

トリアジン骨格を有する 多分岐ポリイミド-シリカハイブリッドの合成と特性

京都工繊大 ○鈴木みのり・鈴木智幸・三木真湖・山田保治

トリアジン骨格を有する新規の多分岐ポリイミド-シリカハイブリッド(HBPI-SiO₂ HBD)を合成し、トリアジン骨格およびハイブリッド化の影響を検討した。ハイブリッド化により耐熱性や熱膨張係数など熱特性が向上した。また、シリカ含有量の増加に伴い CO₂透過性と CO₂/CH₄分離性がともに上昇したことから、トリアジン系 HBPI とシリカとのハイブリッド化により、新たに形成された空孔は CO₂/CH₄分離に有効なサイズであることが示唆された。フェニル系 HBPI(6FDA-TAPOB)との比較により、トリアジン環がフェニル環よりも熱的に不安定であることがわかった。また、トリアジン系 HBPI はフェニル系 HBPI よりも気体透過性が低いことから、トリアジン環の存在により分子鎖のパッキングが密になることが示唆された。

1. 緒言

ポリイミドは、耐熱性、機械特性および電気特性等に優れた高性能・高機能材料であり、航空宇宙分野や情報通信分野などのハイテク産業を支える先端材料として注目されている。我々はこれまでに、フェニル系多分岐ポリイミドの諸物性および気体輸送特性について報告してきた。一方、芳香族高分子にトリアジン環を導入することにより、耐熱性や溶解性が向上する他、無機物との複合化が容易となるという報告がある^[1]。本研究では、トリアジン骨格を有する新規の多分岐ポリイミドおよび多分岐ポリイミド-シリカハイブリッドを合成し、トリアジン骨格がポリマーの諸特性に及ぼす影響について検討した。

2. 実験

DMAc に溶解した酸二無水物 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride(6FDA)に、予め DMAc に溶解したトリアミン 1,3,5-tris(4-aminophenoxy) triazine (TAPOTZ) または 2,4,6-tris [(3-aminophenyl)amino]-1,3,5-triazine (TAATZM)を徐々に加え 25°Cで 3 時間攪拌した後、3-aminopropyltrimethoxysilane

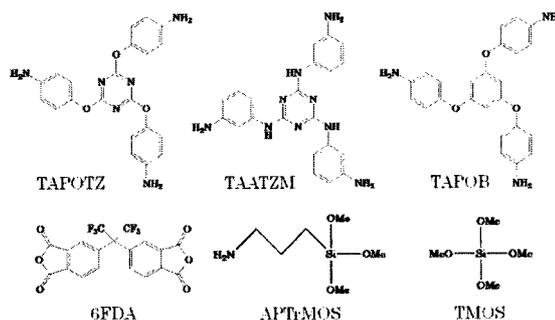


Figure 1 Chemical structures of monomers.

(APTrMOS)を加え更に 1 時間攪拌し、シラン末端多分岐ポリアミド酸を合成した。この反応溶液に、水および tetramethoxysilane(TMOS)を加えて 24 時間攪拌した後 PET シート上にキャストして乾燥し、得られた膜を窒素雰囲気下で熱イミド化することで、HBPI-SiO₂ HBD 膜を調製した。得られた各 HBPI-SiO₂ HBD 膜について FT-IR 測定、

UV-VIS 透過率測定、TG-DTA 測定、DMA 測定、気体透過測定を行い芳香族系 HBPI-SiO₂ HBD と諸特性の比較を行った。

3.結果と考察

3.1. FT-IR 測定

各サンプルのイミド化の進行および、ハイブリッド化の進行を確認するために、FT-IR 測定を行った。得られた FT-IR スペクトルを Figure 2 に示す。いずれのサンプルにおいてもポリアミド酸に特徴的なピーク ($\nu_{C=O}$; 1650cm⁻¹ 付近) は見られず、ポリイミドに特徴的なピーク ($\nu_{asc=O}$; 1780cm⁻¹、 $\nu_{sc=O}$; 1720cm⁻¹、 $\delta_{C=O}$; 720cm⁻¹) が観測されたことから、イミド化の進行が確認できた。また、ベースポリマーだけでなくハイブリッド系のスペクトルにおいても、トリアジン環に由来するピーク (ν_{C-N} ; 1360 cm⁻¹、 $\nu_{C=N}$; 1560 cm⁻¹) が観測されたことから、sol-gel 反応、熱イミド化後もトリアジン環が維持されていることが確認できた。また、シリカ含有量の増加に伴い Si-O-Si 結合に基づくピーク ($\nu_{Si-O-Si}$; 1000-1100 cm⁻¹) の増大が見られ、sol-gel 反応の進行によるシリカネットワークの形成が確認された。

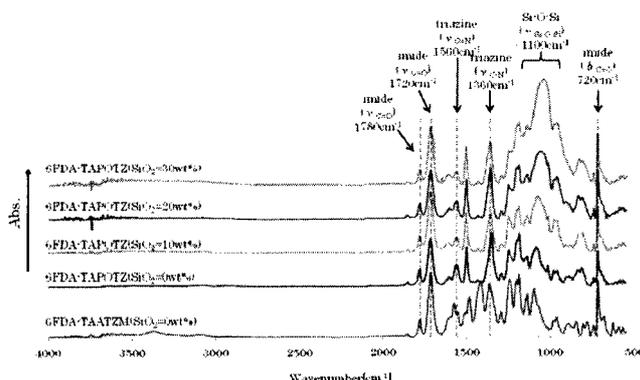


Figure 2 FT-IR spectra of HBPI-SiO₂ HBD membranes.

3.2. 紫外 - 可視光透過率測定

紫外 - 可視光透過率測定より得られた各サンプルの波長 600nm における、膜厚補正(20μm)後の光透過率をシリカ含有量に対してプロットした結果を Figure 3 に示す。いずれのサンプルも 85%以上の高い光透過率を示していることから、ポリマー中にシリカ成分がナノスケールで良好に分散していることが示唆された。また、光透過率はシリカ含有量の増加に伴い上昇した。これは、微小に分散したシリカ成分により単位体積あたりのイミド基密度が低下したためと考えられる。

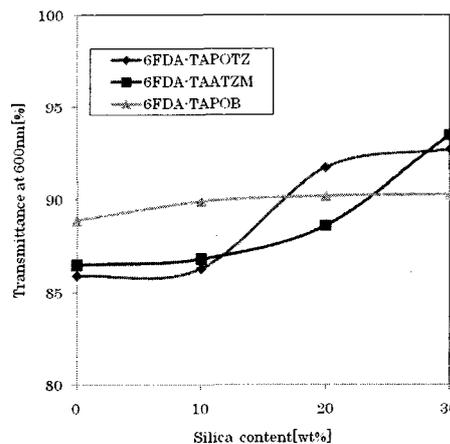


Figure 3 Transmittances of HBPI-SiO₂ HBD membranes at 600nm.

3.3. TG-DTA 測定

TG-DTA 測定より得られた TG 曲線から求めた各サンプルの 5%重量減少温度 (T_d⁵[°C])をシリカ含有量に対してプロットした結果を Figure 4 に示す。HBPI(6FDA-TAPOTZ)の T_d⁵は HBPI(6FDA-TAPOB)よりも低い値を示した。このことからトリアジン環がフェニル環よりも熱的に不安定であることが示唆された。また、

HBPI(6FDA-TAATZM)の T_d^5 は、HBPI(6FDA-TAPOTZ)よりも高い値を示した。これは、TAATZM内の-NH-による水素結合で高分子鎖の運動性が低下するためと考えられる。また、 T_d^5 はシリカ含有量の増加に伴い上昇した。これは、シリカの無機的性質が付与され、また、シリカネットワークにより高分子鎖の運動が抑制されたことで分解速度が低下したためと考えられる。

3.4. TMA 測定

TMA 測定より得られた各サンプルのガラス転移温度 (T_g [°C]) をシリカ含有量に対してプロットした結果を Figure 5 に示す。なお、HBPI(6FDA-TAPOTZ)のシリカ含有量 20wt%以上のサンプルは膜が脆く、測定できなかった。HBPI(6FDA-TAATZM)の T_g は HBPI(6FDA-TAPOTZ)、HBPI(6FDA-TAPOB)よりも高い値を示した。これは、TAATZM内の-NH-の存在により分子内、分子間に水素結合が形成され分子鎖の運動性が低下するためと考えられる。また、 T_g はシリカ含有量の増加に伴い上昇したことから、シリカネットワークによる高分子鎖の運動の抑制が示唆された。

TMA 測定より得られた各サンプルの 100-150°Cにおける線熱膨脹係数 (CTE[ppm/°C])をシリカ含有量に対してプロットした結果を Figure 6 に示す。CTE はシリカ含有量の増加に伴い低下した。これは、ハイブリッド化によりシリカを介した分子間架橋が形成され高分子鎖の運動が強固に抑制されたこと、また、シリカ自体の低熱膨脹性が反映されたことによると考えられる。

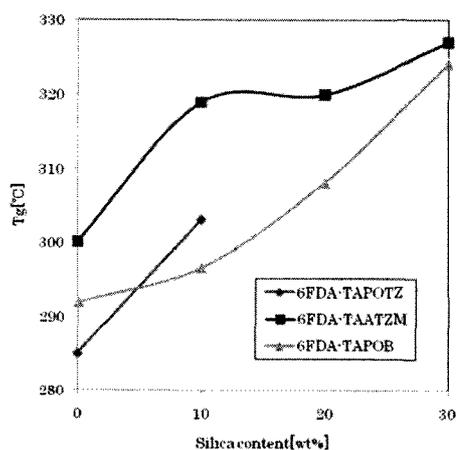


Figure 5 Glass transition temperatures (T_g s) of HBPI- SiO₂ HBD membranes.

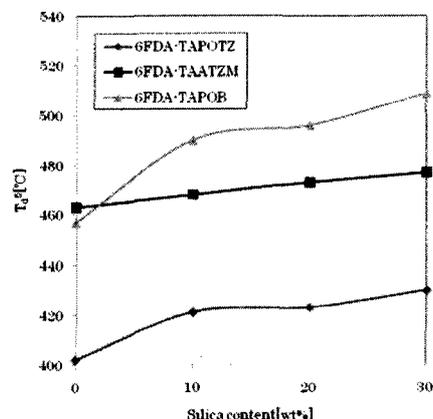


Figure 4 5% weight-loss temperatures (T_d^5 s) of HBPI-SiO₂ HBD membranes.

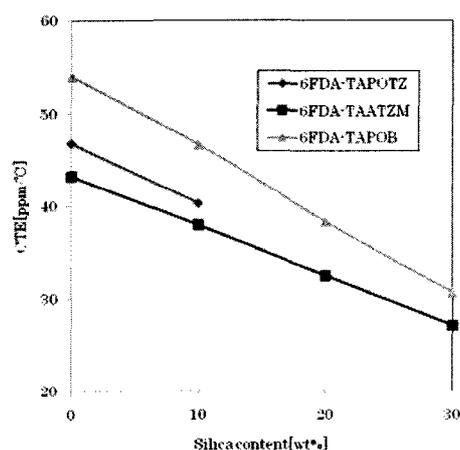


Figure 6 Coefficients of thermal expansion (100-150°C) of HBPI- SiO₂ HBD membranes.

3.5. 気体透過測定

気体透過測定より得られた各サンプルにおける CO₂ の気体透過係数(P) をシリカ含有量に対してプロットした結果を Figure 7 に示す。トリアジン系 HBPI はフェニル系

HBPI よりも低い P を示した。これは、トリアジン環および-NH-結合(6FDA-TAATZM)の存在により、分子鎖のパッキングが密になるためと考えられる。また、いずれのサンプルにおいてもシリカ含有量の増加に伴い P は上昇した。これは、シリカネットワークによって分子鎖の運動性が抑制されたこと、またシリカ-ポリマー界面に新たな空孔が形成されたことによると考えられる。

次に、気体透過測定より得られた各サンプルにおける分離係数 α [CO_2/CH_4]と $P(\text{CO}_2)$ の関係を Figure 8 に示す。 α [CO_2/CH_4]および $P(\text{CO}_2)$ はシリカ含有量の増加に伴いともに向上し、高シリカ含有量のサンプルでは upper bound(1991)を超える高い分離特性を示した。このことから、ハイブリッド化により新たに形成された空孔は CO_2/CH_4 分離に有効なサイズであり、かつ空孔径の均一性が高いことが示唆された。

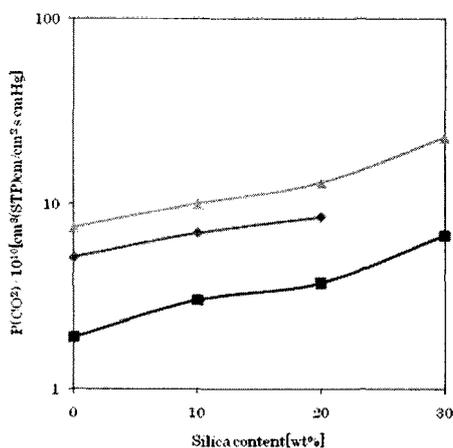


Figure 7 CO_2 gas permeability coefficients of HBPI- SiO_2 HBD films.

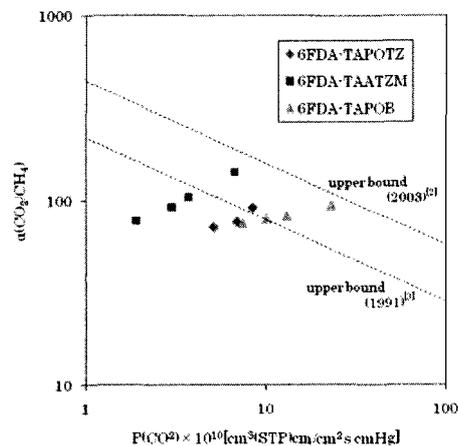


Figure 8 CO_2/CH_4 selectivity of HBPI- SiO_2 HBD films plotted against CO_2 permeability coefficient.

4.まとめ

本研究では、新規なトリアジン系 HBPI- SiO_2 HBD を合成し、トリアジン骨格がポリマーの特性に及ぼす影響を検討した。得られたトリアジン系 HBPI は良好な製膜性と高い透明性を有していた。トリアジン系 HBPI はフェニル系 HBPI(6FDA-TAPOB)に比べ低い分解温度を示し、トリアジン環が熱的に不安定であることが示唆された。ハイブリッド系ではシリカ含有量の増加に伴い、 T_d^5 と T_g のいずれもが上昇したことから、シリカとのハイブリッド化により HBPI の耐熱性が向上することが示された。トリアジン系 HBPI の気体透過係数はフェニル系 HBPI よりも低い値であった。しかしながら、シリカ含有量の増加に伴い気体透過係数と CO_2/CH_4 選択性が共に上昇したことから、トリアジン系 HBPI とシリカとのハイブリッド化により、分子鎖間およびシリカポリマー界面に新たな空孔が形成され、この空孔は CO_2/CH_4 分離に有効なサイズであることが示唆された。

5.参考文献

- [1] Kudo T, Oishi Y, Oravec J, *J. Photopolym Sci Technol.*, **17**(2004)259
- [2] L. M. Robeson, *J. Membrane Sci.*, **62** (1991) 165
- [3] L. M. Robeson, *J. Membrane Sci.*, **320** (2008) 390