムの孔のサイズに大きな影響を与えることを明らかにした。

2.2. 脂環式 PI の分子構造の秩序性がフィルムの物性に与える影響

先に述べたように、同じ合成法で調製した PPG 側鎖を有する一連の脂環式 PI について、誘電率は PPG 含量と相関があることが分かった。しかしながら、同じモノマーを異なる方法で重合させた 5HPPG-PI と 5HPPG-PI-one に関しては、PPG 含量が同じであるにも関わらず、有意に異なる誘電率が観測された。その差は単純に PPG ユニットの分布の違いだけではなく、主鎖の秩序性の有無にも依存しているものと考え、熱分解部位をもたないより簡単な構造の PI について、その物性を調べた。すなわち、ポリマー鎖中で ODST ユニットの向きが制御された頭-頭 (尾-尾) 型 PI と ODST ユニットの向きに規則性のないランダム PI について物性を比較した。その結果、いずれの場合にもランダム体の方が頭-頭体よりも低い誘電率を示し、さらにガラス転移温度もランダム体の法が低いという結果が得られた (Table 2)。

Table 2. The properties of ODST derived PIs

Diamine	Head to Head		Random	
	ϵ^a	T_g	ϵ^a	T_g
ODA	3.57	268	3.21	248
<i>p</i> -phenylenediamine	3.68	-	3.35	-

^a ϵ denotes dielectric constant.

頭-頭型 PI とランダム PI の密度を測定したところ、前者の方が大きな値を示し、そのことから物性の違いは PI の構造の差に起因したパッキングの違いに由来していることが分かった。これは、アモルファスポリマーについて、同じモノマーユニットから構成される constitutional isomer で明瞭な物性の差が見られたはじめての例である。

3. 結論

ODST を用いた脂環式 PI から多孔性フィルムを作製し、ポリマーの分子構造と物性の相関について検討した。熱分解性部位である PPG の含有量・長さ・ポリマー中の位置、架橋構造の有無、PPG の分解条件によって、形成される孔の大きさと形状が変化することが分かった。孔が均一で多孔度・機械強度が高いフィルムを作製するには PPG 部位のポリマー分子鎖内での分散の仕方を調製することが重要な鍵であるという知見が得られた。また、ODST の位置特異的反応性を生かして頭-頭型 PI とランダム PI を作り分け、主鎖構造の違いによって膜状態でのパッキング密度に大きな差が生じ、それが物性の差を生み出していることが分かった。これらの知見は、目的に合った脂環式 PI の分子設計の指針を与えるものと考えられる。