

# 非対称構造を有する 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 ○原口征也・三木真湖・山田保治

本研究では、非対称構造を有する多分岐ポリイミド-シリカハイブリッド(HBPI-SiO<sub>2</sub> HBD)を合成し、多分岐化、末端構造の違いおよびハイブリッド化の影響を検討した。DA-HBPI-SiO<sub>2</sub> HBD に比較し、AM-HBPI-SiO<sub>2</sub> HBD は高い寸法安定性を示すことが分かった。また、いずれのサンプルにおいても TMOS 系ではシリカ含有量の増加に伴い CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 選択性が上昇したことから、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 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分離に有効なサイズであることが示唆された。

## 1. 緒言

芳香族ポリイミドは、熱的、機械的および電気的特性等に優れた高性能・高機能材料である。当研究室ではこれまで、非対称構造を有するトリアミンモノマー 2,4,4'-(triaminodiphenyl)ether(TADE)を用いて酸無水物末端多分岐ポリイミド(DA-HBPI)およびそのシリカハイブリッド(DA-HBPI-SiO<sub>2</sub> HBD)を合成し、その諸特性について報告してきた。本研究では、モノマー組成比を調整しアミン末端多分岐ポリイミド(AM-HBPI)およびシリカハイブリッド(AM-HBPI-SiO<sub>2</sub> HBD)を合成し、分子鎖末端構造の違いが諸特性に及ぼす影響について検討した。

## 2. 実験

DMAc に溶解したトリアミンモノマー-TADE に、予め DMAc に溶解した酸二無水物モノマー 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride

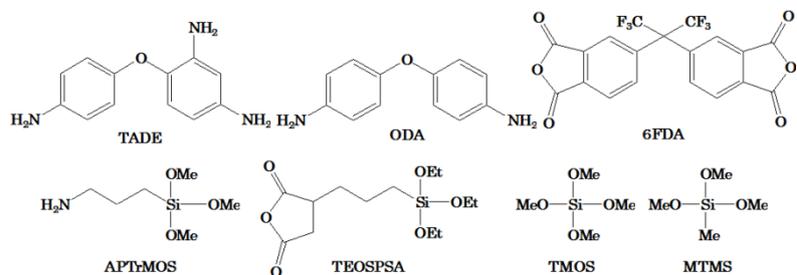


Figure 1 Chemical structures of monomers.

(6FDA)を徐々に加え 25℃で 3 時間攪拌した後、シランカップリング剤 3-(triethoxysilyl) propyl succinicanhydride(TEOSPSA)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、任意量の tetramethoxysilane(TMOS)又は methyltrimethoxysilane(MTMS)および水を加えて 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し、AM-HBPI-SiO<sub>2</sub> HBD 膜を調製した。また、同様の手法でジアミンモノマー 4,4'-diaminodiphenylether(ODA)を用い直鎖ポリイミド-シリカハイブリッド PI-SiO<sub>2</sub> HBD 膜を調製した。得られた膜について諸特性評価を行った。

## 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 ( $\nu_{C=O}$ ;  $1650\text{cm}^{-1}$  付近) は見られず、

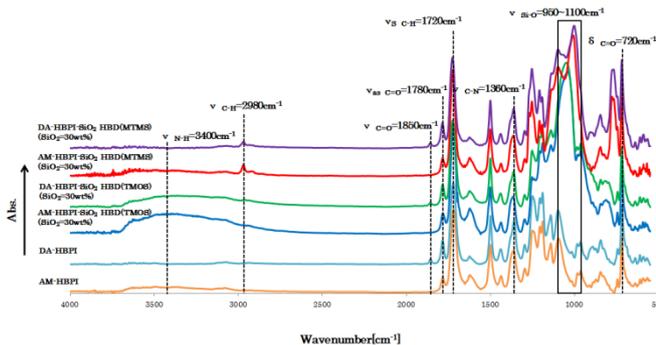


Figure 2 FT-IR spectra of HBPI-SiO<sub>2</sub> HBD films.

ポリイミドに特徴的なピーク ( $\nu_{\text{asc}=\text{o}}$ ;  $1780\text{cm}^{-1}$ 、 $\nu_{\text{sc}=\text{o}}$ ;  $1720\text{cm}^{-1}$ 、 $\delta_{\text{c}=\text{o}}$ ;  $720\text{cm}^{-1}$ ) 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、DA-HBPI-SiO<sub>2</sub> HBD では酸無水物末端に特徴的なピーク ( $\nu_{\text{c}=\text{o}}$ ;  $1850\text{cm}^{-1}$ ) が観測されたのに対し、AM-HBPI-SiO<sub>2</sub> HBD ではアミン末端に特徴的なピーク ( $\nu_{\text{N-H}}$ ;  $3400\text{cm}^{-1}$ ) が観測されたことから、末端構造を設計通り制御でき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 ( $\nu_{\text{Si-O-Si}}$ ;  $950-1100\text{cm}^{-1}$ ) 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。さらに、MTMS 系ではメチル基に由来するピーク ( $\nu_{\text{C-H}}$ ;  $2980\text{cm}^{-1}$ ) が観測された。

### 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 (20 $\mu\text{m}$ )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。PI-SiO<sub>2</sub> HBD と比較すると DA-HBPI-SiO<sub>2</sub> HBD はシリカ含有量 30wt%でも高い光透過率を維持したことから、シリカドメインが可視光の光散乱に影響を及ぼす程の大きさには凝集していないことが示唆される。AM-HBPI-SiO<sub>2</sub> HBD は他の系よりも光透過

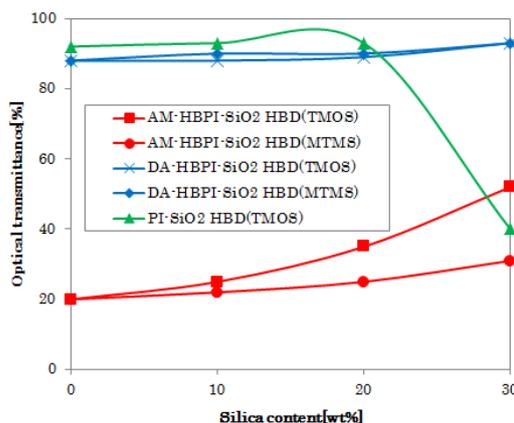


Figure 3 Transmittances of HBPI-SiO<sub>2</sub> HBD and PI-SiO<sub>2</sub> HBD films at 600nm.

率が低かった。これは、AM-HBPI-SiO<sub>2</sub> HBD は熱イミド化により末端アミノ基が部分的に熱変性するため、赤茶色に着色していることが原因と考えられる。しかしながら、AM-HBPI-SiO<sub>2</sub> HBD においても光透過率はシリカ含有量の増加に伴い上昇した。これは、微細なサイズ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。

### 3.3. 熱的特性 (TG-DTA 測定、TMA 測定、DMA 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 ( $T_d^5$ [ $^{\circ}\text{C}$ ])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。PI-SiO<sub>2</sub> HBD と比較すると HBPI-SiO<sub>2</sub> HBD の  $T_d^5$ は低いことが分かった。これは HBPI-SiO<sub>2</sub> HBD は熱的に不安定である分子鎖末端を多く含有するためと考えられる。次に、DA-HBPI-

SiO<sub>2</sub> HBD と比較すると AM-HBPI-SiO<sub>2</sub> HBD のほうが低い T<sub>d</sub><sup>5</sup>を示した。これは、未修飾アミノ基が熱的に不安定であるためと考えられる。また、T<sub>d</sub><sup>5</sup>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ることで分解速度が低下するためと考えられる。

TMA 測定より得られた各サンプルの 100-150°Cにおける線膨脹係数(CTE[ppm/°C])をシリカ含有量に対してプロットした結果を Figure 5 に示す。PI-SiO<sub>2</sub> HBD と比較すると HBPI-SiO<sub>2</sub> HBD の CTE は低いことが分かった。これは HBPI-SiO<sub>2</sub> HBD では三次元的に、高分子鎖間架橋が形成され運動性が強く抑制されたためと考えられる。次に、DA-HBPI-SiO<sub>2</sub> HBD と比較すると AM-HBPI-SiO<sub>2</sub> HBD の方が低い CTE を示した。これは、AM-HBPI-SiO<sub>2</sub> HBD では末端のアミノ基とイミド基の水素結合の影響で高分子鎖の運動性が抑制されているためと考えられる。また、TMOS系ではいずれのサンプルにおいても 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く抑制されたこと、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。一方、MTMS系ではシリカ含有量の増加に伴い CTE の値は上昇した。これは、シリカネットワークが TMOS系ほど強固でなく、また、MTMS由来の嵩高いメチル基の存在の影響で高分子鎖のパッキングが阻害されるため、シリカネットワーク形成による高分子鎖の運動性の低下を相殺するためと考えられる。

DMA 測定より得られた各サンプルのガラス転移温度 (T<sub>g</sub>[°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。DA-HBPI-SiO<sub>2</sub> HBD と比較すると AM-HBPI-SiO<sub>2</sub> HBD の方が高い T<sub>g</sub>を示した。これは、AM-HBPI-SiO<sub>2</sub> HBD では末端のアミノ基とイミド基の水素結合の影響で高分子鎖の運動

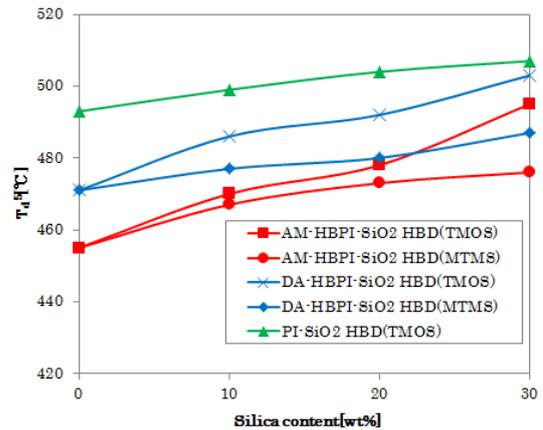


Figure 4 5% weight-loss temperatures (T<sub>d</sub><sup>5</sup>) of HBPI-SiO<sub>2</sub> HBD and PI-SiO<sub>2</sub> HBD films.

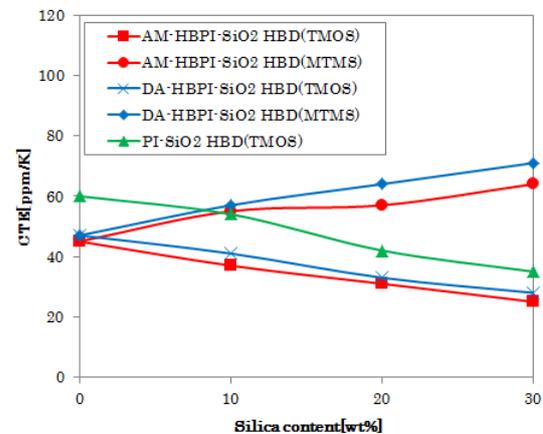


Figure 5 Coefficients of thermal expansion (100-150°C) of HBPI-SiO<sub>2</sub> HBD and PI-SiO<sub>2</sub> HBD films.

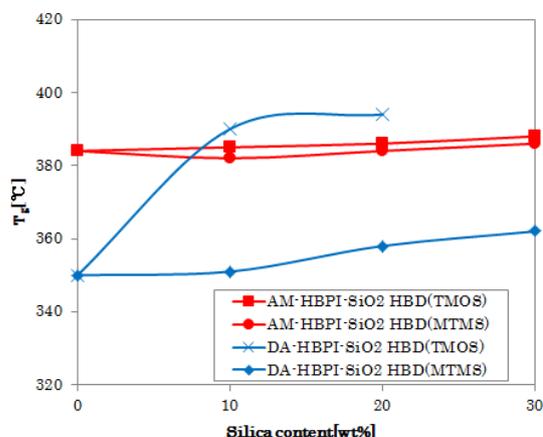


Figure 6 Glass transition temperatures (T<sub>g</sub>) of HBPI-SiO<sub>2</sub> HBD films.

性が抑制されているためと考えられる。次に、TMOS系では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性の抑制が示唆された。また、MTMS系も上昇はするが嵩高いメチル基の影響上昇の程度は少なかった。

### 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分離係数  $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$  と  $P(\text{CO}_2)$  の関係を Figure 7 に示す。PI-SiO<sub>2</sub> HBD と比較すると HBPI-SiO<sub>2</sub> HBD の  $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$  は高い値であった。このことから、多分岐構造による高分子鎖間の空隙が CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分離に適したサイズに制御されていることが示唆される。次に、DA-HBPI-SiO<sub>2</sub> HBD と比較すると AM-HBPI-SiO<sub>2</sub> HBD の方が更に  $\alpha$

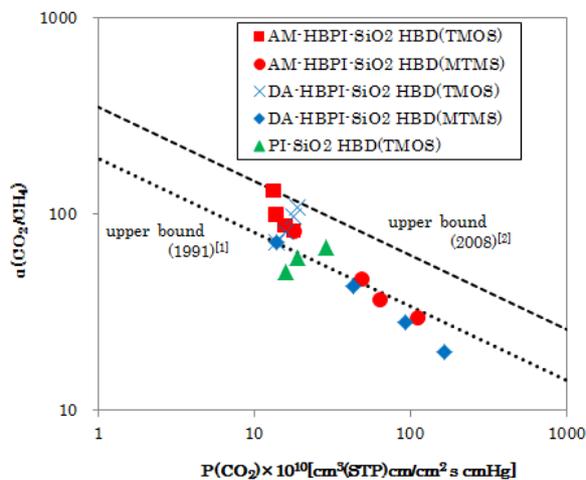


Figure 7 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity of HBPI-SiO<sub>2</sub> HBD and PI-SiO<sub>2</sub> HBD membranes plotted against CO<sub>2</sub> permeability coefficient.

( $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ )が高くなっていることから、AM-HBPI-SiO<sub>2</sub> HBD の空隙径のほうが CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分離により適したサイズであることが示唆される。また、いずれのサンプルにおいても TMOS 系では  $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$  はシリカ含有量の増加に伴い向上したことから、ハイブリッド化により新たに形成された空孔は CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分離に有効なサイズであることが示唆された。MTMS 系では嵩高いメチル基により大きなサイズの空隙が形成されることが考えられ、 $P(\text{CO}_2)$  は上昇するものの  $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$  はシリカ含有量の増加に伴い大幅に低下した。

### 4. 結論

本研究では、非対称構造を有する多分岐ポリイミド・シリカハイブリッド(HBPI-SiO<sub>2</sub> HBD)を合成し、多分岐化、末端構造の違いおよびハイブリッド化の影響を検討した。AM-HBPI-SiO<sub>2</sub> HBD は DA-HBPI-SiO<sub>2</sub> HBD に比べ CTE が低く、高い寸法安定性を示すことが分かった。TMOS 系ハイブリッドではシリカ含有量の増加に伴い、シリカの無機質の付与と三次元架橋によりいずれのサンプルにおいても CTE が低下した。AM-HBPI-SiO<sub>2</sub> HBD は DA-HBPI-SiO<sub>2</sub> HBD に比べ高い CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 選択性を示すことが分かった。また、TMOS 系ハイブリッドでは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 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 選択性が上昇したことから、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、この空孔が CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 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] L. M. Robeson, *J. Membrane Sci.*, **62** (1991) 165
- [2] L. M. Robeson, *J. Membrane Sci.*, **320** (2008) 390