

ブロック鎖長に分布をもたない剛直・柔軟マルチブロックポリイミドの創成

東工大物質 ○前田 颯, 難波江 裕太, 早川 晃鏡

【要旨】

自己組織化によって明確なマイクロ相分離構造が形成されるポリイミドの創成を目的として, 各ブロック鎖長に一切分布を持たない芳香族ブロック鎖と脂肪族ブロック鎖からなる剛直・柔軟マルチブロックポリイミドを8種類合成し, 小角 X 線散乱測定 (SAXS) および広角 X 線回折測定 (WAXD) によって形成された高次構造の解析を行った. 得られたポリイミドは自己組織化によってラメラ構造が形成されることが明らかになり, 恒等周期長は各ポリイミドの繰り返し単位長と良い一致を示した.

【緒言】

自己組織化を利用する構造形成は次世代ナノテクノロジーの基盤技術であり, この技術の発展は精微な物性機能の発現において欠かせない. 高分子の分子量や分子量分布, 組成比などの一次構造を精密に制御することで合成されるブロック共重合体は, 自己組織化により多様なマイクロ相分離構造が形成されることから, それらの高次構造に基づいた材料の機能化を図ることができる¹. リビング重合法が十分に確立されていない逐次重合では, 得られる高分子の分子量の制御が困難であるため, 明確なブロック鎖長から構成されるブロック共重合体の合成は容易ではない. ポリイミドは優れた熱的・機械的特性を示すことから先端産業において欠かせない材料であるが, 逐次重合により得られるため, 自己組織化によって導かれる高次構造を積極的に活用した材料開発は進展していない. 明確なマイクロ相分離構造の形成を導くポリイミドによるブロック共重合体を得られれば, 剛直な芳香族ブロック鎖の特徴に由来する優れた熱的・機械的特性に加え, 剛直な芳香族ドメインと柔軟な脂肪族ドメインの2成分からなるマイクロ相分離構造に基づく物性機能の創出が期待される. 本研究では, 芳香族分子からなるテトラカルボン酸二無水物と, 芳香族分子および脂肪族分子を有するジアミンの合成を行い, それらの重縮合から各ブロック鎖長に一切分布を持たない剛直・柔軟マルチブロックポリアミド酸ならびにポリイミドを得ることを目的とした. 得られるポリマーは縮合系高分子であるにも関わらず, 明確なマイクロ相分離構造の形成が期待される. 得られたマルチブロックポリイミドの高次構造解析を行った (Fig. 1).

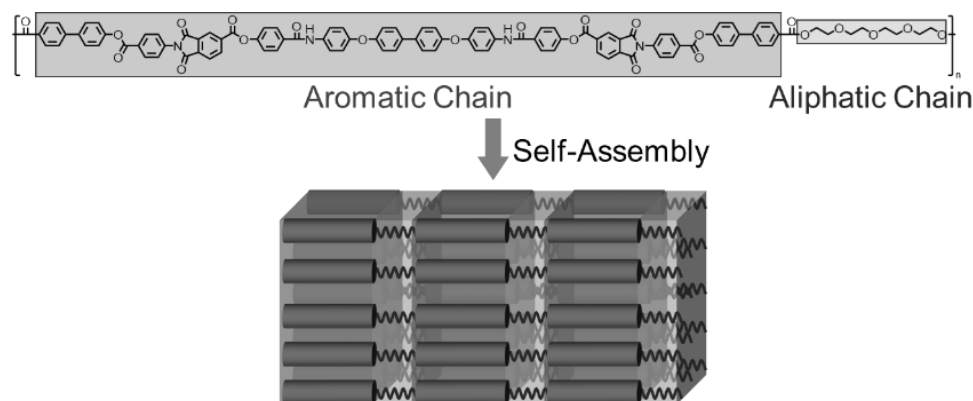


Fig. 1. The aim of this work.

【実験】

剛直・柔軟マルチブロックポリイミドの合成に用いたテトラカルボン酸とジアミンの化学構造式をそれぞれ Fig. 2(a), (b)に示す. テトラカルボン酸二無水物には, 市販の TA-3, 1 段階の反応によって合成した TA-4 と TA-6, 3 段階の反応によって合成した TA-8 の 4 種類を用いた. ジアミンには 4 段階の反応によって合成した DA-6A と 6 段階の反応によって合成した DA-6B の 2 種類を用いた. Table. 1 に示す条件でテトラカルボン酸二無水物とジアミンを *N*-メチル-2-ピロリドン (NMP) 中で等モル比にて重合することによって得られたポリアミド酸溶液の一部をガラス板にドロップキャストし, 減圧下 250 °C で 3 時間加熱することで合計 8 種類のポリイミドを成膜した. 得られた膜を SAXS および WAXD 測定に供した (Fig. 3, 4, 5). 残りの溶液はメタノールに再沈殿し, 沈殿物を減圧乾燥させることによってポリアミド酸の固体を得た後, NMP に溶解し, Inherent 粘度を測定した.

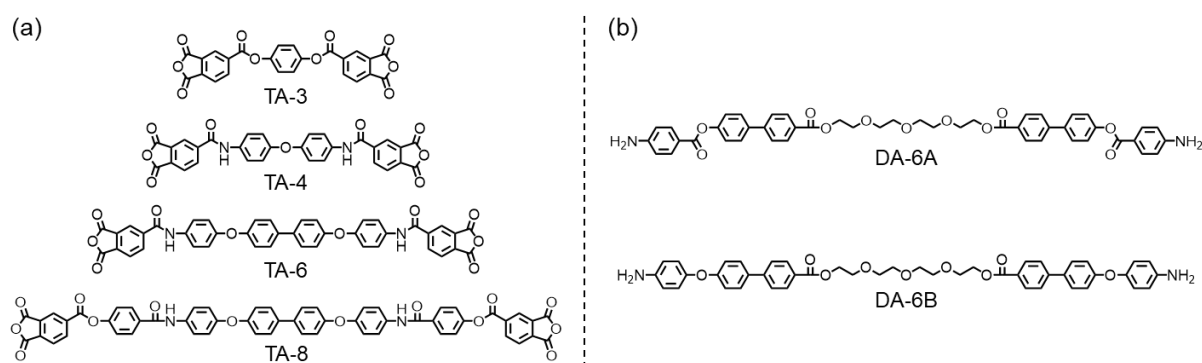


Fig. 2. The chemical structures of the monomers used.

Table 1. The synthesis conditions of the polyimide and inherent viscosity of poly(amic acid)s.

Label	Tetracarboxylic Dianhydride	Diamine	Polymerization Condition	Inherent Viscosity of PAA ^a [dL/g]
PI-9A	TA-3	DA-6A	r.t., 120 h	0.29
PI-10A	TA-4			0.33
PI-12A	TA-6			0.29
PI-14A	TA-8			0.33
PI-9B	TA-3	DA-6B	r.t., 3 h	0.79
PI-10B	TA-4			0.72
PI-12B	TA-6			0.65
PI-14B	TA-8			0.60

^a Measured in a NMP solution (0.5 wt%) at 30 °C using an Ostwald viscometer.

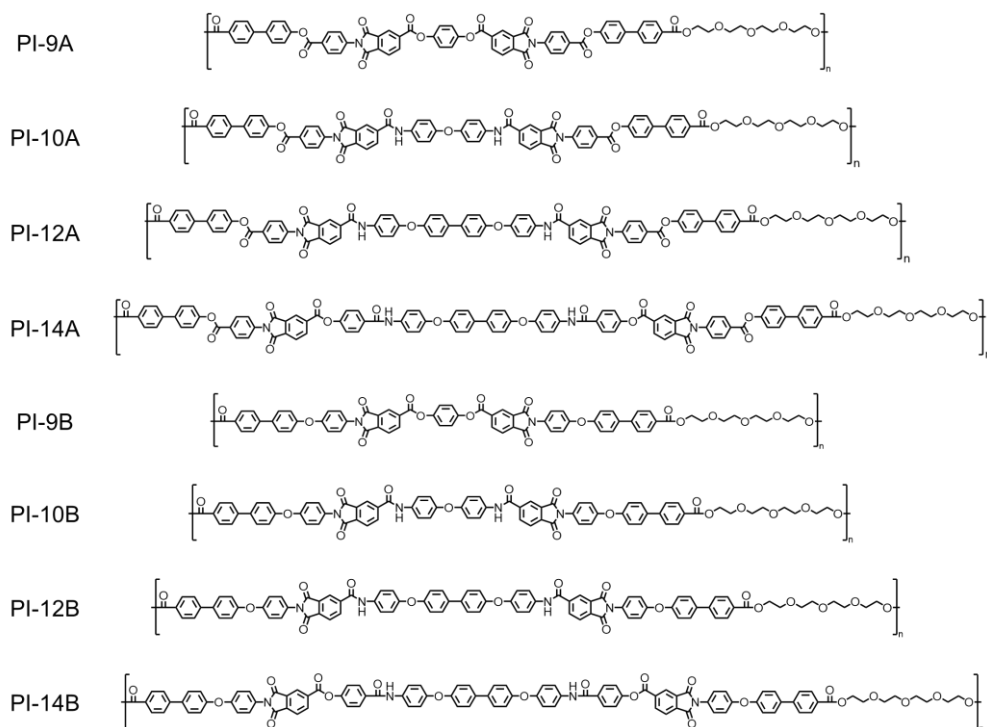


Fig. 3. The chemical structures of the repeating units of the polyimides.

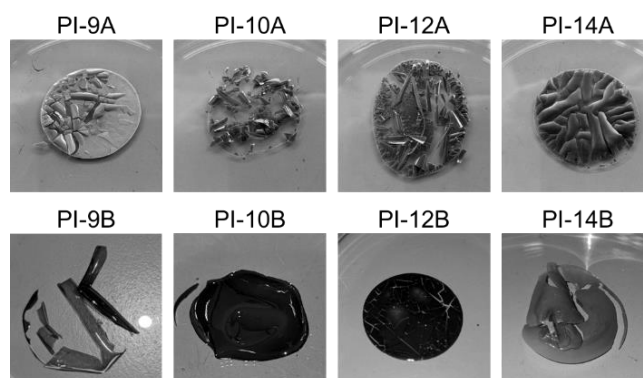


Fig. 4. Appearance of the polyimides.

【結果と考察】

得られたポリアミド酸の Inherent 粘度を Table 1 に示す. ジアミンに DA-6A を用いて合成した PI-9A, PI-10A, PI-12A, PI-14A は, DA-6B を用いて合成した PI-9B, PI-10B, PI-12B, PI-14B と比べて, ポリアミド酸の Inherent 粘度が低かったことから, 重合が十分に進行していないことが考えられる. これらの結果は, アミノ基のパラ位結合の性質の違いにより DA-6A のアミノ基の求核性が DA-6B と比べて低いことに起因すると考えられる. また, 得られたポリイミドは Fig. 4 に示すように, 自己支持性のあるドロップキャスト膜として成膜することができなかった.

Fig. 5(a), (b)に SAXS および WAXD 測定の結果を示す. SAXS プロファイルでは, すべてのサンプルにおいて 2 本のピークが検出され, 2 次ピークは 1 次ピークの整数倍の位置に相当することが明らかとなった. 1 次ピークから算出された周期長は, ポリイミドの伸びきり鎖における繰り返し単位長と良い一致を示した. WAXD 測定の結果, $2\theta = 20^\circ$ 付近のピーク形状

に違いが見られ、ピークの本数が PI-9A, PI-14A, PI-9B, PI-14B は 2 本, PI-10A, PI-12A, PI-10B, PI-12B は 1 本であった。これらの結果は、得られたポリイミドの芳香族ブロック鎖によって、PI-9A, PI-14A, PI-9B, PI-14B では斜方晶状に、PI-10A, PI-12A, PI-10B, PI-12B では六方晶状にスタッキングした構造が形成されていることを示唆するものであった (Fig. 5(c)). すなわち、芳香族ブロック鎖と脂肪族ブロック鎖のそれぞれが自己集合したラメラ構造が形成されていると考えられる。また、これら得られたポリイミドの結晶性は、成膜できなかった要因の 1 つであると考えられる。

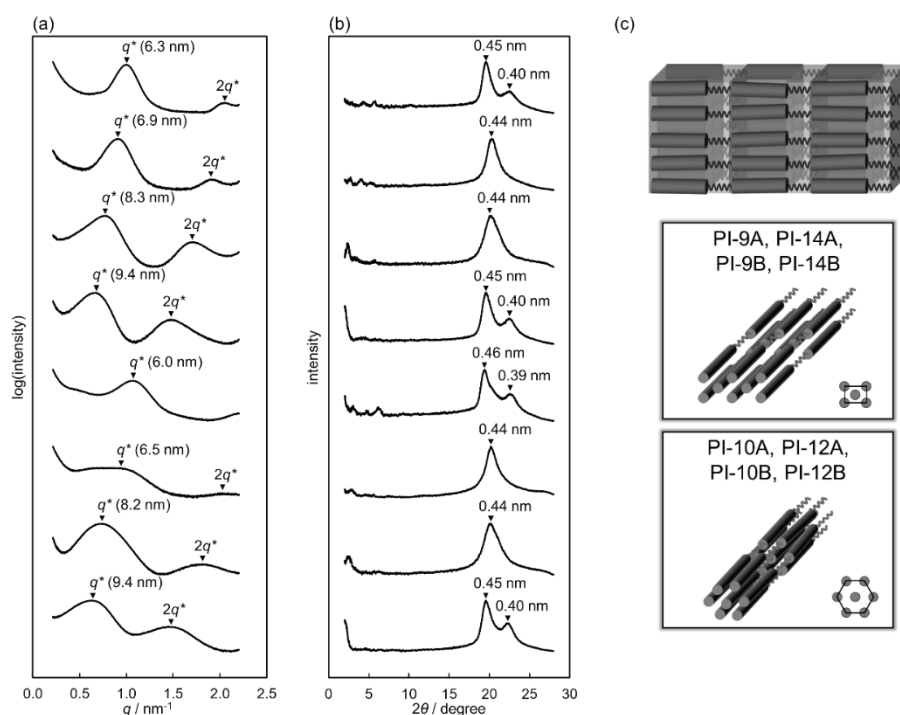


Fig. 5. (a) SAXS profiles, (b) WAXD profiles and (c) conceivable higher-order structures of the synthesized polyimides.

【結論】

各ブロック鎖長に一切分布を持たない剛直・柔軟マルチブロックポリアミド酸ならびにポリイミドの合成を目的に、分子構造設計を行なったテトラカルボン酸二無水物ならびにジアミンの合成および重縮合を行なった。8種類の剛直・柔軟マルチブロックポリイミドの合成に成功し、SAXS および WAXD を用いた高次構造解析を行なった。得られたポリイミドは高い結晶性を示した。自己支持性のあるキャスト膜を得ることは困難であったが、膜内部には自己組織化によるラメラ構造の形成が示唆された。本研究における分子設計を用いて各ブロック鎖長を適切に調整することにより、マイクロ相分離構造に基づく周期長が精密に制御された新たな材料開発が期待される。

【謝辞】

本研究は、JST-CREST (JPMJCR19I3), JST 科学技術イノベーション創出に向けた大学フェローシップ創設事業 (JPMJFS2112) および JSPS 科研費 (21K04828) の支援を受けて実施した。

【参考文献】

1. C. M. Bates, F. S. Bates, *Macromolecules*, **50**, 3–22 (2017).