

主鎖にオリゴイソブチレン骨格を有するマルチブロックコポリイミドの開発

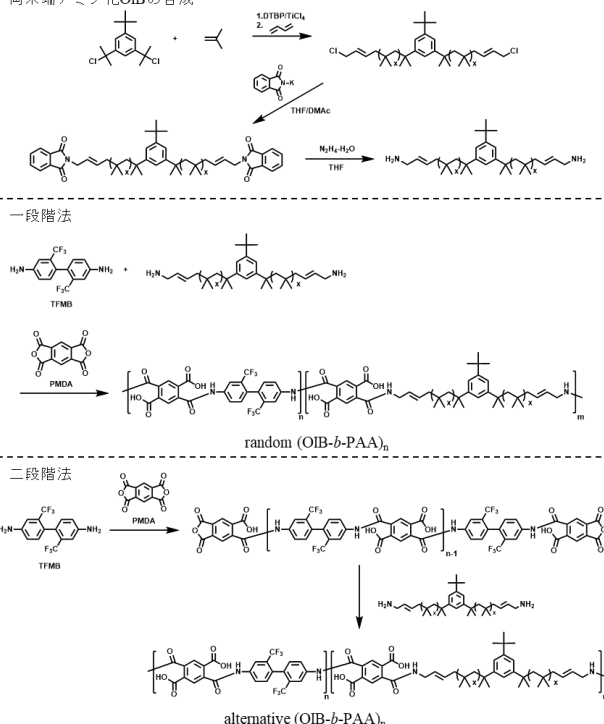
山形大院有機¹・東工大・物質理工²・JSR (株)³ ○松田直樹¹・石毛亮平²・原昇平²・藤富晋太郎³・丸山洋一郎³・上田充¹・安藤慎治²・東原知哉¹

【緒言】主鎖に応力緩和ユニットを導入したポリイミドは、耐熱性と機械特性とを両立した高機能材料の分子設計の一つとして、産業界で広く用いられている。例えば、シロキサン変性ポリイミドが開発されているが、耐熱性に優れる一方、酸やアルカリに対する耐薬品性が比較的低く、これに代わる応力緩和ユニットの開発が求められる。一方、マルチブロックポリマーにおいて、異種セグメントのブロック配列様式が膜特性やモルフォロジーに大きな影響を及ぼすことが知られている。本研究では、耐熱性と化学安定性に優れたオリゴイソブチレン (OIB)骨格を有する新規マルチブロックコポリイミド (OIB-*b*-PI)_nを合成し、それらのブロックシーケンスが膜特性に与える影響について調査した。

【実験方法・結果・考察】Scheme 1 に OIB 骨格を有するマルチブロックコポリアミク酸 (OIB-*b*-PAA)_n の合成経路を示す。両末端開始剤を用いたリビングカチオン重合により、両鎖末端にクロロアシル基を有する OIB を合成し、次いで Gabriel アミン合成法により、両鎖末端アミノ化 OIB を合成した。そして、これとピロメリット酸二無水物 (PMDA)および 2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン (TFMB)との 3 元共重合により、目的ポリマーを合成した。なお、一段階法または二段階法を用いることで、ブロック配列様式の乱れた random (OIB-*b*-PAA)_n および交互に配列した alternative (OIB-*b*-PAA)_n の合成にそれぞれ成功した。得られた (OIB-*b*-PAA)_n は、いずれも高分子量体 $M_w > 10$ 万であり、各サンプルを熱イミド化した後、諸特性評価を行った。例えば、random (OIB-*b*-PI)_n は、優れた耐熱性 ($T_{g,5\%} = 472^\circ\text{C}$)、非常に低い熱膨張係数 (CTE, 3 ppm/K)、および TFMB-PMDA 系ポリイミドとしては比較的低い弾性率 (8.6 GPa)を示すことが分かった。

【結論】本研究では、主鎖に OIB 骨格を有し、ブロック配列様式の異なる新規マルチブロックコポリイミドの合成に成功した。本材料は優れた膜特性を有し、OIB 骨格がマルチブロックポリマーの応力緩和ユニットとして有力候補の一つとなるポテンシャルを示した。

両末端アミノ化OIBの合成



Scheme 1. 主鎖にオリゴイソブチレン骨格を有するマルチブロックコポリイミド(OIB-*b*-PAA)_nの合成スキーム

Development of multiblock copolyimide with oligoisobutylene units in main chain

Naoki Matsuda¹, Ryohei Ishige², Shohei Hara², Shintarou Fujitomi³, Yooichiroh Maruyama³, Mitsuru Ueda¹, Shinji Ando², Tomoya Higashihara¹ (¹Graduate school of Organic Materials Science, Yamagata University, 4-3-16 Jonan, Yonezawa, Yamagata, 992-8510 Japan, ²Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1-S1-7 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552 Japan, ³JSR Corporation, Yokkaichi Research Laboratory, 100 Kawajiricho, Yokkaichi, Mie)

¹Tel/Fax: +81-238-26-3845, E-mail: thigashihara@yz.yamagata-u.ac.jp