

透明なポリイミドゲルの合成と構造解析

農工大 ○丹紀子・古川英光・堀江一之；宇宙研 横田力男

【はじめに】 ポリマーゲルとは溶媒を含む三次元架橋ポリマーのことであり、そのため固体と液体の両方の性質を併せ持つ。多くの化学架橋ポリマーゲルは柔軟性や大きな膨潤率を示すなどの特徴を持ち、外部刺激に応答して不連続に体積を大きく変化させる「体積相転移現象」を起こす。この現象は大変注目され化学架橋ゲルの研究が基礎と応用の両方からさかんに行われている。しかしこれまでに研究されてきたゲルのほとんどはビニルポリマーのゲルであり、いくつかの問題点が指摘されている。それは、ビニルポリマーのため主鎖自体が柔らかく弱いのでゲルも熱に弱く力学強度もあまりないことやラジカル重合による合成のためダングリングチェーンや絡み合い、濃度ゆらぎによる網目の疎密を生じたりしてゲル内部に大きな不均一性を持つことである。そこで我々はポリイミドゲルに着目した。ポリイミドはかたい主鎖を持ち重合で合成できるために、ビニルポリマーのゲルよりも強く均一なゲルができると考えられる。また我々のこれまでの研究から、ポリイミドを末端架橋する剛直な対称型三官能性アミン1,3,5-tris(4-aminophenyl)benzene (TAPB)を得ており、末端架橋を行うことによりさらに均一なゲルができると考えられる^{1), 2)}。

これまで末端架橋剤TAPBを用いたポリイミドゲルは末端酸無水物のオリゴアミド酸OAA(dianhydride/diamine) ($x+1/x$)溶液にTAPB溶液を加えてそのまま加熱してイミド化とゲル化の両方を同時に行って得ていた。しかしピロメリット酸二無水物PMDAを用いた剛直鎖を持つポリイミドゲルは不透明であった。これはアミド酸からイミドに変化するときに鎖が凝集して、周囲の溶媒を排除してしまい、溶けなくなりながらゲル化することに原因があると考えられる。従って、重縮合と末端架橋を用いただけでは分子状に均一なゲルは得られない。そこで本研究ではイソイミドを経て透明なポリイミドゲルの合成を行い、それらのゲルの構造解析を行った。また、主鎖の剛直性の違いが網目構造の形成に及ぼす影響を調べた。

【透明なポリイミドゲルの合成³⁾】 PMDAと4,4'-diaminodiphenylethel(ODA)または*p*-phenylene diamine(PDA)からOAA(PMDA/ODA or PDA)($x+1/x$)を合成し、それをDCC法によりイソイミド化してOil(PMDA/ODA or PDA)($x+1/x$)を得た。合成溶媒はODA, PDAの場合それぞれ*N,N*-dimethylacetamide(DMAC), 1-methyl-pyrrolidone(NMP)である。これらのオリゴマーのDMAC溶液に末端の化学量論数が合うようにTAPB/DMAC溶液を加え混ぜると数分後に末端ポリアミド酸のゲルPAA(Oil(PMDA/ODA or PDA)($x+1/x$)-*v*-TAPB)が得られる。このゲルを室温で酢酸/ピリジン/ベンゼン(体積比で1:1:3)に浸して化学イミド化し末端のポリアミド酸をイミド化してゲルPI(OI(PMDA/ODA or PDA)($x+1/x$)-*v*-TAPB)の構造を決定してから、溶媒をDMAC置換し、DMAC中で加熱すると中に溶媒を含む透明なポリイミドゲルPI(OI(PMDA/ODA or PDA)($x+1/x$)-*v*-TAPB)が得られた。PMDA/ODAタイプのポリイミドゲルをFig.1に示す。

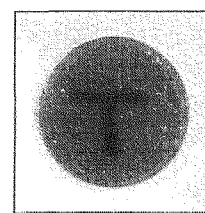


Fig. 1 Picture of the transparent polyimide gel. A letter on the paper can be read through the gel.

【弾性率測定】 PMDA/ODAのゲルについてPAA(Oil(PMDA/ODA or PDA)($x+1/x$)-*v*-TAPB), PI(Oil(PMDA/ODA or PDA)($x+1/x$)-*v*-TAPB), PI(OI(PMDA/ODA or PDA)($x+1/x$)-*v*-TAPB)のゲルについて弾性率測定をしたところその値はそれぞれ 10^{-1} MPa, 10^1 MPa, 10^2 MPaであった。イミド化と共に弾性率は大きくなり、 10^2 MPaという弾性率はゲルの中では最も大きい。

【密度測定】 これらのゲルはイミド化を進めるに従って体積が収縮する。それぞれPAA(Oil(PMDA/ODA or PDA)($x+1/x$)-*v*-TAPB)/DMACと比べてPI(OI(PMDA/ODA or

PDA)(x+1/x)-v-TAPB)/DMAcの体積はPMDA/ODAでは0.13, PMDA/PDAでは0.26となり, 乾燥させたPI(OI(PMDA/ODA or PDA)(x+1/x)-v-TAPB)はこのゲルの膨潤時と比べてそれぞれ0.22, 0.14となり, このときのゲルのポリマー濃度はそれぞれ31wt%と19wt%であった. また乾燥PI(OI(PMDA/ODA or PDA)(x+1/x)-v-TAPB)の密度はPMDA/ODAでは1.2, PMDA/PDAでは1.3gcm⁻³であった. 乾燥ゲルを再びDMAcに浸し膨潤させて式(1)により空隙率を算出するとPMDA/ODAでは0.08, PMDA/PDAでは2.4であった. ここで wとVはそれぞれ重量と体積である.

$$f_{\text{void}} = \frac{(W_{\text{swollen}} - W_{\text{dry}}) - (V_{\text{swollen}} - V_{\text{dry}}) \rho_{\text{solv}}}{V_{\text{dry}}} \quad (1)$$

[走査型顕微光散乱⁴⁾] 当研究室にあるこの装置(Fig. 2)は試料の異なる数十ヶ所を数 μm ステップで連続的に測定することができるために, 凍結した不均一性を持つゲルの測定に非常に適しており, その試料についての正確な情報が得られる. 各測定点から時間平均乱光強度 $\langle I_s \rangle$ が得られ, それを空間平均することによりアンサンブル平均散乱光強度 $\langle I_{s, \text{en}} \rangle$ は静的成分 $\langle I_{s, \text{en}} \rangle_{\text{static}}$ と動的成分 $\langle I_{s, \text{en}} \rangle_{\text{dynamic}}$ に分けられそれぞれ静的不均一性と動的なゆらぎを表している. また全ての点の散乱光から時間自己相関関数 $g^{(1)}(\tau)$ が得られ, それを空間平均したものがアンサンブル平均相関関数 $g_{\text{en}}^{(1)}(\tau)$ である.

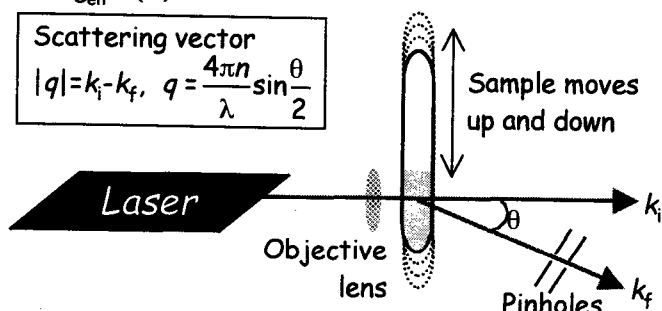


Fig. 2 Schematic of SMLS apparatus.

Oil(PMDA/ODA)(x+1/x)[x=3, 18]及び Oil(PMDA/PDA)(x+1/x)[x=1, 3]を合成し, 様々な濃度に調製したアズプリペアドのPAA(Oil(PMDA/ODA or PDA)(x+1/x)-v-TAPB)/DMAcについて光散乱測定を行った. まず静的散乱光強度に注目し, Fig. 3にその濃度依存性を示す. $\langle I_{s, \text{en}} \rangle$ の極小値はサブミクロンスケールで最も均一な網目であることを示している.

PMDA/ODAでは主鎖がx=18と長いときには, 主鎖の短いx=3のものに比べて均一な網目構造をとる濃度が低いことがわかる. PMDA/PDAではx=3のときPMDA/ODAのx=3とほぼ同じ濃度に均一に見える濃度が存在し, x=1はもっと高い濃度に極小値を示す可能性がある. ここからは動的成分 $\langle I_{s, \text{en}} \rangle_{\text{dynamic}}$ に注目する. 緩和時間 τ_R から式(2)を用いてゲルモードの協同拡散係数 D_{COOP} が得られ, その濃度依存性をFig. 4に示す. D_{COOP} が大きい程拡散が早い網目が小さく, このときにナノスケールで網目が揃っていると考えられる. PMDA/ODA,

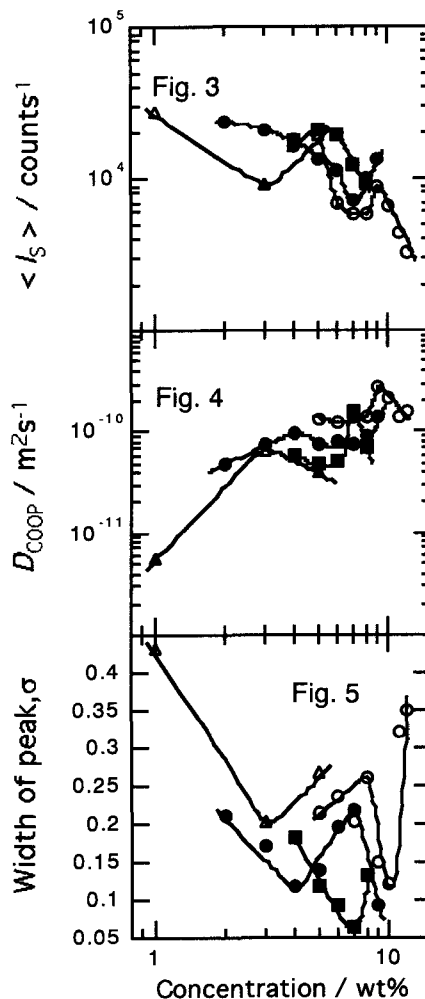


Fig. 3-5 Results of SMLS measurement. PMDA/ODA: ○ x=3, △ x=18, PMDA/PDA: ● x=1, ■ x=3.

PMDA/PDA共に主鎖が長い方が均一に見える濃度が薄いことがわかる。しかしPMDA/PDAは $x=1, 3$ と主鎖が短いにもかかわらずPMDA/ODAに比べて均一になる濃度が低い。式(3)より網目サイズ 2ξ が得られる。Table 1からPMDA/ODAでは主鎖にエーテル結合を含むために網目が小さくなるが、PMDA/PDAは主鎖が伸びきっているために網目が大きくなっていると考えられる。

$$\tau_R = \frac{1}{q^2 D_{COOP}} \quad (2), \quad D_{COOP} = \frac{k_B T}{6\pi\eta\xi} \quad (3)$$

Table 1 Mesh size, 2ξ , for optimum polymer concentration

	optimum concentration / wt%	experimental value / nm	theoretical value / nm
PMDA/ODA			
$x=3$	9	2	3
$x=18$	3	7	-*
PMDA/PDA			
$x=1$	7	3	2
$x=3$	4	5	4

* It could not be calculated.

逆ラプラス変換を式(4)を用いて得られた緩和時間分布 $P(\tau_R)$ の広がり σ を式(5)の対数正規分布により求めたものの濃度依存性をFig. 5に示す。 σ が小さい程ある一つの網目サイズであることを反映し、最も均一な網目であることを示している。 σ が最も小さいときと緩和時間が最も速いときの濃度は一致しており、このときにナノスケールでの均一な網目構造を形成していると考えられる。この解析方法からもPMDA/PDAゲルは主鎖が伸びきっているために濃度が薄いところで均一な網目を形成することがわかった。

$$\Delta g^{(1)}(\tau) = \int P(\tau_R) \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_R}\right) d\left(\frac{1}{\tau_R}\right) \quad (4), \quad P(\tau_R) = N \exp\left\{-\frac{(\log \tau_R - \langle \log \tau_R \rangle)^2}{2\sigma}\right\} \quad (5)$$

アズプリペアドゲルの不均一性は調製時の濃度ゆらぎに依存し、架橋点間の長さに応じて均一な網目を形成する最適濃度が存在する(Fig. 6)。PMDA/ODAゲルとPMDA/PDAゲルの最適濃度条件には差があり、網目の形成過程が異なると考えられる(Fig. 7)。

PMDA/ODAでは全体的に架橋が進んでからナノメートルサイズの均一な網目が形成されるが、PMDA/PDAではまずナノメートルサイズの均一な網目を持つマイクロゲルが形成されてから全体的に架橋が進行するという二段階のゲル化を経ていると考えられる。

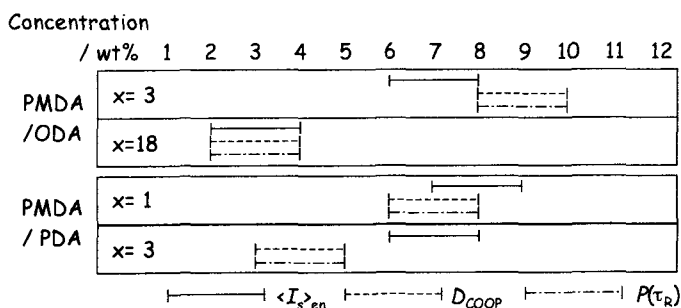


Fig. 6 Optimum polymer concentration for homogeneous network

[BET測定] 乾燥したPI(OI(PMDA/ODA or PDA)(4/3)-v-TAPB)についての結果をTable 2に示す。これらのゲルの空孔サイズはSMLS測定より得られたアズプリペアドゲルの網目サイズとほぼ同じであった。

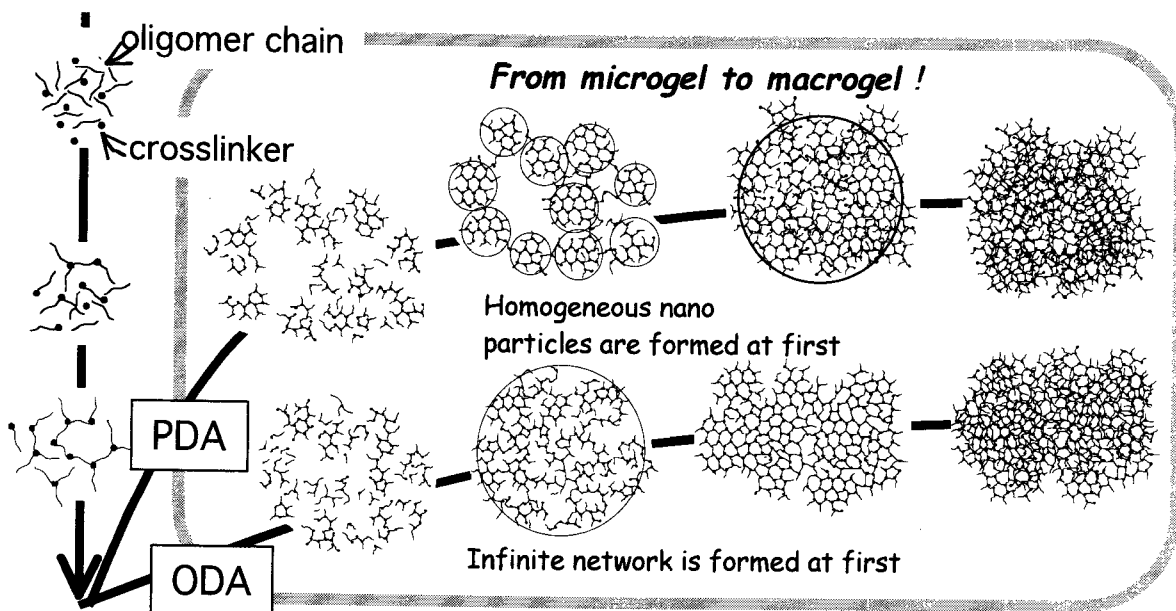


Fig. 7 Two types of network formation processes depending on polymer concentrations and rigidity of chains.

Table 2 Results of BET measurement

	conc. in prep. / wt%	abs. area / m^2g^{-1}	pore diameter / nm	2ξ / nm by SMLS
PMDA/ODA	5	31	6	4
PMDA/PDA	5	22	4	6
PMDA/PDA	7	102	6	6

[まとめ] PMDAを用いた剛直型の透明なポリイミドゲルの合成方法を確立した。アズプリペアドゲルのSMLS測定から均一な網目構造をとる濃度条件が存在することがわかり、主鎖のかたさの違いからゲル化の過程が異なることがわかった。また、SMLS測定及び密度測定、BET測定からポリイミドゲルは骨格がかたいために欠陥のない網目部分についてはイミド化や乾燥の過程を経ても構造が崩れないことが示唆された (Fig. 8)。

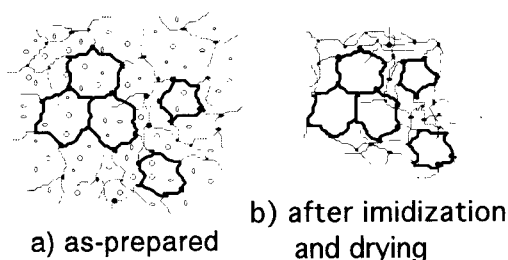


Fig. 8 Illustration of the network structure of polyimide gels.

- 1) J. He, K. Horie, R. Yokota, F. He, *Polymer*, **41**, 4793 (2000)
- 2) J. He, S. Machida, H. Kishi, K. Horie, H. Furukawa, R. Yokota, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **40**, 2501 (2002)
- 3) H. Furukawa, N. Tan, K. Horie, *J. Adhes. Soc. Japan*, **39**, vol. 10, 396 (2003)
- 4) H. Furukawa, et al., *J. Phys. Soc. Jap.*, **71**, 2873 (2002); *Phys. Rev. E*, **68**, 031406 (2003)

Synthesis of Novel Transparent Polyimide Gels and Analysis of Their Network Structure

Noriko TAN¹⁾, Ken KAWAGISHI¹⁾, Hidemitsu FURUKAWA¹⁾, Kazuyuki HORIE¹⁾ and Rikio YOKOTA²⁾
¹⁾Department of Organic and Polymer Materials Chemistry, Tokyo University of Agriculture and Technology, Koganei-shi, Tokyo 184-8588, ²⁾Institute of Space and Astronautical Science, Ministry of Education, Sagami-hara-shi, Kanagawa 229-0022)
 Phone and FAX: 042-388-7459, e-mail: tannori@cc.tuat.ac.jp