

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ブロック共重合体を鋳型とするメソポーラスポリイミド膜の創製
Title(English)	Fabrication of Mesoporous Polyimide Films by Soft-Template Method
著者(和文)	駒村貴裕
Author(English)	Takahiro Komamura
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11948号, 授与年月日:2021年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:早川 晃鏡,扇澤 敏明,松本 英俊,戸木田 雅利,道信 剛志
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11948号, Conferred date:2021/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

令和2年度 博士論文

ブロック共重合体を鋳型とする
メソポーラスポリイミド膜の創製

東京工業大学物質理工学院

材料系 材料コース

駒村 貴裕

目次

第1章 序論	1
1-1 緒言	1
1-2 ポリイミド	2
1-3 ポーラス材料	5
1-3-1 ポーラス材料の分類	6
1-3-2 ポーラス材料の多孔性とその評価手法	6
1-3-3 高分子ポーラス材料	6
1-4 ブロック共重合体と有機鋳型法	7
1-5 ポーラスポリイミド	10
1-5-1 非溶媒誘起相分離(NIPS)法	10
1-5-2 ブロックコポリイミド法	11
1-5-3 ポリマーブレンド法	11
1-5-4 エアロゲル	12
1-5-5 Breath Figure 法	13
1-5-6 シリカテンプレート法	13
1-5-7 微粒子堆積法	14
1-5-8 アモルファスゲル・共有結合性誘起構造体(COF)	14
1-5-9 CO ₂ - <i>tert</i> -amine 両性イオン誘起相分離法	15
1-5-10 有機鋳型法	16
1-5-11 ポーラスポリイミドの総括, 有機鋳型法の特徴と課題	17
1-6 本論文における目的とアプローチ	18
1-7 本論文の構成	21
1-8 References	23
第2章 三官能アミンを用いた架橋型ポリアミド酸に基づくメソポーラスポリ	

イミド膜の作製.....	31
2-1 緒言	31
2-2 実験	32
2-2-1 試薬	32
2-2-2 測定・装置	34
2-2-3 PS- <i>b</i> -P2VP の合成	35
2-2-4 PAA の合成および PAA/PS- <i>b</i> -P2VP 複合膜の作製	36
2-2-5 PAA/PS- <i>b</i> -P2VP 複合膜の熱処理	36
2-3 結果と考察	37
2-3-1 PAA/PS- <i>b</i> -P2VP 複合膜の組成比とマイクロ相分離構造	37
2-3-2 TAPB 比率と PAA/PS- <i>b</i> -P2VP 複合膜のマイクロ相分離構造	38
2-3-3 PAA/PS- <i>b</i> -P2VP 複合膜の熱処理条件の検討	40
2-3-4 ポーラスポリイミド膜のマイクロ相分離構造	41
2-4 結論	44
2-5 References.....	44
第3章 犠牲的光架橋部位を有するポリアミド酸エステルに基づくメソポーラスポリイミド膜の作製.....	45
3-1 緒言	45
3-1-1 ポリアミド酸誘導体を経由するポリイミド合成.....	45
3-1-2 本章の概略	46
3-2 実験	47
3-2-1 試薬	47
3-2-2 測定・装置	48
3-2-3 PAA(ODPA-BAPB)の合成	49
3-2-4 PAA(ODPA-BAPB)-Cl の合成	50
3-2-5 PAAE(ODPA-BAPB-HEMA)の合成	51

3-2-6 PAAE/F127 複合膜の作製	51
3-2-7 PAAE/F127 複合膜の UV 架橋処理	52
3-2-8 PAAE/F127 複合膜および PAAE/F127-UV 複合膜の熱処理	52
3-3 結果と考察	53
3-3-1 PAAE(ODPA-BAPB-HEMA)の合成	53
3-3-2 PAAE/F127 複合膜とポーラスポリイミド膜の相分離構造	54
3-4 結論	55
3-5 References.....	56
第 4 章 犠牲的光架橋部位を有するポリアミド酸-アミン塩に基づくメソポー ラスポリイミド膜の作製	57
4-1 緒言	57
4-2 実験	59
4-2-1 試薬	59
4-2-2 測定・装置	60
4-2-3 PAA(PMDA-ODA) (PAA1)の合成	61
4-2-4 PAA(ODPA-BAPB) (PAA2)の合成	62
4-2-5 PAA(ODPA-DABA) (PAA3)の合成.....	63
4-2-6 PAA 塩/F127 複合膜およびメソポーラスポリイミド膜の作製	64
4-3 結果と考察	65
4-3-1 PAA-DMAEMA 塩溶液の NMR 測定	65
4-3-2 PAA-DMAEMA 塩溶液の粘弾性測定	67
4-3-3 PAA-DMAEMA 塩/F127 溶液の粘弾性測定	67
4-3-4 PAA-DMAEMA 塩/F127 複合膜の相分離構造	70
4-3-5 UV 架橋の有無によるポーラスポリイミド膜の細孔構造の比較 ..	71
4-4 結論	79
4-5 References.....	80

第 5 章 反応性イオンエッチングを用いたメソポーラスポリイミド膜の作製	81
5-1 緒言	81
5-2 実験	83
5-2-1 試薬	83
5-2-2 測定・装置	85
5-2-3 PAA(ODPA-BAPB)の合成	86
5-2-4 P2VP- <i>b</i> -PMMA の合成	86
5-2-5 シリコン基板のピラニア処理	87
5-2-6 反応性イオンエッチング速度試験	88
5-2-7 PAA/P2VP- <i>b</i> -PMMA 複合膜の作製	88
5-2-8 PAA/P2VP- <i>b</i> -PMMA 複合膜の研磨	88
5-2-9 PAA のイミド化条件の検討	89
5-2-10 複合膜の反応性イオンエッチング	89
5-2-11 複合膜のイミド化	89
5-3 結果と考察	90
5-3-1 反応性イオンエッチング速度試験	90
5-3-2 PAA/ P2VP- <i>b</i> -PMMA 複合膜の組成比とマイクロ相分離構造	91
5-3-3 イミド化条件の検討	95
5-3-4 反応性イオンエッチングによる複合膜のナノ構造形成	99
5-4 結論	105
5-5 References	107
第 6 章 オゾン分解を用いたメソポーラスポリイミド膜の作製	108
6-1 緒言	108
6-2 実験	109
6-2-1 試薬	109

6-2-2 測定・装置	111
6-2-3 PAA(ODPA-BAPB)の合成	112
6-2-4 PI- <i>b</i> -P2VP の合成	113
6-2-5 レゾール前駆体の合成	114
6-2-6 PAA/PI- <i>b</i> -P2VP/レゾール複合膜の作製.....	114
6-2-7 オゾン分解	115
6-2-8 複合膜のイミド化.....	115
6-3 結果と考察	116
6-3-1 PAA/PI- <i>b</i> -P2VP 複合膜の組成比とマイクロ相分離構造	116
6-3-2 PAA/PI- <i>b</i> -P2VP/Resol 複合膜の組成比とマイクロ相分離構造.....	118
6-3-3 オゾン分解条件の検討 1：オゾン気流中における分解反応.....	120
6-3-4 オゾン分解条件の検討 2：水中における分解反応.....	123
6-3-5 オゾン分解条件の検討 3：ヘキサン中における分解反応.....	125
6-3-6 PAA/PI- <i>b</i> -P2VP 複合膜のオゾン分解とイミド化.....	127
6-3-7 PAA/PI- <i>b</i> -P2VP/Resol 複合膜のオゾン分解とイミド化	130
6-4 結論	133
6-5 References.....	135
第 7 章 総括	136
原著論文	139
学会発表	140
謝辞	143

第1章 序論

1-1 緒言

本研究は、ブロック共重合体を鋳型とするメソポーラスポリイミドの作製とその細孔構造の評価に関する研究である。

ポリイミドは、非常に高い耐熱性を始めとした様々な優れた物性をもつ高分子材料であるが、一般的に逐次重合により合成されるため、精密なブロック共重合体を合成することが困難であり、マイクロ相分離構造を利用したメソオーダーの精密な構造制御が難しいことが知られている。

ポーラスポリイミドは、ポリイミドの優れた物性とポーラス材料の特性を併せ持ち、断熱材、ガス分離膜、低誘電材料などを始めとする多様な機能性材料への応用を目指した研究が行われている。特に、細孔径や細孔の秩序性などの細孔構造が精密に制御されたポーラスポリイミドは、比表面積の大きさ、分離対象の選択性の高さ、加工性の良さなどの点において優位性があるため、作製技術の発展と深化が期待されている。

ブロック共重合体が形成するマイクロ相分離構造を細孔形成の鋳型として用いる有機鋳型法は、精密なメソポーラスポリイミドを作製するための非常に有効である。しかしながら、有機鋳型法を用いたポーラスポリイミドの作製は未だ報告例が少ない。細孔の秩序性と膜強度の確保にトレードオフの関係があり、課題解決に向けた作製手法の改良と発展が求められている。

本論文では、「架橋方法の改善」および「従来法よりも穏やかな鋳型分解法の利用」という二つのアプローチにより、有機鋳型法におけるメソポーラスポリイミドの作製で生じるトレードオフの解消に取り組むことを目的としている。得られたサンプルに対し、小角 X 線散乱(SAXS)測定、透過型電子顕微鏡(TEM)観察、走査型電子顕微鏡(SEM)観察を行うことにより、ポーラスポリイミドの細孔構造の評価を行う。

次節以降、過去の報告例を踏まえ、本研究の位置づけを明確にする。

1-2 ポリイミド

ポリイミドはイミド結合(-O=C-N-C=O-)を主鎖にもつポリマーの総称であり、スーパーエンジニアリングプラスチックの一つとして知られている。1965年に開発された芳香族ポリイミド Kapton[®]は、高耐熱性を有する高分子材料の代表格とも言える材料である(Figure 1-1)¹。このポリピロメリトイミドを中心とする一群のポリイミドは高度な耐熱性に加えて、優れた機械的特性、電気的特性、耐薬品性、耐放射線性を有することから、フィルム、ワニス、繊維、成形品などの形態で、電子材料、自動車や航空宇宙分野の高性能部品として広く流通しており、電気・電子機器などの進歩、特に小型化、高性能化、高信頼化に大きく貢献している。殆どのポリイミドは有機溶媒に難溶であるため、有機溶媒に可溶性ポリアミド酸(Poly(amic acid), PAA)の状態ではフィルム等に成形し、その後イミド化を実施する。一段階目では、アミンとカルボン酸無水物の重付加により PAA が生成し、二段階目では熱的ないしは化学的に脱水閉環が進行し、ポリイミドが得られる。

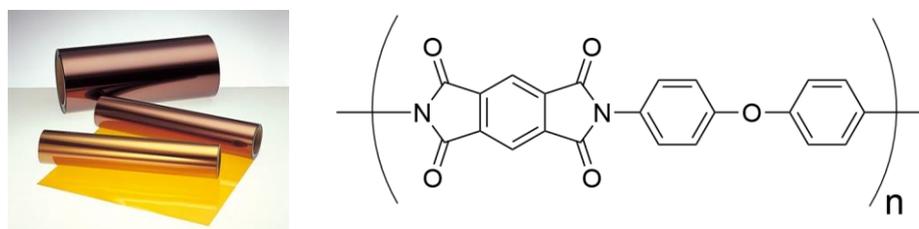


Figure 1-1. An image and chemical structural formula of Kapton[®].

一般に重付加(および重縮合)における生成ポリマーの分子量分布は Flory の理論式に従って、反応が進行するとともに広がり、理論的に 2 に近づくことが知られている。

$$M_w/M_n = 1 + p \quad (p: \text{進行度})$$

これは重合反応が逐次的に進行するためである。そのため、リビング重合のような分子量分布が制御された、単分散のポリマー合成は重縮合系ではほとんど報告されてこなかった。

21 世紀に入り、逐次重合に連鎖重合の概念を取り入れることで、分子量およ

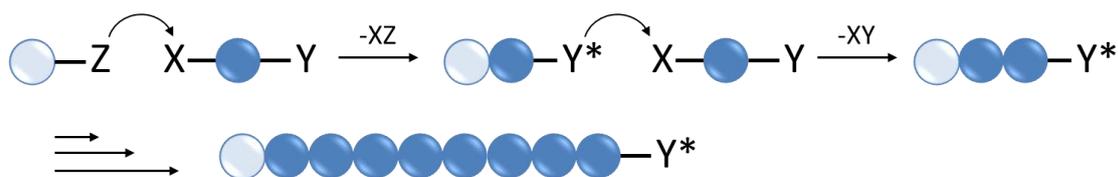


Figure 1-2. Schematic illustration for chain-growth condensation polymerization

び分子量分布の制御が可能となった新しい重合法，連鎖重縮合が横澤らによって報告された²。Figure 1-2 に連鎖重縮合の概念図を示す。官能基 X, Y をもつモノマーに，官能基 Z をもつ開始剤を加えると，Z は X と反応する。生成した化合物の官能基 Y* の反応性は著しく増大し，この Y* は他のモノマーと反応し再び反応性の高い官能基 Y* を生成する。すなわち，重合反応が，モノマー同士で起こるよりも，成長末端とモノマー間で起こりやすくなる。したがって，開始反応に比べて成長反応が速い場合に分子量分布の狭いポリマーが生成する。

連鎖重縮合が開発される以前は，重縮合系ポリマーのブロック共重合体は，ビニルモノマーのリビング重合で得られるような分子量分布の狭い AB 型のブロック共重合体とは異なり，分子量分布の制御されていないオリゴマー同士が重縮合したマルチブロック共重合体であった。連鎖重縮合の開発によって，重縮合系ポリマーにおいても AB 型ブロック共重合体の合成が可能となった。連鎖重縮合により合成されたブロック共重合体の報告例を示す³。Figure 1-3 に得られた芳香族ブロックコポリアミドの AFM 像を示した。明確なコントラストをもつ

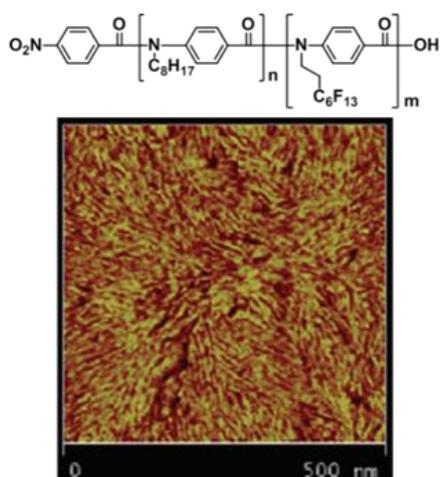


Figure 1-3. Chemical structural formula and AFM image of block copolyamide³.

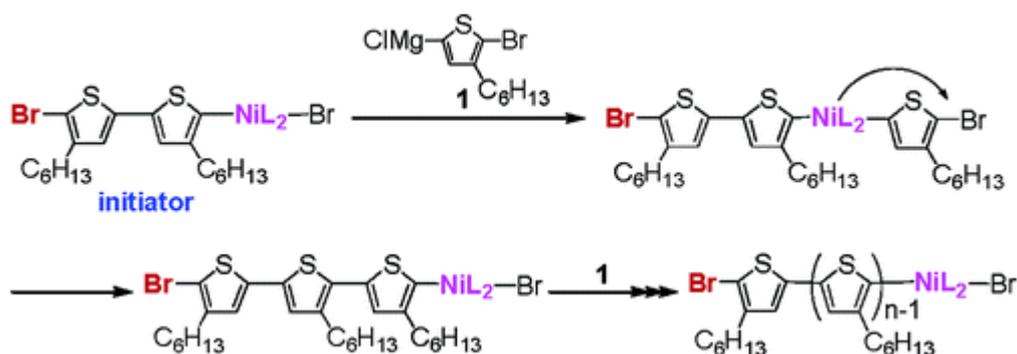


Figure 1-4. Schematic for catalyst transfer polycondensation of P3HT⁴.

ナノファイバー状の相分離構造が観察されている。

また 2004 年に横澤らにより、連鎖重縮合とは異なる、新たな重縮合系ポリマーの連鎖重合の手法が報告された⁴。この手法は、触媒移動重縮合と呼ばれ、リビング連鎖重縮合的な挙動を示す。Figure 1-4 に重合機構のスキームを示す⁵。この手法では、まず二分子のチオフェンモノマー(3-HTp)と NiL_2 (L=1,3 ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン(dppp))触媒から開始剤(initiator)が形成される。ニッケル-アリアル錯体は、一般的に不安定で外部から開始剤を導入することができず、反応系内で形成されている。この開始剤にモノマー(図中 1)が反応し、ニッケル触媒が分子内移動し、引き続き連鎖的にポリマーが成長していく。

連鎖的に反応が進行するため、分子量および分子量分布の制御が可能であり、2007 年に横澤らにより、触媒移動重縮合によって分子量および組成が制御されたポリチオフェンのブロック共重合体の合成が報告された⁶。さらに、2011 年に東原らにより、触媒移動重縮合を用いた両親媒性チオフェン、poly(3-hexylth

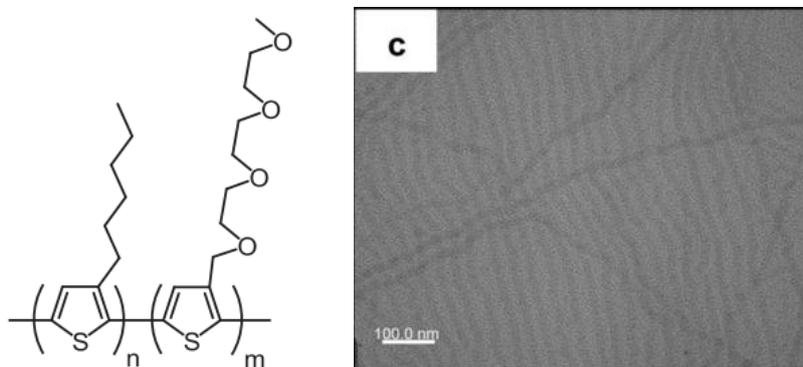


Figure 1-5. Chemical structural formula and TEM image of P3HT-*b*-P3TEGT⁷.

iophene)-*b*-poly(3-(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethoxy)methylthiophene) (P3HT-*b*-P3TEGT)の AB 型ジブロック共重合体の合成, および形成されたマイクロ相分離構造について報告された⁷. Figure 1-5 に示したような, ラメラ状のパターンが透過型電子顕微鏡によって観察されている.

以上のように, 重縮合系高分子の合成法は絶え間なく進展を続けており, 一次構造の精密な制御が可能となり, ブロック共重合体の合成と相分離構造の研究が報告されるようになってきている. しかし, 連鎖重縮合によって合成される重縮合系ブロック共重合体は, 合成可能なモノマーの組み合わせが制限されることや, 高分子量体を得ることが困難であることから, 秩序性の高い相分離構造を得ることが困難であるという課題を抱えている. そのため, 連鎖重合によって得られるビニル系ポリマーのブロック共重合体と比較した場合, ナノ構造の形成や形態の制御が容易ではない. この課題はポリイミドにおいても同様であり, ミクロ相分離構造を利用した精密なポリイミドのナノ構造の形成およびその機能化に関する研究例は少ない.

1-3 ポーラス材料

多孔質体とは内部に多数の孔を有する構造体の総称であり, それを利用した材料がポーラス材料または多孔質材料と呼ばれる. この孔は細孔, ポア(pore), 空隙などと呼ばれ, この微小空間がポーラス材料に物理的作用や化学反応の場を与える. ポーラス材料の物理的, 化学的性質はその細孔構造に強く影響され, 特異な性質や機能を発現する. 例えば, 高比表面積, 軽量性, 分離性, 吸着性, 担持性, 触媒機能, 断熱性, 緩衝性, 吸音性, 絶縁性などの特長を活かし, 高比剛性材料, フィルター材料, 電極材料, 断熱材量, エネルギー吸収材料, 防音材料, 生体医療材料など様々な分野で用いられている. ポーラス材料の形状には, 用途や作製方法に応じて様々な形状が存在し, 膜(フィルム, シート), 発泡体(フォーム), 中空繊維, 三次元構造体などが存在する .

1-3-1 ポーラス材料の分類

ポーラス材料の細孔には様々な形態や大きさが存在する。細孔形態は、材料表面に開口部がある開孔(opened pore)と材料内部に存在する閉孔(閉鎖孔, closed pore)の二種類に大別される。閉孔はさらに、各細孔が独立して存在する独立孔と、各細孔同士が連結している連通孔に分類することもできる。細孔はサイズによっても分類され、国際純正・応用化学連合 (IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry) によると、2 nm 以下の細孔をマイクロ孔 (micro pore), 2 nm~5 nm の細孔をメソ孔 (meso pore), 50 nm 以上の細孔をマクロ孔 (macro pore)とすると定められている⁸。これら細孔形状と細孔サイズ、さらには構成材料の特性の組み合わせにより非常に多様なポーラス材料を生み出すことが可能である。

1-3-2 ポーラス材料の多孔性とその評価手法

ポーラス材料の多孔性は、細孔容積、細孔径分布、空孔率、比表面積、嵩密度などの指標で示され、細孔径分布の測定には細孔サイズに応じて様々な手法が用いられる (Figure 1-6)。

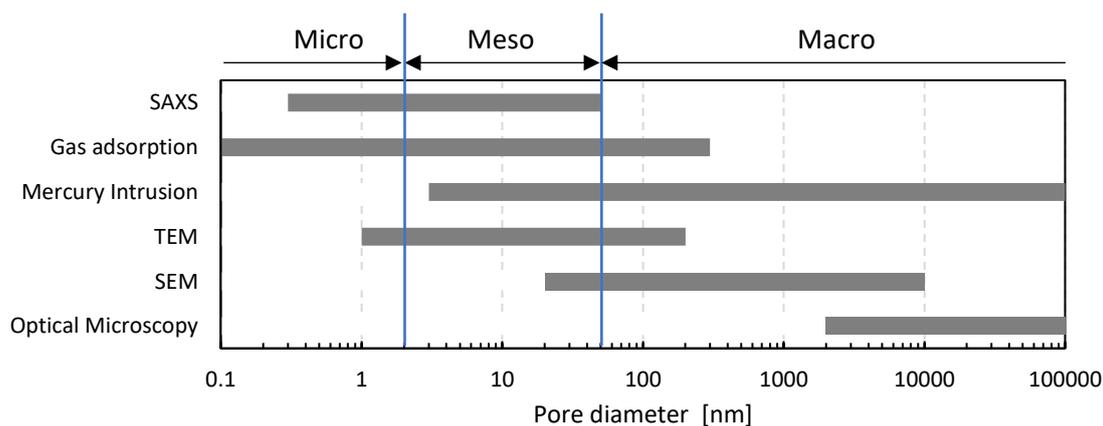


Figure 1-6. Characterization methods of porous materials.

1-3-3 高分子ポーラス材料

ポーラス材料の材質は多種多様であり、ゼオライト⁹、メソポーラスシリカ、

ポーラスカーボン¹⁰，金属酸化物ポーラス材料，Metal Organic Framework(MOF)，Covalent Organic Framework(COF)¹¹，高分子ポーラス材料¹²など，様々な材質のポーラス材料が存在する。

その中でも特に高分子ポーラス材料は，他の材質のポーラス材料と比較した場合，軽量かつ成形加工性が高く，粒状体，フィルム，発泡体(フォーム)，繊維，中空糸，不織布，三次元構造体など様々な形状のポーラス材料が作製可能という特徴がある。その成形加工性の高さを活かし，イオン交換膜，フィルター，プラスチック発泡体などから実用化が始まり，軽量性を生かした緩衝材，包装材料，建築資材や保温材，光学材料，絶縁材料，吸音材料など様々な用途へ応用展開されている。また，一般的に高分子ポーラス材料は機械的強度，耐熱性，化学的安定性では，他の無機系や金属系のポーラス材料に劣る場合が多い。これらを克服することが高分子ポーラス材料における課題の一つであり，機械的強度や耐熱性を併せ持つ高分子ポーラス材料の開発が望まれている。

1-4 ブロック共重合体と有機鋳型法

近年，有機，無機，金属化合物などの様々な材料への微細構造形成のひとつの手法として，ブロック共重合体を鋳型材料として用いる有機鋳型法(ソフトテンプレート法)が注目を集めている¹²。

ブロック共重合体は，化学的に異なる2種以上のポリマーの末端同士が，共有結合によって結合したポリマーであり，同種ポリマー間の引力相互作用および異種ポリマー間の斥力相互作用により自己組織化し，約5 nm～50 nmの周期的なマイクロ相分離構造を発現することが知られている¹³。このマイクロ相分離構造の形態は，主にブロック共重合体のドメインの体積分率に依存し，例えばAB型ジブロック共重合体の場合であれば，スフィア，シリンダー，ジャイロイド，ラメラなどの形態を取ることが知られている(Figure 1-7)¹⁴。

有機鋳型法は，母体となる材料とブロック共重合体を混合し，水素結合や配位

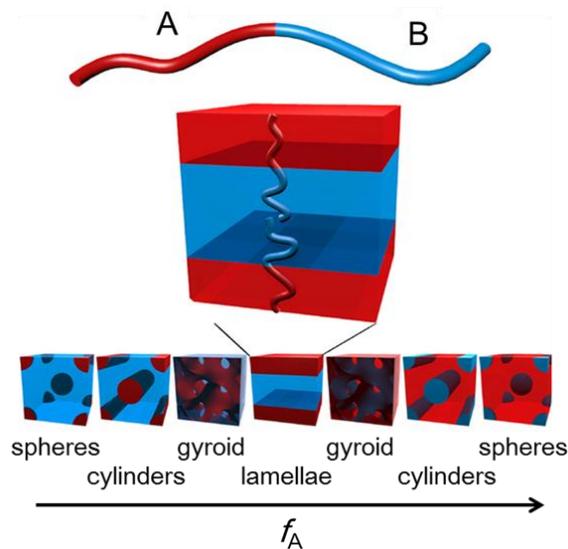


Figure 1-7. Thermodynamically stable diblock copolymer phases¹⁴.

結合，イオン性相互作用などにより母体材料中にブロック共重合体を取り込み，その複合体のマイクロ相分離構造を形成する手法が主な方法である．有機材料分野においては，フェノール樹脂，メラミン樹脂，尿素樹脂などの熱硬化性樹脂中に有機鋳型法を適用し，マイクロ相分離構造由来のナノ構造を創出させた例が主に報告されている．

初めて高分子材料に対して有機鋳型法を用いた例は，1997年に Hillmyer らによって報告された¹⁵．poly(ethylene oxide)-*b*-poly(ethyl ethylene) (PEO-*b*-PEE)を鋳型に用いることで，フェノール樹脂マトリクス中に六方最密充填シリンダー状のブロック共重合体のドメインを形成している (Figure 1-8)．

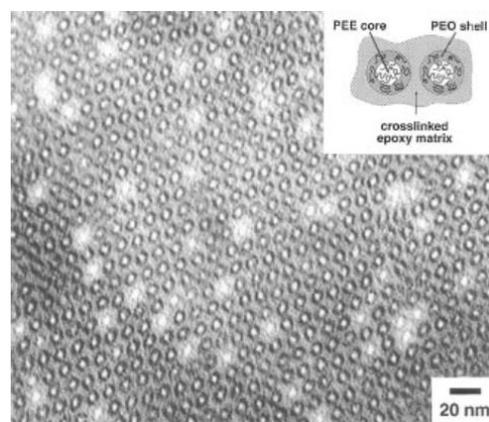


Figure 1-8. TEM image of PEO-PEE/epoxy resin¹⁵.

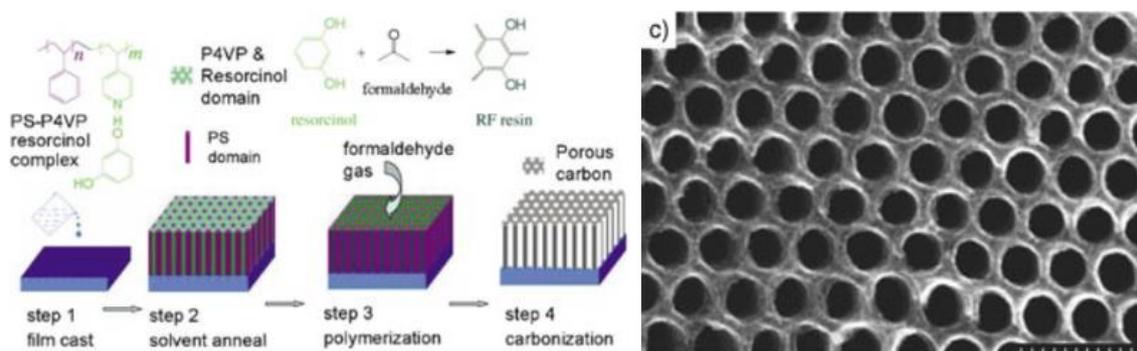


Figure 1-9. Schematic illustration of the synthesis protocol used to prepare well-defined carbon nanostructures and SEM image of the surface of the carbon film¹⁶.

2004年にはDaiらが、polystyrene-*b*-poly(4-vinylpyridine) (PS-*b*-P4VP)とレゾルシノールを混合し、マイクロ相分離構造を形成させた上でホルムアルデヒドガスに曝すことで、ブロック共重合体由来のマイクロ相分離構造を有するレゾルシノール-ホルムアルデヒド樹脂を作製している。熱分解により有機鋳型を取り除くことで非常に規則性の高いメソポーラスカーボンを得ることに成功している (Figure 1-9)¹⁶。

また、NishiyamaらやZhaoらによって、レゾルシノール-ホルムアルデヒド樹脂やフェノール樹脂に対して、市販のブロック共重合体であるPluronic® P123やF127 (poly(ethylene oxide)-*b*-poly(propylene oxide)-*b*-poly(ethylene oxide)), (PEO-*b*-PPO-*b*-PEO)を鋳型に用いることで、数 nm の規則的な細孔を有するカーボンの作製が報告されている。さらに、鋳型ブロック共重合体と母体材料の樹脂の混合比を調整することで、細孔径や細孔形態を制御することが可能であるという報告がなされている¹⁷⁻²⁶。

以上のように、ブロック共重合体を構造形成のための鋳型とする有機鋳型法は、ナノ構造の秩序性の高さ、形態やサイズの多様さ、プロセスの簡便さなどの観点から、メソオーダーの微細構造を形成するための有用な手法である。

1-5 ポーラスポリイミド

ポーラスポリイミドは、ポリイミドの優れた物性とポーラス材料の機能や特性を併せ持つ。そのため、汎用高分子材料では利用が困難な高温下や耐久性が求められる環境などでも動作する高性能な機能性材料としての応用が期待される。そのため、ポーラスポリイミドは、1990年代にガス分離/透過用の中空糸膜や、低誘電材料への応用を目指した研究を皮切りに、現在でも精力的に研究が行われている研究分野である。Table 1-1 に示すように、現在までに様々なポーラスポリイミドの作製法が報告されており、ポーラス膜の細孔径や細孔形態も多様である。以降、各作製法とその特徴について概説する。

Table 1-1. Summary of fabrication methods of porous polyimide

手法	初報告年	細孔区分	細孔径	細孔秩序性	空孔率 [%]	細孔形状
NIPS	1992	マクロ	300 nm - 36 μ m	-	-	連通孔
Block Copolyimide	1995	メソ-マクロ	6-70 nm, >100nm	-	3-30	独立孔
Aerogel	2002	メソ-マクロ	7-800 nm	-	80-90	連通孔
Polymer Blend	2002	メソ-マクロ	10 nm - 2 μ m	-	-38	独立孔
Breath Figure	2003	マクロ	>1 μ m	高い	-	表面数層, 球形
Silica Template	2005	メソ-マクロ	30 nm-1.3 μ m	高い	10-85	独立孔 (球形)
Particle Deposition	2006	メソ-マクロ	20-400 nm	-	-16	連通孔 +独立孔
Amorphous Gel, COF	2008	マイクロ-メソ	0.5-5.0 nm	高い	-	連通孔
Zwitterion	2013	マクロ	1-4 μ m	-	50-80	独立孔
Soft Template	2013	メソ	5-50 nm	高い	-26	連通孔, 独立孔

1-5-1 非溶媒誘起相分離(NIPS)法

非溶媒誘起相分離(Non-solvent induced phase separation, NIPS)法は、1980年代にガス分離/透過用中空糸膜の作製に利用されていたが、1990年代になってポリイミドにも利用されるようになった²⁷。この手法は、PAA またはポリイミドの溶液をキャストし、貧溶媒に浸漬し乾燥することで、非常に簡便にポーラス

ポリイミドが作製可能であるため、工業的にも用いられている。形成される細孔はマクロ孔(数百 nm-数 μ m オーダー)で細孔径を制御することは困難である。空孔率の上昇により機械的強度が不足している場合は、不織布などの支持膜が必要となる場合もある。また、ガス分離/透過膜目的である場合、表面は平滑であり、内部に連通孔を有する必要がある。ガス透過/分離膜^{28,29}、低誘電材料^{30,31}などへの応用を指向した研究が主に報告されている。軽量化のために本手法により多孔化し、グラフェンや金属酸化物をフィラーとして混合した電磁遮蔽材料への応用例も報告されている³²⁻³⁴。

1-5-2 ブロックコポリイミド法

1995年にCarterらにより、低誘電材料への応用を指向した、ブロックコポリイミドを利用したポーラスポリイミド作製法が報告された³⁵。ポリイミドの両端にポリプロピレンオキシド(PPO)ブロックを有するABA型ブロック共重合体ポリイミドを合成し、成膜後にポリイミドのガラス転移温度(T_g)以下でPPOブロックを熱分解することにより、ブロック共重合体ポリイミドのマイクロ相分離構造に由来する直径6-10 nmの細孔を有するポーラスポリイミド膜の作製を報告した。以後、同様の手法により、熱分解可能なブロックを有するABA型ブロックポリイミド³⁶⁻³⁸、グラフト型のコポリイミド³⁹⁻⁴⁶を利用したポーラスポリイミド膜が多数報告されている。この手法により形成される細孔は、細孔径が比較的制御されたメソ-マクロ孔の独立孔となることが特徴である。空孔率は20%前後の膜が多く、高いものでも30%である。

1-5-3 ポリマーブレンド法

2002年にMochizukiらにより、PPOホモポリマーをPAAにブレンドし、熱誘起相分離を引き起こした後に、超臨界二酸化炭素によりPPOを除去することによりポーラスポリイミドを作製する手法が報告された⁴⁷。続いて2003年に

Krishnan らにより、ポリウレタンを PAA にブレンドし、成膜に伴う相分離を引き起こした後に、ポリイミドの T_g 以下でポリウレタンを熱分解することによりポーラスポリイミドを作製する手法が報告された⁴⁸。以降、同様の手法でポリエステル⁴⁹、ポリエチレンオキシド⁵⁰⁻⁵²、PMMA^{51,53}等のホモポリマーを細孔源(ポロゲン, porogen)として用いる例が報告された。本手法により作製される細孔は、メソ-マクロ孔の独立孔となり、報告されている空孔率は最大で 38 %である。また、1-5-2 節のブロックコポリイミドを用いる手法と比較すると、簡便に多孔化が可能であるが、細孔径は増大し、制御することが困難である。

1-5-4 エアロゲル

2002 年に He らにより、多官能アミンと酸無水物末端 PAA オリゴマー(または、その逆組)を用いて架橋ポリイミドゲルを合成後、溶媒を除去することによるポーラスポリイミドエアロゲルの作製法が報告された⁵⁴。以後同様の手法により、航空宇宙材料用途の断熱材への応用を指向したポーラスポリイミドエアロゲルが複数報告されている(Figure 1-10)⁵⁵⁻⁵⁹。2019 年には、吸音材への応用を目指し、クライオゲル法を利用したポーラスポリイミドエアロゲルの作製も報告されている⁶⁰。このエアロゲル法により作製されるポーラスポリイミドは、他の手法と比べて空孔率が高く(70~90%)、架橋構造の寄与により高い空孔率にも関わらず高い力学的強度を有することが特徴である。得られる細孔はメソ-マクロ孔の連通孔となり、その細孔径の制御は困難である。

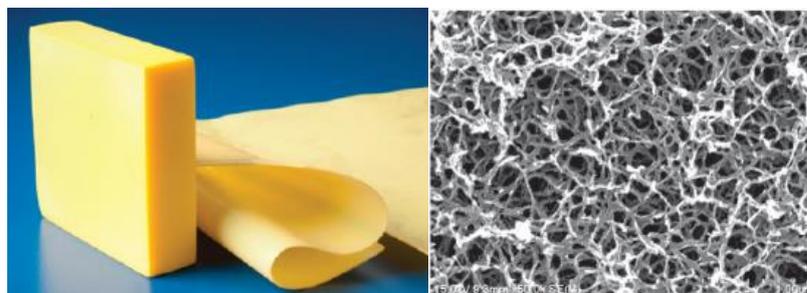


Figure 1-10. Porous polyimide aerogel⁵⁵.

1-5-5 Breath Figure 法

2003年にYabuらにより、Breath Figure法⁶¹⁻⁶⁴を初めてポリイミドに適用したポーラスポリイミド膜の作製が報告された⁶⁵。この手法では、高湿度環境下でPAAと界面活性剤の CHCl_3 (or CH_2Cl_2)溶液を揮発させることで、凝集した水の自己組織化に基づく周期的なポーラス膜を得る。2007年にはTianらにより、フッ素含有PAAを用いることで界面活性剤を省いた系が報告された⁶⁶。以降も、Breath Figure法を利用したポーラスポリイミドが複数報告されている⁶⁷⁻⁷⁰。Breath Figure法により作製されるポーラスポリイミドは、秩序性の高い六方細密充填した $1\mu\text{m}$ 以上のマクロ孔を有することが特徴である。作製プロセス上、細孔は膜表面の一層から数層のみに存在する。溶液量、溶液濃度、湿度、溶媒を揮発させる時間や温度により細孔径が変化することが報告されており、作製プロセス自体は簡便であるが、任意の細孔径を得るためには成膜条件の精密な制御が必要となる。

1-5-6 シリカテンプレート法

2005年にMunakataらにより、シリカ粒子を鋳型として利用するポーラスポリイミドの作製が初めて報告された⁷¹。この手法では、PAA溶液中にシリカ粒子を分散・堆積させ、溶媒を揮発させてフィルム化した後にフッ化水素酸によりシリカ粒子を除去することによりポーラスポリイミドを得る。以後、同様の手法によりポーラスポリイミドの作製が多数報告されている⁷²⁻⁷⁷。この手法により作製される細孔は球形の独立孔となり、細孔の秩序性が高いことが特徴である。細孔径は鋳型となるシリカ粒子に依存し、細孔径が制御されたメソ-マクロ孔が主に報告されている。シリカ粒子を堆積させて作製するプロセスの都合上、膜内に細孔が存在しない密なポリイミドの層が形成される。

1-5-7 微粒子堆積法

2006年にZhaoらにより、PAA微粒子を電気泳動堆積法により成膜し、イミド化することでポーラスポリイミド膜を作製する手法が報告された^{78,79}。同グループは低誘電材料への応用を目指し、中空PAA微粒子や多孔質PAA微粒子を合成し、それを堆積することで、より空孔率の高いポーラスポリイミド膜の作製も報告している⁸⁰⁻⁸⁴。中空PAA微粒子の作製は、PAA溶液にLiClやポリアクリル酸をPorogenとして加えておき、その溶液を貧溶媒に再沈殿することで、PAA微粒子を得ると同時に微粒子中のPorogenとPAAの相分離を引き起こし、その後Porogenを除去することにより行われる。この手法により作製されるポーラスポリイミドは、ポリイミド微粒子間の空隙とポリイミド微粒子内の空隙の2種類の空隙を有することが特徴である。細孔径は10 nm~400 nm程度のメソ-マクロ孔が報告されている。また、2007年にはTachiらにより、イソシアネート法によりポリイミドを合成する際に、超音波照射を利用することでポーラスポリイミド微粒子を作製した例も報告されている⁸⁵。

1-5-8 アモルファスゲル・共有結合性誘起構造体(COF)

2008年にWeberらにより、ガス分離材料への応用を指向した、細孔径が制御されたマイクロ孔(0.5-2.2 nm)を有するポリイミドアモルファスゲルが報告された⁸⁶。このアモルファスゲルはスピロビフルオレン骨格を有する四官能アミンとピロメリット酸無水物(PMDA)から合成されており、剛直な骨格の利用が細孔径の制御に寄与している。以降、類似のポリイミドアモルファスゲルが数件報告されている⁸⁷⁻⁸⁹。2009年に結晶性ポリイミドの物性予測に関する論文が発表され⁹⁰、2014年にFangらにより結晶性ポリイミドCOFが初めて合成された⁹¹。COFの合成はアモルファスゲルの場合とは異なり、完全な結晶構造を形成するために、重合中に可逆的な結合形成を促すための特殊な条件下(160 °C, 減圧下, 5日)で行われる。ポリイミドCOFは、構成モノマーに基づく単一なマイクロ-

ソ孔(1.0-5.0 nm)と非常に大きな比表面積を有することが特徴的である。そのため、その分子選択性を利用したガス分離、ガス貯蔵、包接材料、センサー、ドラッグデリバリーシステムなどへの応用が期待されている⁹²。ポリイミド COF の材料形状は粒状または粉状となるため、単体での成膜化は困難である。2019 年にポリイミド COF をフィラーとして通常のポリイミド膜に添加し、ガス分離を試みた例が報告されている⁹³。

1-5-9 CO₂-*tert*-amine 両性イオン誘起相分離法

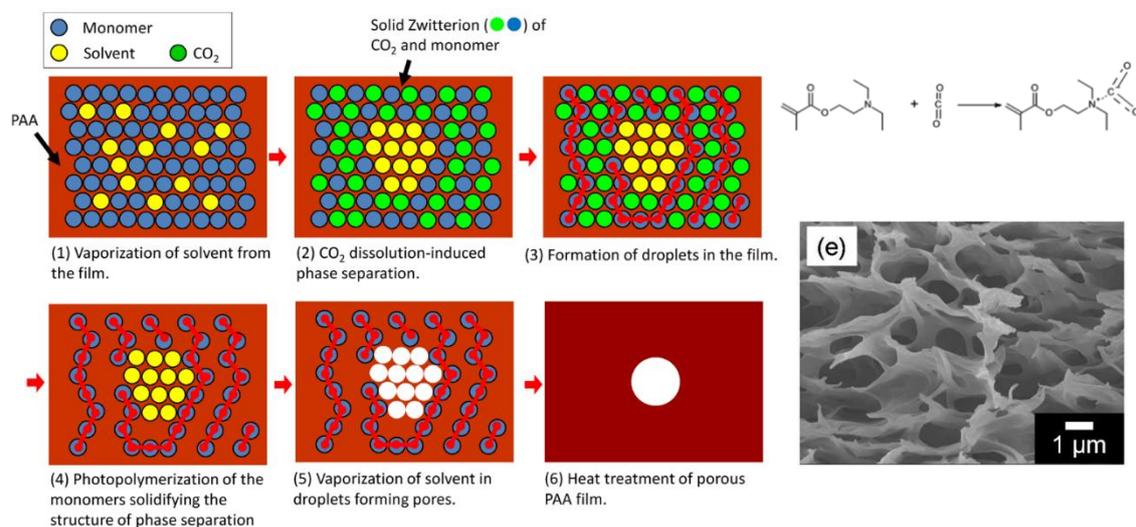


Figure 1-11. Schematic illustration for fabrication of porous polyimide films via CO₂-*tert*-amine zwitterion-induced phase separation.⁹⁴

2013 年に Taki らにより、二酸化炭素と四級アミンの両性イオンを相分離に利用したポーラスポリイミド膜の作製法が報告された⁹⁴。この手法では、PAA、光硬化樹脂(メタクリル酸 2-(ジエチル)アミノエチル)、および重合開始剤の溶液をキャスト後、プリベークにより溶媒を部分的に揮発させる(Figure 1-11-(1))。膜を専用のチャンバー内に入れた後に二酸化炭素ガスを充填することで、光硬化樹脂と二酸化炭素の両性イオン(固体)が生成する。この両性イオンは残存溶媒を取り込む形で PAA と相分離する(Figure 1-11-(2))。UV 照射を行い、溶媒の周囲の両性イオンを硬化させる(Figure 1-11-(3))。二酸化炭素および溶媒を除去

することで最終的にポーラスポリイミド膜を得る (Figure 1-11-(4),(5),(6)). この手法を従来の NIPS 法と比較した場合, 細孔の不均一性が改良されたマクロ孔 ($>1\ \mu\text{m}$) が得られることが特徴である. Taki らはこのポーラスポリイミドを低誘電膜としての応用を目指し, 大面積化, 膜状への回路形成を報告している⁹⁵⁻⁹⁸.

1-5-10 有機鋳型法

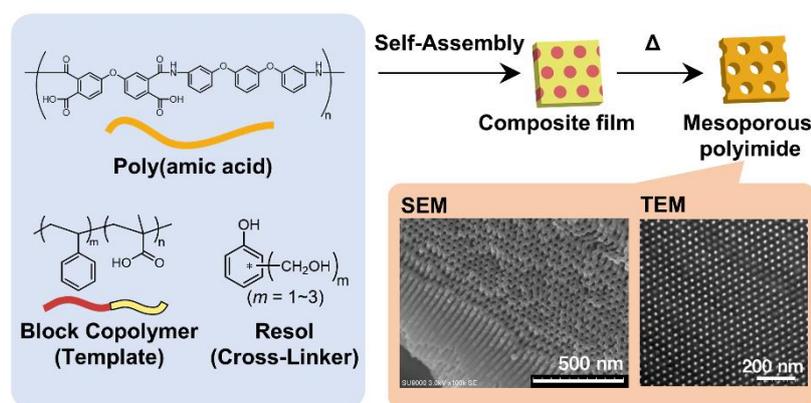


Figure 1-12. Schematic illustration for fabrication of porous polyimide films via soft-template method¹⁰¹.

2013年にWangらにより, 有機鋳型法によるポーラスポリイミドの作製が初めて報告された⁹⁹. 2014年にLiuらにより, 平面六方細密や単純立方格子の球状, ラメラ状など様々な細孔形態の規則的なメソポーラスポリイミドおよびそれに基づくメソポーラスカーボンが報告された¹⁰⁰. 2019年にはOkuharaらにより, PAAやブロック共重合体の一次構造がマイクロ相分離構造に及ぼす影響について詳細に検討され, 細孔径 25 nm 周期長 28.8 nm の精密な六方最密シリンダー構造を有するメソポーラスポリイミド膜が報告された (Figure 1-12)¹⁰¹. また, ポーラスポリイミドの薄膜化¹⁰²や, カーボン系電極触媒への応用^{103,104}についても報告例がある.

有機鋳型法により得られるポーラスポリイミドは他の作製法と比較して, 細孔径を制御することが可能であり, 秩序性の高いメソ孔を有することが特徴で

ある。また、ブロック共重合体の組成比や、PAA との混合比を変化させることで、球状、シリンダー状、共連続構造など、マイクロ相分離相分離構造に基づく様々な形態の細孔を形成可能な点も他の作製法には無い大きな特徴である。

1-5-11 ポーラスポリイミドの総括, 有機鋳型法の特徴と課題

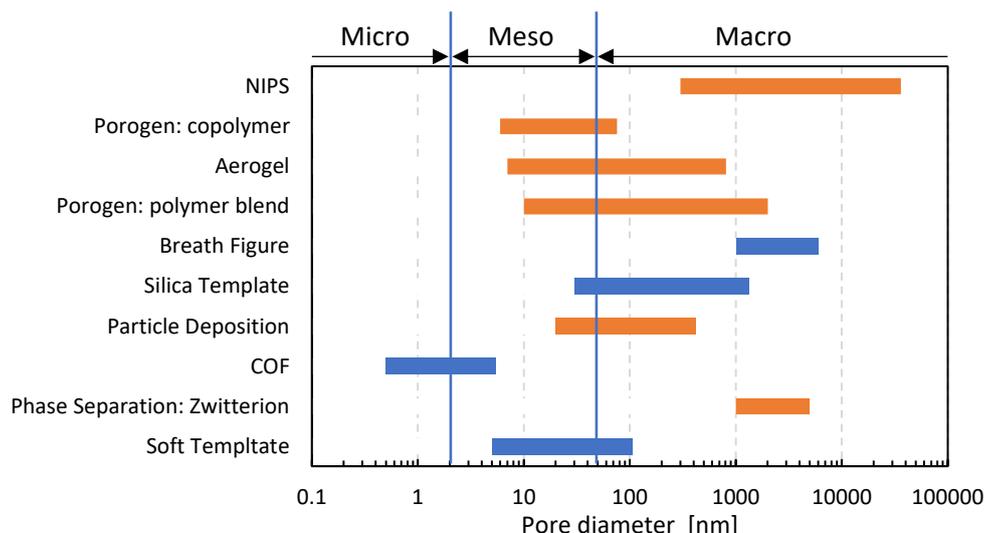


Figure 1-13. Distribution of average pore diameter for each porous polyimide fabrication method.

ここまで本節で述べてきたように、多種多様な作製手法により様々なサイズや形態のポーラスポリイミドが報告されている。各作製法で報告されている細孔径の範囲を表したグラフを Figure 1-13 に示す。また、細孔径分布が狭く、細孔の秩序性が高いポーラスポリイミドの作製法を青色で示し、それ以外の作製法は橙色で示している。特に、細孔径分布や細孔の秩序性が精密に制御されたポーラスポリイミドは、比表面積の多さ、分離膜として用いる場合の選択性の高さ、作製後の加工性などの点において優位性をもつことから、従来のポーラスポリイミドを超える物性の発現や、新たな用途展開が期待される。

1-2 節でも述べたように、ポリイミドは重合上の観点からメソスケールの精密な構造制御が困難なポリマーであるため、精密なメソポーラス膜を比較的簡便に得ることができる有機鋳型法はポリイミドに対して非常に有効な作製手法で

ある。さらに、有機鋳型法は細孔径や細孔径分布のみでなく、細孔形状も制御可能であるという応用可能性も有している。しかし、有機鋳型法を用いたポーラスポリイミドの作製は未だ報告例が少なく、既報の手法では細孔の秩序性と膜強度がトレードオフの関係にあるという課題が残されている。既報の多孔化プロセスでは、300 °C以上の温度で鋳型ブロック共重合体を熱分解することで多孔化を行っており、この高温でのプロセスにおいて細孔構造の秩序性の低下が生じることが報告されている。レゾール系の熱硬化性樹脂を架橋剤として添加することにより、多孔化に伴う細孔構造の秩序性の低下は軽減されるが、熱硬化樹脂の過剰な添加はポーラス膜中のポリイミド含有率の低下を招くため、膜の靱性が低下し脆性破壊を起こしやすくなる。

1-6 本論文における目的とアプローチ

本論文では、膜の柔軟性と精密な細孔構造を兼ね備えるメソポーラスポリイミド膜を作製することを目的に、有機鋳型法の改良と発展に取り組む。本論文では、大別して二つのアプローチによって細孔の秩序性と膜強度のトレードオフの解消を試みる。

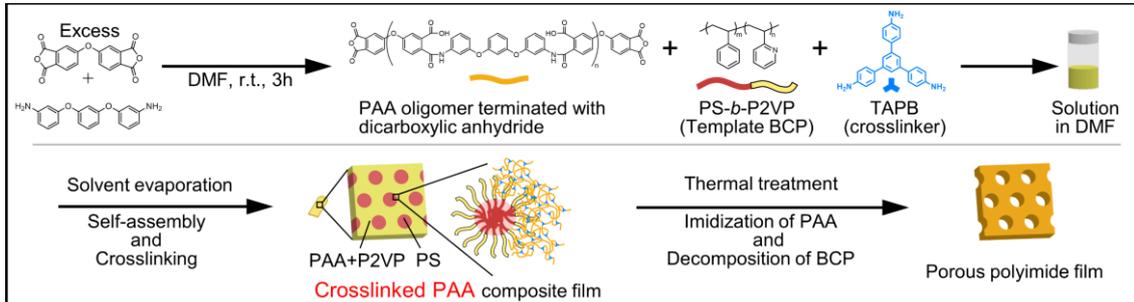
一つ目のアプローチは、架橋方法の改善によりポリイミド含有率の低下を伴わない架橋を行うことで、ポーラス構造の秩序性を維持しつつ、膜強度の低下も防ぐというアプローチである。本論文では、三官能アミンを用いてポリイミドの主鎖を架橋する手法(Figure 1-14 (top))と、ポリイミドの側鎖に熱分解可能な犠牲的架橋構造を取り入れる手法(Figure 1-14 (middle),(bottom))について検討する。

二つ目のアプローチは、従来の熱分解と比べて穏やかな鋳型ブロック共重合体分解法を採用することにより、高温下での多孔化を避けてポーラス構造の秩序性の低下を防ぐというアプローチである。本論文では、熱分解の代替として、反応性イオンエッチング(RIE)とオゾン分解の二種類の鋳型ブロック共重合体

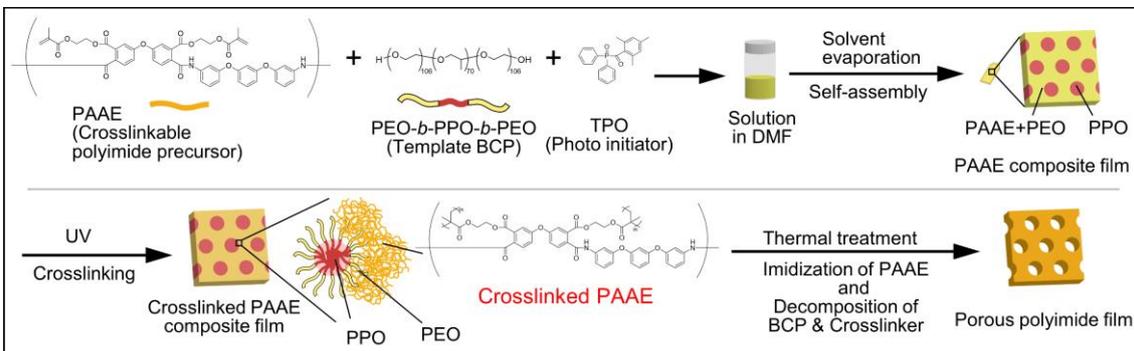
分解法に着目し、それぞれの分解手法に適した鑄型ブロック共重合体の模索と合成を行う (Figure 1-15)。PAA と鑄型ブロック共重合体の複合膜を作製し、鑄型分解とイミド化条件の最適化を図ることで、メソポーラスポリイミドを作製する。

各章で得られたサンプルに対し、小角 X 線散乱 (SAXS) 測定、透過型顕微鏡 (TEM) 観察、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察を行うことにより、複合膜のマイクロ相分離構造およびポーラスポリイミドの細孔構造の評価を行う。

Chapter 2



Chapter 3



Chapter 4

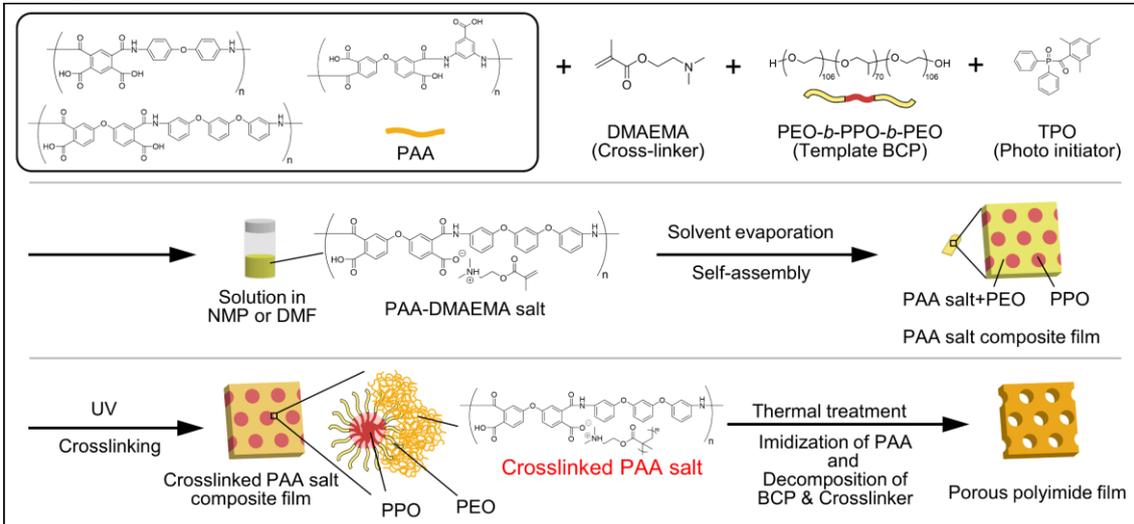
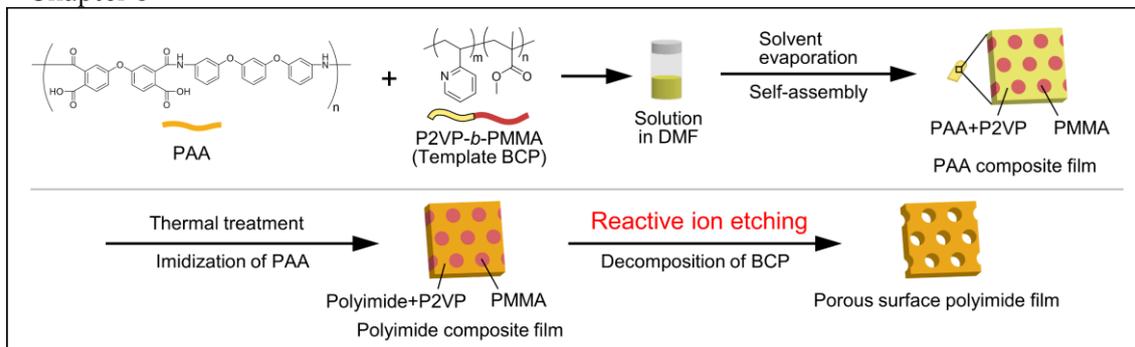


Figure 1-14. Overview of this study, Chapter 2, 3, and 4.

Chapter 5



Chapter 6

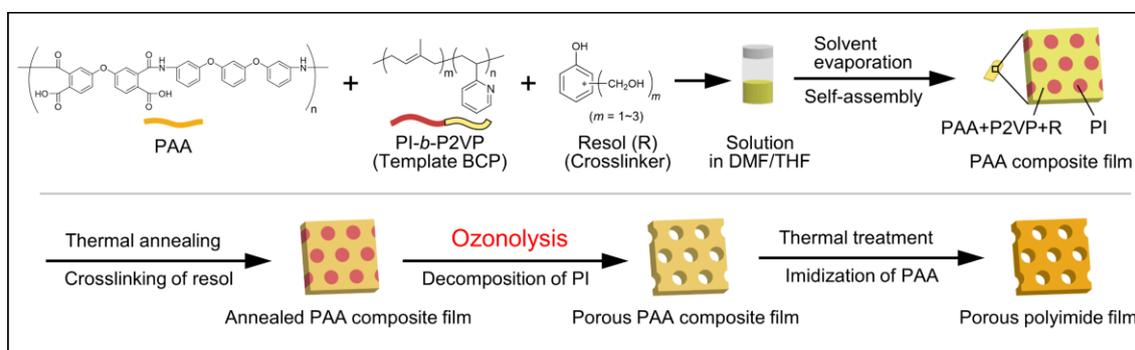


Figure 1-15. Overview of this study, Chapter 5 and 6.

1-7 本論文の構成

本論文は以下の7章で構成されている。

第1章「序論」では、本研究の背景および目的について述べた。

第2章「三官能アミンを用いた架橋型ポリアミド酸に基づくメソポーラスポリイミド膜の作製」では、メソポーラスポリイミド膜の秩序性と機械的強度を両立させるための一つのアプローチとして、新たな架橋手法を確立することを目的に、三官能芳香族アミン 1,3,5-トリス(4-アミノフェニル)ベンゼン(TAPB)をモノマーの1成分かつ架橋剤として用いた架橋型ポーラスポリイミド膜の作製し、その細孔構造について評価を行う。

第3章「犠牲的光架橋部位を有するポリアミド酸エステルに基づくメソポーラスポリイミド膜の作製」では、第2章の架橋手法の改良を目的として、光架橋

かつ熱分解が可能なメタクリル酸 2-ヒドロキシエチル(HEMA)をポリアミド酸に共有結合を介して修飾したポリアミド酸メタクリレートエステルを合成し、マイクロ相分離構造の形成と成膜後処理に対するマイクロ相分離構造の安定性の評価を行う。

第4章「犠牲的光架橋部位を有するポリアミド酸-アミン塩に基づくメソポーラスポリイミド膜の作製」では、第2章の架橋手法の改良を目的として、犠牲的な光架橋とその後の分解が可能な架橋部位、メタクリル酸 2-(ジメチルアミノ)エチル (DMAEMA) をアミン塩としてポリアミド酸に導入し、光架橋によるマイクロ相分離構造の固定と成膜後の熱分解処理過程における秩序構造の安定性を評価する。

第5章「反応性イオンエッチングを用いたメソポーラスポリイミド膜の作製」では、従来手法よりも穏やかな多孔化処理を実現することを目的として、反応性イオンエッチング (RIE) を鋳型ブロック共重合体の分解に利用し、膜表面に細孔を有するポリイミド複合膜の作製方法を検討する。

第6章「オゾン分解を用いたメソポーラスポリイミド膜の作製」では、膜全体への穏やかな多孔化処理の実現を目的として、オゾン分解を鋳型ブロック共重合体の分解に利用し、膜全体に細孔を有するポリイミド複合膜の作製方法を検討する。

第7章「総括」では、本研究を総括し、今後の展望について述べる。

1-8 References

- (1) カプトン®の種類と特長 _ カプトン® _ 東レ・デュポン株式会社
<http://www.td-net.co.jp/kapton/sort/index.html>.
- (2) Yokozawa, T.; Asai, T.; Sugi, R.; Ishigooka, S.; Hiraoka, S. Chain-Growth Polycondensation for Nonbiological Polyamides of Defined Architecture [8]. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (34), 8313–8314.
<https://doi.org/10.1021/ja001871b>.
- (3) Yokozawa, T.; Ogawa, M.; Sekino, A.; Sugi, R.; Yokoyama, A. Chain-Growth Polycondensation for Well-Defined Aramide. Synthesis of Unprecedented Block Copolymer Containing Aramide with Low Polydispersity. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (51), 15158–15159.
<https://doi.org/10.1021/ja021188k>.
- (4) Yokoyama, A.; Miyakoshi, R.; Yokozawa, T. Chain-Growth Polymerization for Poly(3-Hexylthiophene) with a Defined Molecular Weight and a Low Polydispersity. *Macromolecules* **2004**, *37* (4), 1169–1171.
<https://doi.org/10.1021/ma035396o>.
- (5) Miyakoshi, R.; Yokoyama, A.; Yokozawa, T. Catalyst-Transfer Polycondensation. Mechanism of Ni-Catalyzed Chain-Growth Polymerization Leading to Well-Defined Poly(3-Hexylthiophene). *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (49), 17542–17547.
<https://doi.org/10.1021/ja055688o>.
- (6) Yokozawa, T.; Adachi, I.; Miyakoshi, R.; Yokoyama, A. Catalyst-Transfer Condensation Polymerization for the Synthesis of Well-Defined Polythiophene with Hydrophilic Side Chain and of Diblock Copolythiophene with Hydrophilic and Hydrophobic Side Chains. *High Perform. Polym.* **2007**, *19* (5), 684–699.
<https://doi.org/10.1177/0954008307081212>.
- (7) Higashihara, T.; Ohshimizu, K.; Ryo, Y.; Sakurai, T.; Takahashi, A.; Nojima, S.; Ree, M.; Ueda, M. Synthesis and Characterization of Block Copolythiophene with Hexyl and Triethylene Glycol Side Chains. *Polymer (Guildf)*. **2011**, *52* (17), 3687–3695.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.06.037>.
- (8) Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87* (9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- (9) Davis, M. E. Ordered Porous Materials for Emerging Applications. *Nature* **2002**, *417* (6891), 813–821. <https://doi.org/10.1038/nature00785>.
- (10) Zhang, L.; Zhao, X. S. Carbon-Based Materials as Supercapacitor Electrodes. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (9), 2520–2531.
<https://doi.org/10.1039/b813846j>.
- (11) Côté, A. P.; Benin, A. I.; Ockwig, N. W.; O’Keeffe, M.; Matzger, A. J.; Yaghi, O. M. Chemistry: Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks. *Science (80-.)*. **2005**, *310* (5751), 1166–1170.
<https://doi.org/10.1126/science.1120411>.
- (12) Wu, D.; Xu, F.; Sun, B.; Fu, R.; He, H.; Matyjaszewski, K. Design and Preparation of Porous Polymers. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (7), 3959–4015.
<https://doi.org/10.1021/cr200440z>.
- (13) Leibler, L. Theory of Microphase Separation in Block Copolymers.

- Macromolecules* **1980**, *13* (6), 1602–1617.
<https://doi.org/10.1021/ma60078a047>.
- (14) Darling, S. B. Directing the Self-Assembly of Block Copolymers. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32* (10), 1152–1204.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.05.004>.
- (15) Hillmyer, M. A.; Lipic, P. M.; Hajduk, D. A.; Almdal, K.; Bates, F. S. Self-Assembly and Polymerization of Epoxy Resin-Amphiphilic Block Copolymer Nanocomposites. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (11), 2749–2750. <https://doi.org/10.1021/ja963622m>.
- (16) Liang, C.; Hong, K.; Guiochon, G. A.; Mays, J. W.; Dai, S. Synthesis of a Large-Scale Highly Ordered Porous Carbon Film by Self-Assembly of Block Copolymers. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2004**, *43* (43), 5785–5789. <https://doi.org/10.1002/anie.200461051>.
- (17) Meng, Y.; Gu, D.; Zhang, F.; Shi, Y.; Cheng, L.; Feng, D.; Wu, Z.; Chen, Z.; Wan, Y.; Stein, A.; Zhao, D. A Family of Highly Ordered Mesoporous Polymer Resin and Carbon Structures from Organic–Organic Self-Assembly. *Chem. Mater.* **2006**, *18* (18), 4447–4464. <https://doi.org/10.1021/cm060921u>.
- (18) Tanaka, S.; Nishiyama, N.; Egashira, Y.; Ueyama, K. Synthesis of Ordered Mesoporous Carbons with Channel Structure from an Organic–Organic Nanocomposite. *Chem. Commun.* **2005**, *0* (16), 2125–2127. <https://doi.org/10.1039/B501259G>.
- (19) Zhang, F.; Meng, Y.; Gu, D.; Yan, Y.; Chen, Z.; Tu, B.; Zhao, D. An Aqueous Cooperative Assembly Route To Synthesize Ordered Mesoporous Carbons with Controlled Structures and Morphology. *Chem. Mater.* **2006**, *18* (22), 5279–5288. <https://doi.org/10.1021/cm061400+>.
- (20) Huang, Y.; Cai, H.; Yu, T.; Sun, X.; Tu, B.; Zhao, D. Highly Ordered Mesoporous Carbonaceous Frameworks from a Template of a Mixed Amphiphilic Triblock-Copolymer System of PEO-PPO-PEO and Reverse PPO-PEO-PPO. *Chem. - An Asian J.* **2007**, *2* (10), 1282–1289. <https://doi.org/10.1002/asia.200700173>.
- (21) Huang, Y.; Yang, J.; Cai, H.; Zhai, Y.; Feng, D.; Deng, Y.; Tu, B.; Zhao, D. A Curing Agent Method to Synthesize Ordered Mesoporous Carbons from Linear Novolac Phenolic Resin Polymers. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (36), 6536. <https://doi.org/10.1039/b908183f>.
- (22) Fang, Y.; Gu, D.; Zou, Y.; Wu, Z.; Li, F.; Che, R.; Deng, Y.; Tu, B.; Zhao, D. A Low-Concentration Hydrothermal Synthesis of Biocompatible Ordered Mesoporous Carbon Nanospheres with Tunable and Uniform Size. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2010**, *49* (43), 7987–7991. <https://doi.org/10.1002/anie.201002849>.
- (23) Feng, D.; Lv, Y.; Wu, Z.; Dou, Y.; Han, L.; Sun, Z.; Xia, Y.; Zheng, G.; Zhao, D. Free-Standing Mesoporous Carbon Thin Films with Highly Ordered Pore Architectures for Nanodevices. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (38), 15148–15156. <https://doi.org/10.1021/ja2056227>.
- (24) Wang, J.; Xue, C.; Lv, Y.; Zhang, F.; Tu, B.; Zhao, D. Kilogram-Scale Synthesis of Ordered Mesoporous Carbons and Their Electrochemical Performance. *Carbon N. Y.* **2011**, *49* (13), 4580–4588. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.06.069>.
- (25) Jin, J.; Nishiyama, N.; Egashira, Y.; Ueyama, K. Pore Structure and Pore Size Controls of Ordered Mesoporous Carbons Prepared from Resorcinol/Formaldehyde/Triblock Polymers. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *118* (1–3), 218–223. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.08.030>.

- (26) Yang, J.; Zhai, Y.; Deng, Y.; Gu, D.; Li, Q.; Wu, Q.; Huang, Y.; Tu, B.; Zhao, D. Direct Triblock-Copolymer-Templating Synthesis of Ordered Nitrogen-Containing Mesoporous Polymers. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *342* (2), 579–585. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.10.037>.
- (27) Ekiner, O. M.; Hayes, R. A.; Manos, P. US 5085676 - Novel Multicomponent Fluid Separation Membranes, 1992.
- (28) Clausi, D. T.; Koros, W. J. Formation of Defect-Free Polyimide Hollow Fiber Membranes for Gas Separations. *J. Memb. Sci.* **2000**, *167* (1), 79–89. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(99\)00276-8](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00276-8).
- (29) Shishatskiy, S.; Nistor, C.; Popa, M.; Nunes, S. P.; Peinemann, K. V. Polyimide Asymmetric Membranes for Hydrogen Separation: Influence of Formation Conditions on Gas Transport Properties. *Adv. Eng. Mater.* **2006**, *8* (5), 390–397. <https://doi.org/10.1002/adem.200600024>.
- (30) Ren, Y.; Lam, D. C. C. Properties and Microstructures of Low-Temperature-Processable Ultralow-Dielectric Porous Polyimide Films. *J. Electron. Mater.* **2008**, *37* (7), 955–961. <https://doi.org/10.1007/s11664-008-0446-z>.
- (31) Zhang, P.; Zhao, J.; Zhang, K.; Wu, Y.; Li, Y. Effect of Co-Solvent on the Structure and Dielectric Properties of Porous Polyimide Membranes. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2018**, *51* (21). <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aabe19>.
- (32) Ling, J.; Zhai, W.; Feng, W.; Shen, B.; Zhang, J.; Zheng, W. G. Facile Preparation of Lightweight Microcellular Polyetherimide/Graphene Composite Foams for Electromagnetic Interference Shielding. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5* (7), 2677–2684. <https://doi.org/10.1021/am303289m>.
- (33) Yang, H.; Li, Z.; Zou, H.; Liu, P. Preparation of Porous Polyimide/ in-Situ Reduced Graphene Oxide Composite Films for Electromagnetic Interference Shielding. *Polym. Adv. Technol.* **2017**, *28* (2), 233–242. <https://doi.org/10.1002/pat.3879>.
- (34) Liu, Z.; Lv, Y.; Fang, J.; Zuo, X.; Zhang, C.; Yue, X. A New Method for an Efficient Porous Carbon / Fe₃O₄ Composite Based Electromagnetic Wave Absorber Derived from a Specially Designed Polyimide. *Compos. Part B* **2018**, *155* (August), 148–155. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.08.038>.
- (35) Carter, K. R.; Cha, H. J.; DiPietro, R. A.; Hawker, C. J.; Hedrick, J. L.; Labadie, J. W.; Mcgrath, J. E.; Russell, T. P.; Sanchez, M. I.; Swanson, S. A.; Volksen, W.; Yoon, D. Y. Polyimide Nanofoams For Low Dielectric Applications. *MRS Proc.* **1995**, *381* (May), 79. <https://doi.org/10.1557/PROC-381-79>.
- (36) Hedrick, J. L.; Carter, K. R.; Richter, R.; Miller, R. D.; Russell, T. P.; Flores, V.; Meccereyes, D.; Dubois, P.; Jérôme, R.; Je, R. Polyimide Nanofoams from Aliphatic Polyester-Based Copolymers. *Chem. Mater.* **1998**, *10* (1), 39–49. <https://doi.org/10.1021/cm960523z>.
- (37) Hedrick, B. J. L.; Miller, R. D.; Hawker, C. J.; Carter, K. R.; Volksen, W.; Yoon, D. Y.; Trollsås, M.; Hedrick, J. L.; Miller, R. D.; Hawker, C. J.; Carter, K. R.; Volksen, W.; Yoon, D. Y.; Trollsås, M. Templating Nanoporosity in Thin-Film Dielectric Insulators. *Adv. Mater.* **1998**, *10* (13), 1049–1053. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199809\)10:13<1049::AID-ADMA1049>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199809)10:13<1049::AID-ADMA1049>3.0.CO;2-F).
- (38) Carter, K. R.; DiPietro, R. A.; Sanchez, M. I.; Swanson, S. A. Nanoporous Polyimides Derived from Highly Fluorinated Polyimide/Poly(Propylene Oxide) Copolymers. *Chem. Mater.* **2001**, *13* (1), 213–221.

- <https://doi.org/10.1021/cm990707o>.
- (39) Fu, G. D.; Zong, B. Y.; Kang, E. T.; Neoh, K. G.; Lin, C. C.; Liaw, D. J. Nanoporous Low-Dielectric Constant Polyimide Films via Poly(Amic Acid)s with RAFT-Graft Copolymerized Methyl Methacrylate Side Chains. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43* (21), 6723–6730. <https://doi.org/10.1021/ie0498807>.
- (40) Wang, W.-C.; Vora, R. H.; Kang, E.-T.; Neoh, K.-G.; Ong, C.-K.; Chen, L.-F. Nanoporous Ultra-Low- κ Films Prepared from Fluorinated Polyimide with Grafted Poly(Acrylic Acid) Side Chains. *Adv. Mater.* **2004**, *16* (1), 54–57. <https://doi.org/10.1002/adma.200305185>.
- (41) Lebedeva, E.; Kesler, B. S.; Carter, K. R. Two-Sided Comb Poly(Amic Ester)-Poly(Propylene Oxide) Graft Copolymers as Porous Polyimide Precursors. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2005**, *43* (11), 2266–2275. <https://doi.org/10.1002/pola.20698>.
- (42) Mehdipour-Ataei, S.; Saidi, S. Preparation and Characterization of Sulfone-Based Polyimide Nanofoams Grafted with Poly(Propylene Glycol). *e-Polymers* **2007**, *7* (1). <https://doi.org/10.1515/epoly.2007.7.1.1291>.
- (43) Mehdipour - Ataei, S.; Saidi, S. Structure–Property Relationships of Low Dielectric Constant, Nanoporous, Thermally Stable Polyimides via Grafting of Poly(Propylene Glycol) Oligomers. *Polym. Adv. Technol.* **2008**, *19* (7), 889–894. <https://doi.org/10.1002/pat.1055>.
- (44) Aram, E.; Mehdipour-ataei, S. Preparation of Thermally Stable, Low Dielectric Constant, Pyridine-Based Polyimide and Related Nanofoams. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *128* (6), 4387–4394. <https://doi.org/10.1002/app.38687>.
- (45) Wang, L.; Lu, J.; Liu, M.; Lin, L.; Li, J. Preparation of Porous Polyimide Microspheres by Thermal Degradation of Block Copolymers. *Particuology* **2014**, *14*, 63–70. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2013.06.005>.
- (46) Mehdipour-Ataei, S.; Aram, E. New Polyimide and Nanoporous Structures with Low Dielectric Constant. *Adv. Polym. Technol.* **2014**, *33* (3), n/a–n/a. <https://doi.org/10.1002/adv.21407>.
- (47) Mochizuki, A.; Fukuoka, T.; Kanada, M.; Kinjou, N.; Yamamoto, T. Development of Photosensitive Porous Polyimide with Low Dielectric Constant. *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2002**, *15* (2), 159–165. <https://doi.org/10.2494/photopolymer.15.159>.
- (48) Krishnan, P. S. G.; Cheng, C. Z.; Cheng, Y. S.; Wu, J.; Cheng, C. Preparation of Nanoporous Polyimide Films from Poly (Urethane-Imide) by Thermal Treatment. **2003**, 730–736. <https://doi.org/10.1002/mame.200300030>.
- (49) Ok, S.; Keun, W.; Cho, D.; Han, S. O.; Son, W. K.; Cho, D.; Youk, J. H.; Park, W. H. Preparation of Porous Ultra-Fine Fibres via Selective Thermal Degradation of Electrospun Polyetherimide/Poly(3-Hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate) Fibres. *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, *86* (2), 257–262. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.04.015>.
- (50) Lee, Y. J.; Huang, J. M.; Kuo, S. W.; Chang, F. C. Low-Dielectric, Nanoporous Polyimide Films Prepared from PEO-POSS Nanoparticles. *Polymer (Guildf)*. **2005**, *46* (23), 10056–10065. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.08.047>.
- (51) Lv, F.; Liu, L.; Zhang, Y.; Li, P. Effect of Polymer Structure on the Morphologies and Dielectric Properties of Nanoporous Polyimide Films. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132* (7), 41480. <https://doi.org/10.1002/app.41480>.

- (52) Lv, P.; Dong, Z.; Dai, X.; Qiu, X. High-Tg Porous Polyimide Films with Low Dielectric Constant Derived from Spiro-(Adamantane-2,9' (2',7' -Diamino)-Fluorene). *J. Appl. Polym. Sci.* **2019**, *0* (14), 1–9. <https://doi.org/10.1002/app.47313>.
- (53) Zhou, H.-Z.; Zhan, M.-S.; Wang, K.; Liu, X.-Y. Preparation of Porous Polyimide Films by Selective Decomposition of Poly(Methyl Methacrylate) from PI/PMMA-Blended Films. *High Perform. Polym.* **2013**, *25* (1), 33–41. <https://doi.org/10.1177/0954008312454310>.
- (54) He, J.; Machida, S.; Kishi, H.; Horie, K.; Furukawa, H.; Yokota, R. Preparation of Novel, High-Modulus, Swollen- or Jungle-Gym-Type Polyimide Gels End-Crosslinked with 1,3,5-Tris(4-Aminophenyl)Benzene. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2002**, *40* (14), 2501–2512. <https://doi.org/10.1002/pola.10335>.
- (55) Fang, G.; Li, H.; Liu, J.; Ni, H.; Yang, H.; Yang, S. Intrinsically Atomic-Oxygen-Resistant POSS-Containing Polyimide Aerogels: Synthesis and Characterization. *Chem. Lett.* **2015**, *44* (8), 1083–1085. <https://doi.org/10.1246/cl.150396>.
- (56) Kawagishi, K.; Saito, H.; Furukawa, H.; Horie, K. Superior Nanoporous Polyimides via Supercritical CO₂ Drying of Jungle-Gym-Type Polyimide Gels. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28* (1), 96–100. <https://doi.org/10.1002/marc.200600587>.
- (57) Guo, H.; Meador, M. A. B.; McCorkle, L.; Quade, D. J.; Guo, J.; Hamilton, B.; Cakmak, M.; Sprowl, G. Polyimide Aerogels Cross-Linked through Amine Functionalized Polyoligomeric Silsesquioxane. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3* (2), 546–552. <https://doi.org/10.1021/am101123h>.
- (58) Meador, M. A. B.; Malow, E. J.; Silva, R.; Wright, S.; Quade, D.; Vivod, S. L.; Guo, H.; Guo, J.; Cakmak, M. Mechanically Strong, Flexible Polyimide Aerogels Cross-Linked with Aromatic Triamine. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4* (2), 536–544. <https://doi.org/10.1021/am2014635>.
- (59) Meador, M. A. B.; Alemán, C. R.; Hanson, K.; Ramirez, N.; Vivod, S. L.; Wilmoth, N.; McCorkle, L. Polyimide Aerogels with Amide Cross-Links: A Low Cost Alternative for Mechanically Strong Polymer Aerogels. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (2), 1240–1249. <https://doi.org/10.1021/am507268c>.
- (60) Simón-Herrero, C.; Chen, X.-Y. Y.; Ortiz, M. L.; Romero, A.; Valverde, J. L.; Sánchez-Silva, L. Linear and Crosslinked Polyimide Aerogels: Synthesis and Characterization. *J. Mater. Res. Technol.* **2019**, *8* (3), 2638–2648. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.02.016>.
- (61) Aitken, J. Breath Figures. *Proc. R. Soc. Edinburgh* **1895**, *20*, 94–97. <https://doi.org/10.1017/S0370164600048434>.
- (62) RAYLEIGH. Breath Figures. *Nature* **1911**, *86* (2169), 416–417. <https://doi.org/10.1038/086416d0>.
- (63) AITKEK, J.; RAYLEIGH. Breath Figures. *Nature* **1911**, *86*.
- (64) Widawski, G.; Rawiso, M.; François, B. Self-Organized Honeycomb Morphology of Star-Polymer Polystyrene Films. *Nature* **1994**, *369* (6479), 387–389. <https://doi.org/10.1038/369387a0>.
- (65) Yabu, H.; Tanaka, M.; Ijro, K.; Shimomura, M. Preparation of Honeycomb-Patterned Polyimide Films by Self-Organization. *Langmuir* **2003**, *19* (15), 6297–6300. <https://doi.org/10.1021/la034454w>.
- (66) Tian, Y.; Liu, S.; Ding, H.; Wang, L.; Liu, B.; Shi, Y. Formation of Deformed Honeycomb-Patterned Films from Fluorinated Polyimide. *Polymer (Guildf)*. **2007**, *48* (8), 2338–2344. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.02.028>.

- (67) Han, X.; Tian, Y.; Wang, L.; Xiao, C.; Liu, B. Ordered Porous Films Based on Fluorinated Polyimide Derived from 2,2' -Bis(3,4-Dicarboxyphenyl) Hexafluoropropane Dianhydride and 3,3' -Dimethyl-4,4' - Diaminodiphenylmethane. *Eur. Polym. J.* **2007**, *43* (10), 4382–4388. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.06.043>.
- (68) Martínez-Gómez, A.; Alvarez, C.; De Abajo, J.; Del Campo, A.; Cortajarena, A. L.; Rodriguez-hernandez, J.; Abajo, J. De; Campo, A.; Cortajarena, A. L.; Rodriguez-hernandez, J.; Martínez-Gómez, A.; Alvarez, C.; De Abajo, J.; Del Campo, A.; Cortajarena, A. L.; Rodriguez-hernandez, J. Poly(Ethylene Oxide) Functionalized Polyimide-Based Microporous Films to Prevent Bacterial Adhesion. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (18), 9716–9724. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b01525>.
- (69) Lin, F.-W. W.; Xu, X.-L. L.; Wan, L.-S. S.; Wu, J.; Xu, Z.-K. K. Porphyrinated Polyimide Honeycomb Films with High Thermal Stability for HCl Gas Sensing. *RSC Adv.* **2015**, *5* (39), 30472–30477. <https://doi.org/10.1039/C5RA01605C>.
- (70) Xu, L.; Ma, Y.; Xie, J.; Zhang, W.; Wu, Z.; He, Z. Sandwich-Type Porous Polyimide Film with Improved Dielectric, Water Resistance and Mechanical Properties. *J. Mater. Sci.* **2019**, *54* (7), 5952–5960. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-03248-z>.
- (71) Munakata, H.; Yamamoto, D.; Kanamura, K. Properties of Composite Proton-Conducting Membranes Prepared from Three-Dimensionally Ordered Macroporous Polyimide Matrix and Polyelectrolyte. *Chem. Commun.* **2005**, *0* (31), 3986–3988. <https://doi.org/10.1039/b505843k>.
- (72) Jiang, L.; Liu, J.; Wu, D.; Li, H.; Jin, R. A Methodology for the Preparation of Nanoporous Polyimide Films with Low Dielectric Constants. *Thin Solid Films* **2006**, *510* (1–2), 241–246. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.12.216>.
- (73) Munakata, H.; Yamamoto, D.; Kanamura, K. Three-Dimensionally Ordered Macroporous Polyimide Composite Membrane with Controlled Pore Size for Direct Methanol Fuel Cells. *J. Power Sources* **2008**, *178* (2), 596–602. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.08.060>.
- (74) Wang, C.; Wang, Q.; Wang, T. Simple Method for Preparation of Porous Polyimide Film with an Ordered Surface Based on in Situ Self-Assembly of Polyamic Acid and Silica Microspheres. *Langmuir* **2010**, *26* (23), 18357–18361. <https://doi.org/10.1021/la103473u>.
- (75) Wang, Q.; Wang, C.; Wang, T. Controllable Low Dielectric Porous Polyimide Films Templated by Silica Microspheres: Microstructure, Formation Mechanism, and Properties. *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *389* (1), 99–105. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.08.036>.
- (76) Zhang, Y.; Ionov, L. Actuating Porous Polyimide Films. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (13), 10072–10077. <https://doi.org/10.1021/am502492u>.
- (77) Wang, C.; Wang, T.; Wang, Q. Controllable Porous Fluorinated Polyimide Thin Films for Ultralow Dielectric Constant Interlayer Dielectric Applications. *J. Macromol. Sci. Part A* **2017**, *54* (5), 311–315. <https://doi.org/10.1080/10601325.2017.1294453>.
- (78) Zhao, G.; Ishizaka, T.; Kasai, H.; Oikawa, H.; Nakanishi, H. Preparation of Multilayered Film of Polyimide Nanoparticles for Low-K Applications. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2006**, *464* (1), 31–38. <https://doi.org/10.1080/15421400601028476>.
- (79) Suzuki, M.; Kasai, H.; Miura, H.; Okada, S.; Nakanishi, H.; Oikawa, H.;

- Nihira, T.; Fukuro, H. PREPARATION OF POLYIMIDE ULTRAFINE PARTICLES. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2003**, *406* (1), 151–157. <https://doi.org/10.1080/744818998>.
- (80) Zhao, G.; Ishizaka, T.; Kasai, H.; Oikawa, H.; Nakanishi, H.; Method, R. Fabrication of Unique Porous Polyimide Nanoparticles Using a Reprecipitation Method. *Chem. Mater.* **2007**, *19* (8), 1901–1905. <https://doi.org/10.1021/cm062709w>.
- (81) Kasai, H.; Mitsui, A. H.; Zhao, G.; Ishizaka, T.; Suzuki, M.; Mitsui, H.; Zhao, G.; Ishizaka, T.; Suzuki, M.; Oikawa, H.; Nakanishi, H. Fabrication of Porous Nanoscale Polyimide Structures. *Chem. Lett.* **2008**, *37* (10), 1056–1057. <https://doi.org/10.1246/cl.2008.1056>.
- (82) Zhao, G.; Ishizaka, T.; Kasai, H.; Hasegawa, M.; Nakanishi, H.; Oikawa, H. Using a Polyelectrolyte to Fabricate Porous Polyimide Nanoparticles with Crater-like Pores. *Polym. Adv. Technol.* **2009**, *20* (1), 43–47. <https://doi.org/10.1002/pat.1278>.
- (83) Zhao, G.; Ishizaka, T.; Kasai, H.; Hasegawa, M.; Furukawa, T.; Nakanishi, H.; Oikawa, H. Ultralow-Dielectric-Constant Films Prepared from Hollow Polyimide Nanoparticles Possessing Controllable Core Sizes. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (2), 419–424. <https://doi.org/10.1021/cm802989u>.
- (84) Ishizaka, T.; Kasai, H. Fabrication of Polyimide Porous Nanostructures for Low-k Materials. In *High Performance Polymers - Polyimides Based - From Chemistry to Applications*; InTech, 2012. <https://doi.org/10.5772/53458>.
- (85) Tachi, H.; Asao, K.; Yamamoto, K.; Yoshikawa, Y. Preparation of Porous Polyimide Particles. *KOBUNSHI RONBUNSHU* **2007**, *64* (1), 50–55. <https://doi.org/10.1295/koron.64.50>.
- (86) Weber, J.; Antonietti, M.; Thomas, A. Microporous Networks of High-Performance Polymers: Elastic Deformations and Gas Sorption Properties. *Macromolecules* **2008**, *41* (8), 2880–2885. <https://doi.org/10.1021/ma702495r>.
- (87) Farha, O. K.; Spokoyny, A. M.; Hauser, B. G.; Bae, Y. S.; Brown, S. E.; Snurr, R. Q.; Mirkin, C. A.; Hupp, J. T. Synthesis, Properties, and Gas Separation Studies of a Robust Diimide-Based Microporous Organic Polymer. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (14), 3033–3035. <https://doi.org/10.1021/cm901280w>.
- (88) Luo, Y.; Li, B.; Liang, L.; Tan, B. Synthesis of Cost-Effective Porous Polyimides and Their Gas Storage Properties. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (27), 7704–7706. <https://doi.org/10.1039/c1cc11466b>.
- (89) Li, G.; Wang, Z. Microporous Polyimides with Uniform Pores for Adsorption and Separation of CO₂ Gas and Organic Vapors. *Macromolecules* **2013**, *46* (8), 3058–3066. <https://doi.org/10.1021/ma400496q>.
- (90) Trewin, A.; Cooper, A. I. Predicting Microporous Crystalline Polyimides. *CrystEngComm* **2009**, *11* (9), 1819–1822. <https://doi.org/10.1039/b906280g>.
- (91) Fang, Q.; Zhuang, Z.; Gu, S.; Kaspar, R. B.; Zheng, J.; Wang, J.; Qiu, S.; Yan, Y. Designed Synthesis of Large-Pore Crystalline Polyimide Covalent Organic Frameworks. *Nat. Commun.* **2014**, *5* (1), 4503. <https://doi.org/10.1038/ncomms5503>.
- (92) Fang, Q.; Wang, J.; Gu, S.; Kaspar, R. B.; Zhuang, Z.; Zheng, J.; Guo, H.; Qiu, S.; Yan, Y. 3D Porous Crystalline Polyimide Covalent Organic Frameworks for Drug Delivery. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (26), 8352–8355. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b04147>.

- (93) Yuan, X.; Wang, Y.; Deng, G.; Zong, X.; Zhang, C.; Xue, S. Mixed Matrix Membrane Comprising Polyimide with Crystalline Porous Imide-Linked Covalent Organic Framework for N₂/O₂ Separation. *Polym. Adv. Technol.* **2019**, *30* (2), 417–424. <https://doi.org/10.1002/pat.4479>.
- (94) Taki, K.; Hosokawa, K.; Takagi, S.; Mabuchi, H.; Ohshima, M. Rapid Production of Ultralow Dielectric Constant Porous Polyimide Films via CO₂-Tert -Amine Zwitterion-Induced Phase Separation and Subsequent Photopolymerization. *Macromolecules* **2013**, *46* (6), 2275–2281. <https://doi.org/10.1021/ma302406m>.
- (95) Taki, K.; Ito, H. Development of a High-Intensity UV Exposure Apparatus under a High-Pressure CO₂ Gas Atmosphere to Manufacture Large-Area Porous Ultralow-k Polyimide Substrates for Flexible Print Circuits. *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2015**, *28* (6), 747–754. <https://doi.org/10.2494/photopolymer.28.747>.
- (96) Taki, K.; Mizoguchi, A.; Ito, H. Cover-Layering a Porous Polyimide Flexible Print Circuit with a Porous Polyimide Layer. *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2016**, *29* (3), 459–464. <https://doi.org/10.2494/photopolymer.29.459>.
- (97) Taki, K.; Isawa, T.; Mizoguchi, A. Controlling the Pore Structure of Polyimide Films Prepared by Exposure to High-Pressure CO₂ and UV Light. *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2017**, *30* (6), 619–625. <https://doi.org/10.2494/photopolymer.30.619>.
- (98) Taki, K.; Kawaseki, M.; Isawa, T.; Mizoguchi, A. Lateral Patterning of Porous Polyimide Film by Exposure to High-Pressure CO₂ and UV Light with Photomask. *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2018**, *31* (4), 473–478. <https://doi.org/10.2494/photopolymer.31.473>.
- (99) Wang, C.; Wang, T. M.; Wang, Q. H. Low-Dielectric, Nanoporous Polyimide Thin Films Prepared from Block Copolymer Templating. *Express Polym. Lett.* **2013**, *7* (8), 667–672. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2013.63>.
- (100) Liu, Y.; Ohnishi, K.; Sugimoto, S.; Okuhara, K.; Maeda, R.; Nabae, Y.; Kakimoto, M.; Wang, X.; Hayakawa, T. Well-Ordered Mesoporous Polymers and Carbons Based on Imide-Incorporated Soft Materials. *Polym. Chem.* **2014**, *5* (22), 6452–6460. <https://doi.org/10.1039/C4PY00373J>.
- (101) Komamura, T.; Okuhara, K.; Horiuchi, S.; Nabae, Y.; Hayakawa, T. Fabrication of Well-Ordered Mesoporous Polyimide Films by a Soft-Template Method. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2019**, *1* (5), 1209–1219. <https://doi.org/10.1021/acsapm.9b00211>.
- (102) Gao, L.; Azuma, K.; Kushima, Y.; Okuhara, K.; Chandra, A.; Hayakawa, T. Well-Ordered Nanostructure Formation of Wholly Aromatic Poly(Amic Acid)s in Spin-Casted Thin Films. *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2016**, *29* (2), 247–250. <https://doi.org/10.2494/photopolymer.29.247>.
- (103) Nabae, Y.; Nagata, S.; Ohnishi, K.; Liu, Y.; Sheng, L.; Wang, X.; Hayakawa, T. Block Copolymer Templated Carbonization of Nitrogen Containing Polymer to Create Fine and Mesoporous Carbon for Oxygen Reduction Catalyst. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2017**, *55* (3), 464–470. <https://doi.org/10.1002/pola.28424>.
- (104) Gao, L.; Chandra, A.; Nabae, Y.; Hayakawa, T. Inducing Defects in Ordered Mesoporous Carbons via the Block Copolymer-Templated High-Temperature Carbonization of Nitrogen-Containing Polymeric Precursors. *Polym. J.* **2018**, 389–396. <https://doi.org/10.1038/s41428-018-0023-0>.

第2章 三官能アミンを用いた架橋型ポリアミド酸に基づくメソポーラスポリイミド膜の作製

2-1 緒言

本章では、メソポーラスポリイミド膜の細孔の秩序性と機械的強度を両立させるための一つのアプローチとして、有機鋳型法においてポリイミド含有率の低下を伴わない新たな架橋手法を確立することを目的とした。本章では、三官能芳香族アミン 1,3,5-トリス(4-アミノフェニル)ベンゼン(TAPB)を用いた架橋型ポーラスポリイミド膜を作製し、その細孔構造を調べる。TAPBはポリイミドのモノマーであると同時に自身が架橋剤として機能するため、ポリイミド含有率を低下させることなく、熱処理による多孔化時のマイクロ相分離構造の秩序性の低下を防ぐことができるのではないかと考えた。

本章のメソポーラスポリイミド作製の概念図を Figure 2-1 に示す。はじめに、ジメチルホルムアミド(DMF)中でジアミンに対してジカルボン酸無水物を過剰に加えることにより、末端カルボン酸無水物 PAA オリゴマーの溶液を調製する。得られた溶液に対して化学量論量の TAPB を加え、さらに鋳型ブロック共重合体を加えて均一な溶液を再調製する。この溶液をシリコーン型に流し込み、50 °Cのホットプレート上に静置する。このとき PAA の架橋反応と、PAA/鋳型ブロック共重合体複合体の自己組織化が同時に進行し、架橋 PAA 複合膜が得られる。得られた架橋 PAA 複合膜に対し熱処理を行うことで、PAA のイミド化お

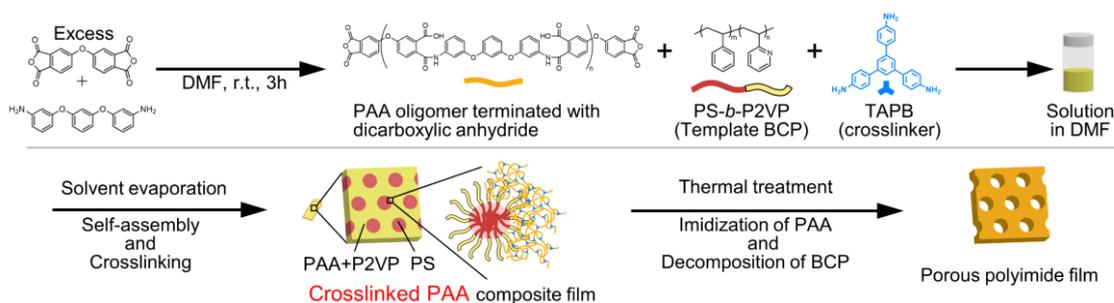


Figure 2-1. Schematic image of the fabrication of the porous polyimide film in chapter 2.

よび鑄型ブロック共重合体の熱分解を連続的に行い、最終的にメソポーラスポリイミド膜を得る。

本章では、直鎖部分の PAA モノマーとして 4,4'-オキシジフタル酸無水物 (ODPA) および 1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン (BAPB) を選択した。これは、有機鑄型法によって秩序性の高いメソポーラスポリイミドを得るためには、PAA が鑄型ブロック共重合体の親水性ブロックと相溶した上で高秩序なマイクロ相分離構造を形成することが第一に重要であるためである。先行研究において PAA の一次構造とマイクロ相分離構造の秩序性について検討が行われており、エーテル基やメチレン基を主鎖中に有する PAA は、鑄型ブロック共重合体と相溶して高秩序なマイクロ相分離構造を形成しやすい傾向にあることが報告されている¹。また、鑄型ブロック共重合体としてポリスチレン-*b*-ポリ(2-ビニルピリジン) (PS-*b*-P2VP) を選択した。PS-*b*-P2VP はリビングアニオン重合により精密なブロック共重合体が合成可能であり、疎水性の PS と親水性の P2VP の間に強い斥力総合作用が働くため明確なマイクロ相分離構造の形成が期待できる。また、先行研究において P2VP は PAA と選択的に相溶した上で自己組織化し、マイクロ相分離構造が形成されることが報告されている¹。

本章では、PAA と PS-*b*-P2VP の組成比を調整した複合膜を作製し、マイクロ相分離構造に関する知見を得る。次に、架橋 PAA 中の TAPB の比率を調整した複合膜を作製し、熱処理前後のマイクロ相分離構造を比較することで架橋の影響について調べる。

2-2 実験

2-2-1 試薬

(1) 4,4'-Oxydiphthalic anhydride (4,4'-オキシジフタル酸無水物, ODPA)

東京化成工業(株)より購入したものを 270°C で昇華精製したものをを用いた。

(2) 1,3-Bis(3-aminophenoxy)benzene (1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン,

BAPB)

東京化成工業(株)より購入したものを水/エタノール=1/1 の混合溶媒で再結晶したものをを用いた.

(3) 1,3,5-Tris(4-aminophenyl)benzene(1,3,5-トリス(4-アミノフェニル)ベンゼン, TAPB)

東京化成工業(株)より購入したものをそのまま用いた.

(4) Styrene (stabilized with TBC)

東京化成工業(株)より購入したものを CaH_2 により脱水し減圧蒸留した. 続いて, $\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ により脱水し, trap-to-trap 蒸留法により蒸留したものを使用した.

(5) Calcium hydride (CaH_2)

ナカライテスクより購入したものをそのまま使用した.

(6) Di-*n*-butylMagnesium ($\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$)

Aldrich より購入したものをそのまま使用した.

(7) 2-Vinylpyridine (stabilized with TBC)

東京化成工業(株)より購入したものを CaH_2 により脱水し減圧蒸留した. 続いて, 再度 CaH_2 により脱水し, trap-to-trap 蒸留法により蒸留したものを使用した.

(8) *sec*-butyl lithium

関東化学より購入した 1.07 M Hexane/Cyclohexane 溶液をそのまま使用した.

(9) Methanol (メタノール, MeOH)

関東化学(株)より購入したものをそのまま用いた.

(10) Ethanol (エタノール, EtOH)

関東化学(株)より購入したものをそのまま用いた.

(11) Tetrahydrofuran (テトラヒドロフラン, THF)

関東化学より購入した安定剤不含有の脱水 THF を Ar 置換下で使用した。

(12) N,N-dimethyl formamide (N,N-ジメチルホルムアミド, DMF)

和光純薬工業(株)より購入したものを減圧蒸留したものをを用いた。

(13) *n*-Hexane

関東化学より購入したものをそのまま使用した。

2-2-2 測定・装置

(1) 核磁気共鳴(NMR)スペクトル(¹H, ¹³C)測定

日本電子 JNM-AL400 (400 MHz)スペクトルメーターにより測定した。

(2) 赤外吸収(IR)スペクトル測定

日本分光 FT/IR-4100 フーリエ変換赤外分光光度計を用い, KBr 錠剤法により測定した。

(3) サイズ排除クロマトグラフィ(SEC)

昭和電工(Shodex)GPC-101 により測定した。カラムは Shodex LF 804 2 本を用い, 溶離液には THF を用いた。

(4) 熱重量分析(TGA)

セイコーインスツルメンツ EXSTAR TG/DTA6000 により測定した。測定は N₂ 気流下, 昇温および高温速度 10°C/min で行った。

(5) 小角 X 線散乱(SAXS)測定

BRUKER AXS NanoSTAR(出力: 50 kV, 100 mA)により発生させた X 線を Göbel Mirror で単色化, 集光した CuK α 線(波長: 1.5416 Å)を試料に照射した。検出器には CCD を用いた。

(6) 透過型電子顕微鏡(TEM)観察

日立製作所(株) H-7650 Zero.A により観察した。

(7) 走査型電子顕微鏡(SEM)観察

日立ハイテクノロジーズ(株) SU-9000 により観察した。観察試料の前処理

として、液体窒素中でトリミングナイフの刃を試料の端に入れることで切断を行った。また、観察前の試料に対し、オスミウムコート(10 mA, 10 s, <10Pa)により導電処理を施した。加速電圧 3 kV, 引出電流 5 μ A にて、切断時のナイフ痕が無い領域に対して観察を行った。

2-2-3 PS-*b*-P2VP の合成

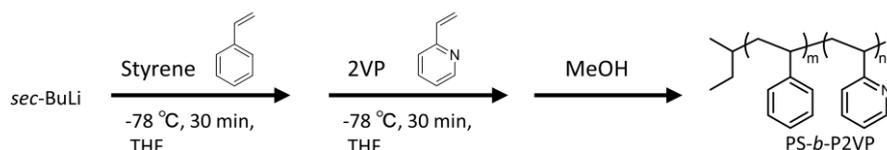


Figure 2-2. Schematic image of synthesis of PS-*b*-P2VP

100 mL シュレンク管に無水 THF を 80 mL 加えてアルゴン置換した。-78°C まで冷却し、*sec*-BuLi を溶液の色が無色から黄色に変わるまで滴下し、THF の脱水を行った。溶液を室温に戻し、溶液の色を無色へと戻すことで *sec*-BuLi の失活をおこなった。再び-78°Cまで冷却し、0.110 mL の 1.07 M *sec*-BuLi Hexane/Cyclohexane 溶液(0.118 mmol)を加え、続けて 2.65 mL の styrene (23.0 mmol)を滴下した。30 分後、1.64 mL の 2-vinyl pyridine (15.2 mmol)を加え 30 分撹拌した。停止反応は 10 mL の MeOH の加えることで行い、hexane に対して再沈殿させて、白色沈殿を得た。収量(収率) 3.29 g (82 %), 数平均分子量 (M_n) 17,500, 分子量分布 (M_w/M_n) 1.25

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm) 1.42-2.05 (br, CH_2 , 4H), 2.32 (br, CH P2VP, 1H), 2.88 (br, CH PS, 1H), 6.35-7.07 (br, Ar PS, Ar P2VP, 8H), 8.08-8.40 (br, Ar P2VP, 1H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ (ppm) 40.3, 42.9, 120.6, 125.6, 127.9, 135.3, 145.1, 148.6, 164.3.

IR (KBr, cm^{-1}) 542, 624, 698, 748, 841, 864, 906, 993, 1028, 1049, 1148, 1182, 1303, 1371, 1434, 1452, 1473, 1493, 1568, 1590, 1672, 1802, 1870, 1943, 2849, 2923, 3003, 3026, 3060, 3081, 3408.

2-2-4 PAA の合成および PAA/PS-*b*-P2VP 複合膜の作製

PAA の合成と PAA/PS-*b*-P2VP 複合膜の作製を連続的に行なった。作製した膜の組成比を Table 2-1 に示す。テトラカルボン酸二無水物(ODPA)をジアミン(BAPB)に対し過剰に加えた DMF 溶液を室温で 3 時間攪拌することにより、ジカルボン酸無水物末端を持つ PAA オリゴマーを得た。得られた PAA オリゴマー溶液に、PS-*b*-P2VP および化学量論量の TAPB を加えて 5 分間攪拌し、均一な溶液を再調製した。溶液の濃度は固体重量の合計が 10 wt%となるように調製した。この溶液をメンブレンフィルター(細孔径 0.2 μm)に通してシリコーン型に流し込み、50 °Cのホットプレートの上で 24 時間静置することで溶媒を徐々に揮発させて複合膜を得た。

Table 2-1. Molar ratio of PAA monomers of each sample.

Entry	Molar ratio of PAA monomers			Weight fraction of the composite films [%]	
	ODPA	BAPB	TAPB	PAA	PS- <i>b</i> -P2VP
Sample 1	-	-	-	0	100
Sample 2	1.00	0.95	0.03	25	75
Sample 3	1.00	0.95	0.03	50	50
Sample 4	1.00	0.95	0.03	75	25
Sample 5	1.00	0.95	0.03	25	75
Sample 6	1.00	0.70	0.20	25	75
Sample 7	1.00	0.30	0.47	25	75

2-2-5 PAA/PS-*b*-P2VP 複合膜の熱処理

PAA/PS-*b*-P2VP 複合膜を窒素気流下の電気炉中に静置し、室温から 380 °C まで昇温速度 3 °C/min で加熱し、380 °Cで 3 時間保持することにより、PAA のイミド化および PS-*b*-P2VP の熱分解を連続的に行なった。イミド化および鋳型高分子熱分解の進行の確認は、TGA および FT-IR 測定により行った。

2-3 結果と考察

2-3-1 PAA/PS-*b*-P2VP 複合膜の組成比とミクロ相分離構造

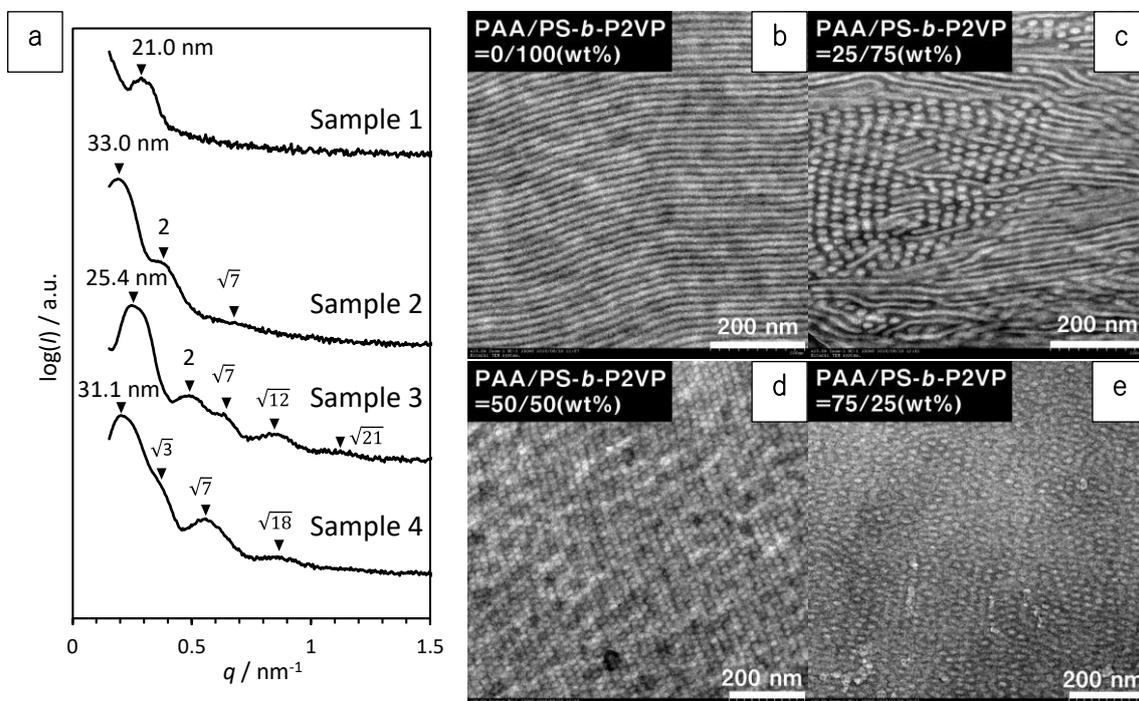


Figure 2-3. (a) SAXS profiles and (b-e) TEM images of the PAA/PS-*b*-P2VP composite films (Sample1~4). (b) Sample 1, (c) Sample 2, (d) Sample3, (e) Sample 4. TEM specimens were stained with iodine.

PS-*b*-P2VP および、PAA/PS-*b*-P2VP 複合膜が発現するミクロ相分離構造についての知見を得るため、PAA と鋳型高分子の比率を 25 wt% ずつ変化させた 4 種類のサンプル (Table 2-1, Sample 1~4) を作製し、SAXS 測定を行った (Figure 2-3(a)). PS-*b*-P2VP のみの Sample 1 のプロファイルでは一次ピークのみが観察された。PAA/PS-*b*-P2VP 複合膜 Sample 2~4 の SAXS プロファイルにおいては、高次の散乱ピークが現れたことから、周期的の高いミクロ相分離構造の形成が示唆された。Sample 1 と Sample 2~4 を比較すると、プロファイルのピーク比が変化していることが明らかになった。また、各プロファイルの一次ピークより求めた周期長が、Sample 1 に比べて Sample 2~4 では増加していることが明らかになった。これらの結果から、PAA との混合により PS-*b*-P2VP のミクロ相分離構造が変化したことが示唆された。

得られたマイクロ相分離構造に対し、より詳細な考察を行うため、TEM による観察を行った。Figure 2-3(b-e)にそれぞれのサンプルの TEM 像を示す。切片に対しヨウ素で染色を施しているため、明部が PS、暗部が P2VP および PAA を示していると考えられる。Sample 1 の TEM 像 Figure 2-3(b)は、明部と暗部が縞状に交互に並んでいる様子を示した。これは、PS と P2VP のラメラ構造が形成されていると考えられる。Sample 2 の TEM 像 Figure 2-3(c)は、ライン状とドット状の明部が暗部のマトリクス中に混在している様子を示した。これは、PAA と P2VP からなるマトリクス中に PS のシリンダー構造が形成されていると考えられる。Sample 3 および Sample 4 の TEM 像は Figure 2-3(d,e)はドット状の明部が暗部のマトリクス中に配列している様子を示した。これは、PAA と P2VP からなるマトリクス中に PS のスフィア構造が形成されていると考えられる。Sample 1~4 の TEM 像の周期長は、SAXS から得られた周期長と良い一致を示した。PS-*b*-P2VP のみの Sample 1 から PAA の比率が増加するにつれて、マイクロ相分離構造の形態がラメラから PS シリンダー、PS スフィアへと変化した。これは、PAA が P2VP ドメインに選択的に相溶したことで、PS ドメインの体積分率が変化したことにより生じたと考えられる。以上の結果から、PAA が P2VP ドメインに選択的に相溶したうえで、マイクロ相分離構造を形成することが明らかになった。

2-3-2 TAPB 比率と PAA/PS-*b*-P2VP 複合膜のマイクロ相分離構造

次に、PAA 中の TAPB 比率が PAA/PS-*b*-P2VP 複合膜中のマイクロ相分離構造にどのような影響を及ぼすかを調べるため、PAA 中の TAPB の mol 比を調整した 3 種類のサンプルを作製し (Table 2-1, Sample 5~7), SAXS 測定および TEM 観察を行った。PAA と PS-*b*-P2VP の組成比は、前節においてシリンダー構造が形成された 25/75 (wt%) に固定した。

TAPB の比率が低い Sample 5 および Sample 6 の SAXS プロファイルを Figure 2-4(a) 上段と中段に示す. これらの SAXS プロファイルは, 六方充填シリンダー構造の形成を示唆するピークを示した. また, Sample 5 および Sample 6 の TEM 像(Figure 2-4 (b),(c))は, ドット状とライン状の明部が暗部のマトリクス中に存在する様子を示した. このことから, Sample 5 および Sample 6 では, Sample 2 と同様の PS シリンダー構造が PAA+P2VP ドメイン中に形成されていると考えられる. Sample 5 と Sample 6 を比較すると, Sample 5 のほうが秩序性の高いシリンダー構造が得られた. これは, TAPB の比率が高い Sample 6 のほうが, PAA 中に架橋点が多く存在するため, 高分子鎖の運動が制限されて, 自己組織化の際に再配列が抑制されたためではないかと考えられる.

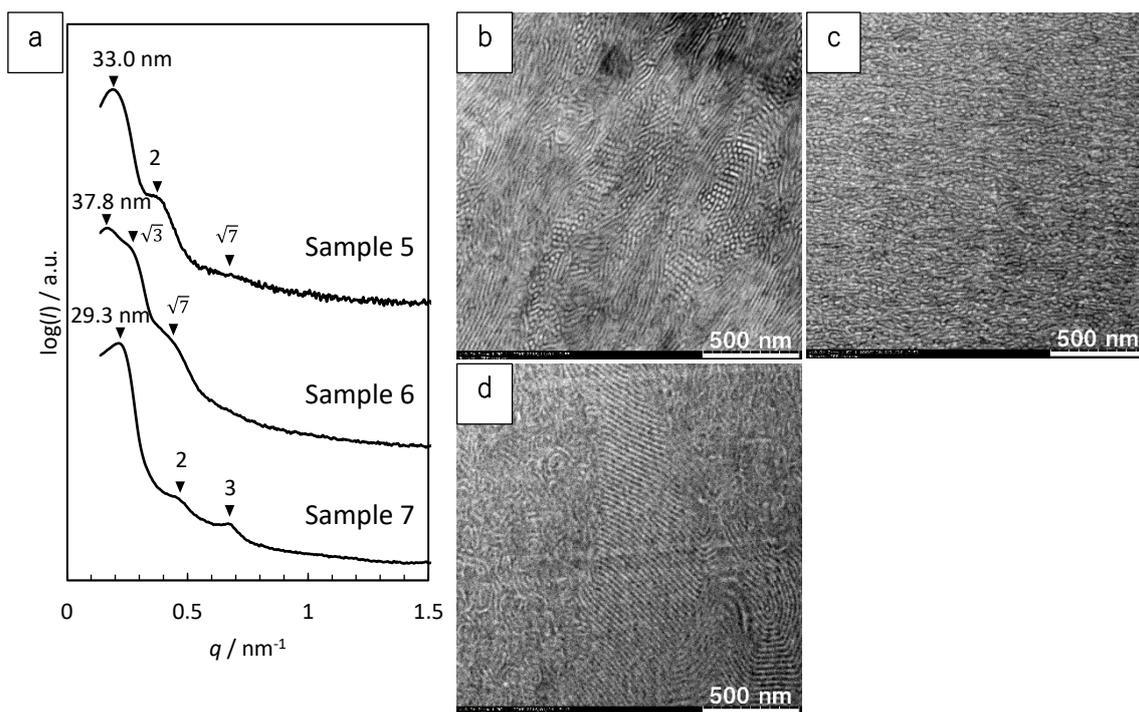


Figure 2-4. (a) SAXS profiles and (b-d) TEM images of composite films, (b) Sample 5, (c) Sample 6, and (d) Sample 7. The TEM specimens were stained with iodine.

TAPB の比率が高い Sample 7 の SAXS プロファイルを Figure 2-4(a) 下段に示す. この SAXS プロファイルはラメラ構造の形成を示唆するピークを示した. Sample 7 の TEM 像(Figure 2-4 (d))は, 明部と暗部が明瞭な縞を形成している

領域(画像中央付近)と、短いライン状の明部が暗部マトリクス中に分布している領域(画像左および右上)が混在している様子を示した。このことから、Sample 7では、明瞭なラメラ構造と部分的なラメラ構造が同時に形成されていると考えられる。TAPB の比率が高いために系の一部で PAA の架橋反応が速やかに進行し、その領域がマクロ相分離を引き起こして、系の不均一化が起きたことが考えられる。

以上の結果から、TAPB の mol 比を 0.47 まで増やした PAA/PS-*b*-P2VP 複合膜(Sample 7)においても、鋳型ブロック共重合体のマイクロ相分離構造由来の秩序構造を形成可能であることが明らかになった。

2-3-3 PAA/PS-*b*-P2VP 複合膜の熱処理条件の検討

PAA/PS-*b*-P2VP 複合膜の熱処理条件について、TGA および FT-IR 測定を用いて検討を行った。PAA/PS-*b*-P2VP 複合膜(Sample 7)の TGA 測定の結果を Figure 2-5 に示す。室温から 380 °Cまで昇温速度 3 °C/min で昇温し、380 °Cで 3 時間保持を行った。100 °Cから 220 °Cにわたり、残存溶媒の揮発および PAA のイミド化に伴う脱水に対応すると考えられる重量減少がみられた。また、350 °C付近から PS-*b*-P2VP の熱分解に対応すると考えられる重量減少がみられた。最終的な膜重量は 21.1 %まで減少し、含有されていた 75 wt%の PS-*b*-P2VP が熱分解したことが示唆された。熱処理の前後の Sample 7 の IR スペクトルを Figure 2-6 に示す。熱処理後のプロファイルにおいて、PAA のアミド基に由来する 1542, 1670 cm^{-1} のピークが消失し、新たにイミド基に由来する 1371, 1779 cm^{-1} の吸収ピークが現れた。また、PS-*b*-P2VP 由来の 3000 cm^{-1} 付近の複数のピークも消失した。これらの結果から、昇温速度 3 °C/min で 300 °Cまでの昇温でイミド化、さらに 380 °Cまで昇温し 3 時間保持することにより PS-*b*-P2VP の熱分解が進行することが示唆された。

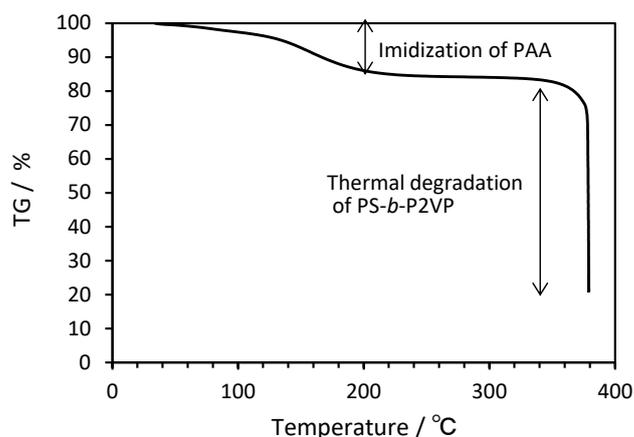


Figure 2-5. TGA profile of the PAA/PS-*b*-P2VP composite film (Sample 7).

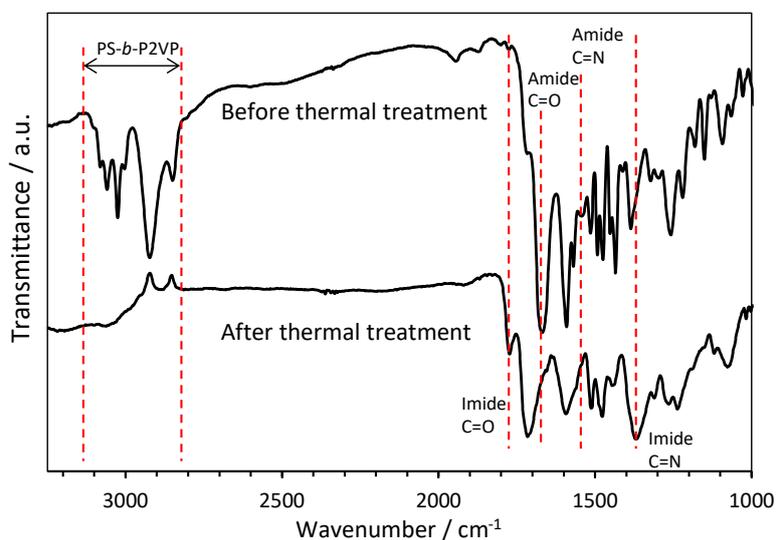


Figure 2-6. IR spectra of the PAA/PS-*b*-P2VP composite film (Sample 7), (Top) before thermal treatment and (Bottom) after thermal treatment.

2-3-4 ポーラスポリイミド膜のミクロ相分離構造

熱処理条件検討の結果を基に、Sample 5, Sample 6, Sample 7 に対し 380 °C で 3 時間熱処理を施し、PAA のイミド化と PS-*b*-P2VP の熱分解を連続的に行うことでポーラスポリイミド膜を作製した。得られたポーラスポリイミド膜の細孔構造を SAXS 測定および SEM 観察によって調べた。

熱処理後のポラスポリイミド膜の SAXS のプロファイルを示す。Sample 5 および Sample 6 のプロファイルには散乱ピークが観察されなかったことから、熱処理前に存在していた周期的なマイクロ相分離構造が崩壊したことが示唆された。Sample 7 のプロファイルでは、熱処理前に存在した高次のピークは消失しているものの、一次ピークが観察され、相分離構造由来の細孔が形成されている可能性が示唆された。

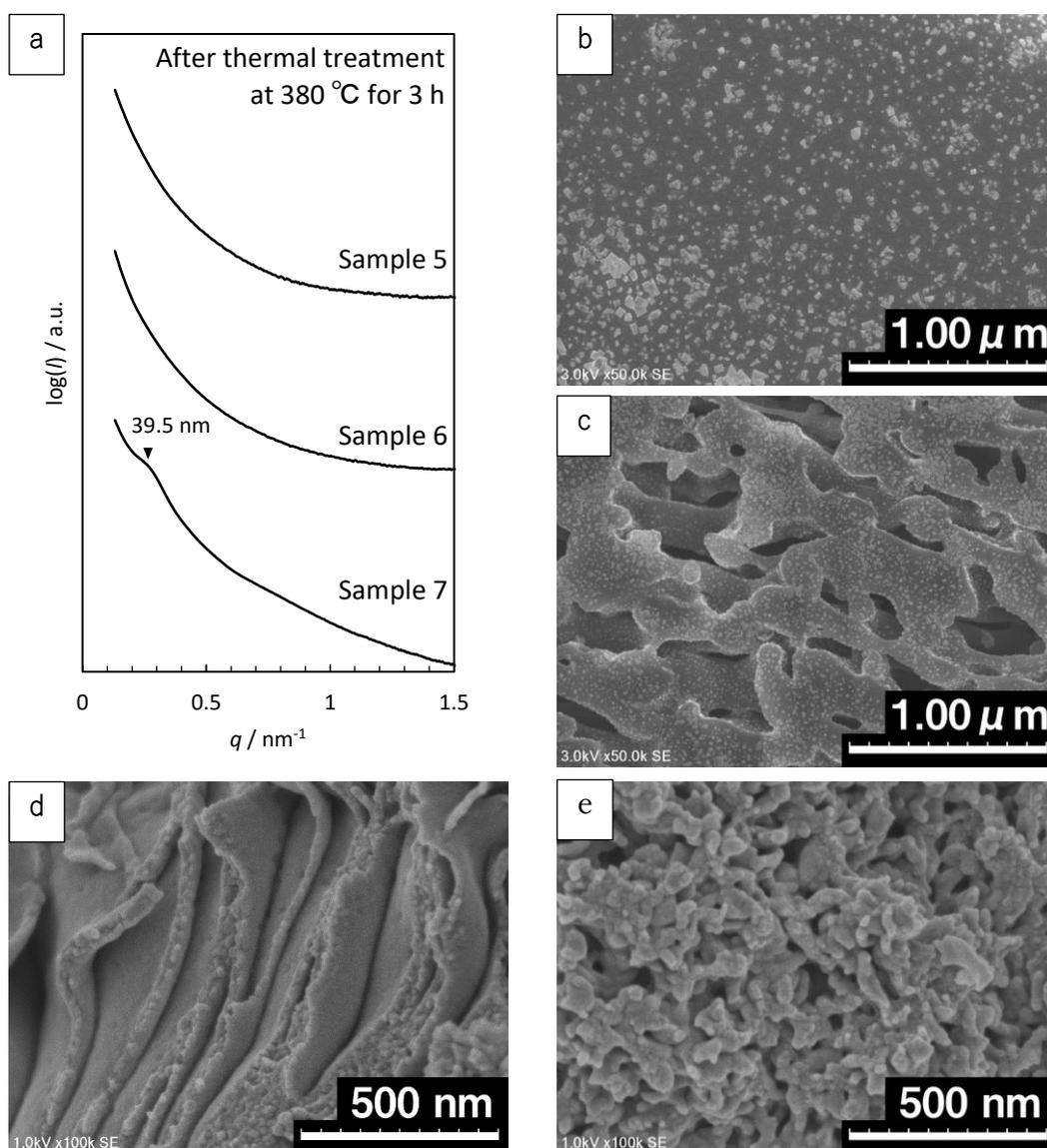


Figure 2-7. (a) SAXS profiles and (b-e) SEM images of porous polyimide films after thermal treatment at 380°C for 3 h. (b,c) Sample 6 and (d,e) Sample 7.

形成された細孔についての知見を得るため、熱処理後の Sample 6 および Sample 7 の SEM 観察を行った。Figure 2-7(b,c)に Sample 6 の SEM 像を示す。Sample 6 においては、細孔が全く存在しない領域(Figure 2-7(b))と、数百 nm オーダーの細孔が存在する領域(Figure 2-7(c))が観察された。このことから、熱処理前に存在していたシリンダー状のマイクロ相分離構造は崩壊していることが明らかになった。Sample 6 においては TAPB による架橋が十分ではなく、熱処理温度が PAA のガラス転移温度を超えたために、PAA が流動してマイクロ相分離構造が崩壊した可能性が考えられる。

Figure 2-7(d,e) に Sample 7 の SEM 像を示す。Sample 7 においては、幅 50 nm 程度のスリット状の空隙が存在する領域(Figure 2-7(d))と、40 nm 程度の連続孔が存在する領域(Figure 2-7(e))が観察された。これらの細孔構造は、熱処理前の TEM 像 Figure 2-4(d)で観察された、明瞭なラメラ構造と秩序性の低いラメラ構造に由来すると考えられる。Sample 7 では TAPB の比率が高く、架橋点が Sample 5 や Sample 6 比べて多く存在したため、熱処理時における PAA の流動を抑制できたのではないかと考えられる。

以上の結果より、TAPB を利用した架橋型 PAA に有機鋳型法を用いることで、ポリイミド含有率を下げることなく、鋳型ブロック共重合体のマイクロ相分離構造を明確に保持したメソポーラスポリイミド膜の作製に成功した。

2-4 結論

本章では、有機鋳型法においてポリイミド含有率の低下を伴わない新たな架橋手法を確立することを目的に、三官能芳香族アミン TAPB を用いた架橋型ポラスポリイミド膜を作製し、その細孔構造について評価を行った。

SAXS 測定および TEM 観察の結果から、ODPA, BAPB および TAPB から合成された架橋 PAA は鋳型ブロック共重合体 PS-*b*-P2VP と相溶し、その組成比に応じてラメラ、シリンダー、スフィア状の周期的なマイクロ相分離構造を形成することが明らかとなった。

TAPB 比率を調整した 3 種類の架橋 PAA/PS-*b*-P2VP 複合膜に対して 380 °C で 3 時間の熱処理を施し、PAA のイミド化と PS-*b*-P2VP の熱分解を連続的に行うことで、ポラスポリイミド膜を作製した。SAXS 測定および SEM の結果から、TAPB の mol 比が 0.20 の Sample 6 のポラスポリイミド膜では、熱処理前に存在していたシリンダー状のマイクロ相分離構造が崩壊していることが示された。一方で、TAPB の mol 比が 0.46 の Sample 7 のポラスポリイミド膜では、熱処理前のマイクロ相分離構造に対応する幅約 50 nm のスリット状の空隙と約 40 nm の連続孔からなる細孔構造を有していることが明らかとなった。

本章の検討により、TAPB による架橋構造の導入は、ポリイミド含有率を低下させることなく複合膜の熱的安定性を向上させることが明らかとなった。また、鋳型高分子の熱分解後においても、マイクロ相分離構造に由来する細孔構造を有するポラスポリイミド膜を作製することに成功した。

2-5 References

- (1) Komamura, T.; Okuhara, K.; Horiuchi, S.; Nabaie, Y.; Hayakawa, T. Fabrication of Well-Ordered Mesoporous Polyimide Films by a Soft-Template Method. **2019**. <https://doi.org/10.1021/acsapm.9b00211>.

第3章 犠牲的光架橋部位を有するポリアミド酸エステルに基づくメソポーラスポリイミド膜の作製

3-1 緒言

第2章では、三官能性芳香族アミン TAPB を利用した架橋型 PAA を利用することにより、ポリイミド含有率を低下させることなく、マイクロ相分離構造細孔構造を保持することが可能であることを明らかにした。しかし、TAPB を利用する架橋手法においては、TAPB の比率が高いサンプルでは架橋反応が優先的に進行し、系の一部でマイクロ相分離構造の不均一化が生じるという課題が新たに明らかとなった。これは、PAA の架橋反応と PAA/鋳型ブロック共重合体の自己組織化が同時に進行するために生じると考えられる。より秩序性の高いメソポーラスポーラスポリイミド膜を得るためには、PAA/鋳型ブロック共重合体の自己組織化が進行した後に、架橋反応が進行する系であることが望ましい。

本章では、架橋の開始反応を制御可能かつ、ポリイミド含有率の低下を伴わない新たな架橋手法を有機鋳型法において確立することを目的とした。本章では、有機鋳型法において犠牲的光架橋部位を有するポリアミド酸エステルを利用してメソポーラスポリイミド膜の作製を試みる。

3-1-1 ポリアミド酸誘導体を経由するポリイミド合成

第1章で述べたように、一般的にはポリイミドの合成手法として PAA を経由する2段階反応が用いられる。しかし、PAA 溶液の長期保存安定性が低いことや¹⁻³、熱イミド化の際に分子量の変化が起こる²という問題があることから、PAA のオルト位のカルボキシル基の水素を他の官能基で置換した PAA 誘導体からポリイミドを合成する手法が複数報告されている。このような PAA 誘導体として、ポリアミド酸アルキルエステル⁴、ポリアミド酸塩⁵、ポリアミド酸シリルエステル⁶、ポリアミド酸イソイミド⁷などが報告されている。一例として

ポリアミド酸エステルを用いたイミド化を Figure 3-1 に示す。

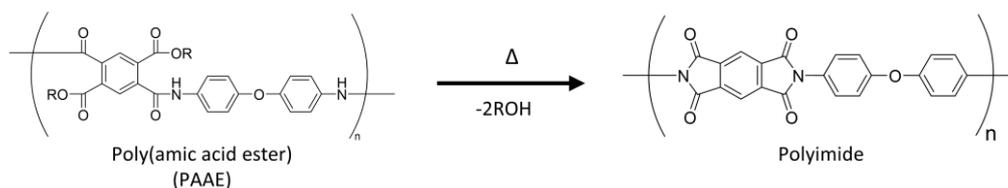


Figure 3-1. Synthesis of polyimide via Poly(amic acid ester).

3-1-2 本章の概略

本章ではメタクリル酸 2-ヒドロキシエチル (HEMA) を導入したポリアミド酸エステル(PAAE)を合成し、PAAE に有機鋳型法を用いることでメソポーラスポリイミドの作製を試みる(Figure 3-2). HEMA 側鎖を導入することにより、光重合開始剤の存在下で紫外線照射を行うことでHEMAの側鎖のメタクリル基の重合反応が進行して PAAE を架橋することができる。この架橋手法は第 2 章で示した三官能アミン TAPB を用いた架橋とは異なり、架橋反応が開始するタイミングを紫外線照射により制御できる。そのため、PAAE と鋳型ブロック共重合体との自己組織化が十分に進行した後に紫外線照射を行うことで、マイクロ相分離構造の秩序性と、その後の熱処理に対する耐熱性を両立することができるのではないかと考えた。また、導入した HEMA 側鎖は PAAE の熱イミド化に際して脱離し、鋳型ブロック共重合体とともに熱分解するため、最終的に得られるポーラス膜がポリイミドのみから構成されることを期待した。本論文では熱処理により最終的に PAA から脱離および分解する架橋を指し、犠牲的架橋と呼称する。

本章では鋳型ブロック共重合体として、市販の ABA 型両親媒性ブロック共重合体である Pluronic F127[®] (ポリエチレンオキシド-*b*-ポリプロピレンオキシド-*b*-ポリエチレンオキシド, PEO-*b*-PPO-*b*-PEO, F127)を選択した。F127 は先行研究において、PAA と相溶してマイクロ相分離構造を形成することが報告されている。F127 は紫外線領域に光吸収をもたないため、光重合開始剤の働きを阻害しないことを期待した。本章では PAAE の主鎖となる PAA として、第 2 章で

用いた PAA の直鎖部と同様の PAA(ODPA-BAPB)を選択した。PAA の塩素化とその後のエステル化による二段階の高分子反応により、HEMA を側鎖に有する PAAE(ODPA-BAPB-HEMA)を合成した(Figure 3-3, 3-4)。

本章の概念図を Figure 3-2 に示す。PAAE, F127, ジフェニル(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシド(TPO,光重合開始剤)を DMF に混合し、均一な溶液を得る。この溶液をドロップキャストすることによって PAAE/F127 複合膜を得る。続いて、この複合膜に対して紫外線照射を行い、架橋 PAAE/F127 複合膜を得る。さらに、架橋 PAAE/F127 複合膜に対して熱処理を施し、PAAE のイミド化、架橋部位(PHEMA)の熱分解、F127 の熱分解を連続的に行い、ポラスポリイミド膜を作製する。紫外線照射による架橋がポラスポリイミド膜のマイクロ相分離構造に与える影響を SAXS 測定により評価する。

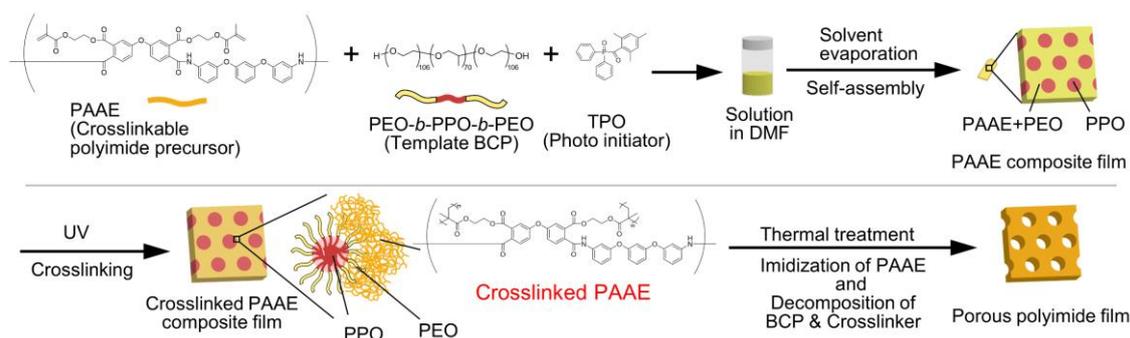


Figure 3-2. Schematic image of the fabrication of the porous polyimide film by PAAE/F127

3-2 実験

3-2-1 試薬

(1) 4,4'-Oxydiphthalic anhydride (4,4'-オキシジフタル酸無水物, ODPA)

Sigma-Aldrich より購入し、240 °Cで昇華精製したもの(白色結晶)を使用した。

(2) 1,3-Bis(3-aminophenoxy)benzene (1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン, BAPB)

東京化成工業(株)より購入し、窒素雰囲気下トルエンで再結晶したもの(褐色結晶)を使用した。

(3) Thionyl chloride (塩化チオニル)

富士フイルム和光純薬(株)より購入したものをそのまま使用した。

(4) Triethylamine (トリエチルアミン)

東京化成工業(株)より購入しより購入したものを、水素化カルシウムで脱水後に減圧蒸留したものを使用した。

(5) 2-Hydroxyethyl Methacrylate (メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル, HEMA)

Sigma-Aldrich より購入したものをそのまま使用した。

(6) Pluronic® F127

Sigma-Aldrich より購入したものをそのまま使用した。

(7) Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine Oxide (ジフェニル(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシド, TPO)

Sigma-Aldrich より購入したものをそのまま使用した。

(8) *N,N*-dimethyl formamide (*N,N*-ジメチルホルムアミド, DMF)

ACROSS ORGANICS より購入した脱水溶媒(99.8 %, Extra Dry over Molecular Sieve, AcroSeal™)をそのまま使用した。

(9) *N*-methylpyrrolidone (*N*-メチル-2-ピロリドン, NMP)

ACROSS ORGANICS より購入した脱水溶媒(99.5 %, Extra Dry over Molecular Sieve, AcroSeal™)をそのまま使用した。

(10) Tetrahydrofuran (テトラヒドロフラン, THF)

関東化学より購入した安定剤不含有の脱水 THF をそのまま使用した。

3-2-2 測定・装置

(1) 核磁気共鳴(NMR)スペクトル(¹H)測定

日本電子 JNM-AL400 (400 MHz)スペクトルメーターにより測定した。

(2) 小角 X 線散乱(SAXS)測定

BRUKER AXS NanoSTAR(出力: 50 kV, 100 mA)により発生させた X 線を Göbel Mirror で単色化, 集光した CuK α 線(波長: 1.5416 Å)を試料に照射した. 検出器には CCD を用いた.

(3) UV 光源

UV 光源には朝日分光株式会社 REX-250 の 250 W 水銀光源を用いた. UV 強度はポータブル照度計 Delta OHM 製 HD2102.1 により測定した.

3-2-3 PAA(ODPA-BAPB)の合成



Figure 3-3. Synthesis of PAA of PAA(ODPA-BAPB).

100ml ナスフラスコに 1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(BAPB)を 2.426 g (8.30 mmol), DMF を 30 ml 加え, 室温で攪拌した. この溶液に 4,4'-オキシジフタル酸無水物(ODPA)を 2.574 g (8.30 mmol)を加え, 室温で 26 時間攪拌した. 反応終了後, DMF 30 ml で溶液を希釈した後にメタノール 800 mL に注ぐことで再沈殿した. 得られた固体を THF 100 mL に溶解させ, クロロホルム 2 L に再沈殿した後, 吸引濾過を行った. 得られた沈殿物を水で洗浄し, 30 °C で真空乾燥することにより目的の化合物を 4.3125 g 得た(TK1-263). Inherent viscosity $\eta_{inh} = 0.407$ dL/g , 収率 86 %

$^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 400MHz) δ (ppm): 6.70 (s, 1H, -Ar-O-Ar-O-Ar-), 6.77 (dd, 4H, -Ar-O-Ar-O-Ar-), 7.18, 7.23, 7.31, 7.40, 7.48 (m, 11H, -Ar-O-Ar-, -Ar-O-Ar-O-Ar-, -Ar-O-Ar-O-Ar-), 7.64 (d, 1H, -Ar-O-Ar-), 7.96 (d, 1H, -Ar-O-Ar-), 10.49 (s, 2H, amide), 13.05 (br, 2H, -COOH)

$^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- d_6 , 100MHz) δ (ppm): 166.7, 162.4, 159.0, 158.2, 158.0, 156.4, 141.4, 141.1, 132.6, 131.3, 130.2, 125.2, 124.8, 114.8, 113.8, 113.4, 109.9, 109.2

IR (KBr, cm^{-1}): 1716 (C=O), 1662 (CO-N), 1540 (C-N)

3-2-4 PAA(ODPA-BAPB)-Cl の合成

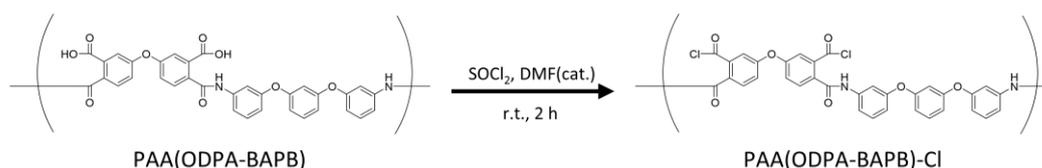


Figure 3-4. Synthesis of PAA(ODPA-BAPB)-Cl.

窒素雰囲気下，100 mL ニ口フラスコに PAA(ODPA-BAPB)を 3.00 g，塩化チオニルを 40 mL，DMF を 0.5 mL 加えて 2 時間攪拌した．塩化チオニルを加えると，気体の発生を伴いながら徐々に PAA(ODPA-BAPB)が塩化チオニルに溶解し，反応が進行するとともに白色固体から橙色透明液体へと順に変化した．反応終了後，溶液を Hexane 1.6 L へ注ぎ入れることで再沈殿し，吸引濾過により黄白色固体を回収した．その後，Hexane 400 mL に黄白色固体を加え，30 分攪拌し洗浄を行った．吸引濾過により固体を回収し，25 °Cで一晩真空乾燥することにより，黄白色固体を得た．収量(収率)：3.63 g (>100 %).

$^1\text{H NMR(DMSO-}d_6, 400\text{MHz)}$ $\delta(\text{ppm})$: 6.73, 6.86, 6.92 (m, 3H, -Ar-O-Ar-O-Ar-, -Ar-O-Ar-O-Ar-), 7.12, 7.17, 7.22, 7.31, 7.43, 7.53, 7.61, 7.67 (m, 11H, -Ar-O-Ar-, -Ar-O-Ar-O-Ar-, -Ar-O-Ar-O-Ar-), 7.98, 8.16, 8.78 (m, 2H, -Ar-O-Ar-), 11.37 (s, 2H, amide).

3-2-5 PAAE(ODPA-BAPB-HEMA)の合成

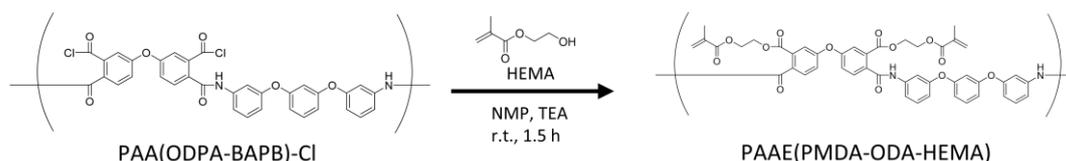


Figure 3-5. Synthesis of PAAE(ODPA-BAPB-HEMA).

窒素雰囲気下，100 mL ニ口フラスコに PAA(ODPA-BAPB)-Cl を 3.55 g，NMP を 30 mL，トリエチルアミンを 1.12 g 加え，均一に溶解するまで室温で 10 分間攪拌を行った．この溶液にメタクリル酸 2-ヒドロキシエチルを 2.17 g 加え，室温で 1.5 時間攪拌を行った．反応溶液をヘキサン 400 mL とメタノール 500 mL の混合溶媒に注ぎ入れることで再沈殿スラリーを得た，デカンテーションにより混合溶媒を除去した後，残存したスラリーにメタノール 250 mL を加えて白色固体を沈殿させ，30 分攪拌を行った．吸引濾過により回収した白色固体を DMF 10 mL に溶解させ，溶液をヘキサン 3 L に注ぎ入れることで再沈殿を行った．吸引濾過により固体を回収し，25 °Cで一晩減圧乾燥を行うことで白色固体を得た．収量(収率)：2.01 g (46 %)．

$^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 400MHz) δ (ppm): 6.60, 6.66, 6.74, 6.85 (m, 4H, -Ar-O-Ar-O-Ar-, -Ar-O-Ar-O-Ar-), 7.12, 7.16, 7.21, 7.29, 7.38, 7.52, (m, 10H, -Ar-O-Ar-, -Ar-O-Ar-O-Ar-, -Ar-O-Ar-O-Ar-), 7.98 (m, 2H, -Ar-O-Ar-), 11.00 (s, 2H, amide)．

3-2-6 PAAE/F127 複合膜の作製

サンプル管に PAAE(ODPA-BAPB-HEMA)，F127，TPO および DMF を加え，遮光下で 30 分攪拌することで均一な溶液を得た．組成比は PAAE : F127 : TPO=50:50:1.25 (wt%)，固体の合計濃度を 10 wt%とした．この溶液をメンブレンフィルター(細孔径 0.2 μm)に通してシリコン型に流し込み，50 °Cのホ

ットプレートの上で24時間静置することで溶媒を徐々に揮発させて複合膜を得た。

3-2-7 PAAE/F127 複合膜の UV 架橋処理

PAAE/F127 複合膜に対して強度 250 mW/cm^2 の紫外線を 5 分間照射することにより架橋処理を行い、PAAE/F127-UV 複合膜を得た。

3-2-8 PAAE/F127 複合膜および PAAE/F127-UV 複合膜の熱処理

PAAE/F127 複合膜および PAAE/F127-UV 複合膜を窒素気流下の電気炉中に静置し、 $2 \text{ }^\circ\text{C/min}$ の速度で昇温し、 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ で 30 分、 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ で 1 時間、 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ で 1 時間保持することで、PAAE のイミド化、DMAMEA と F127 の熱分解を連続的に行い、ポーラスポリイミド膜を得た。

3-3 結果と考察

3-3-1 PAAE(ODPA-BAPB-HEMA)の合成

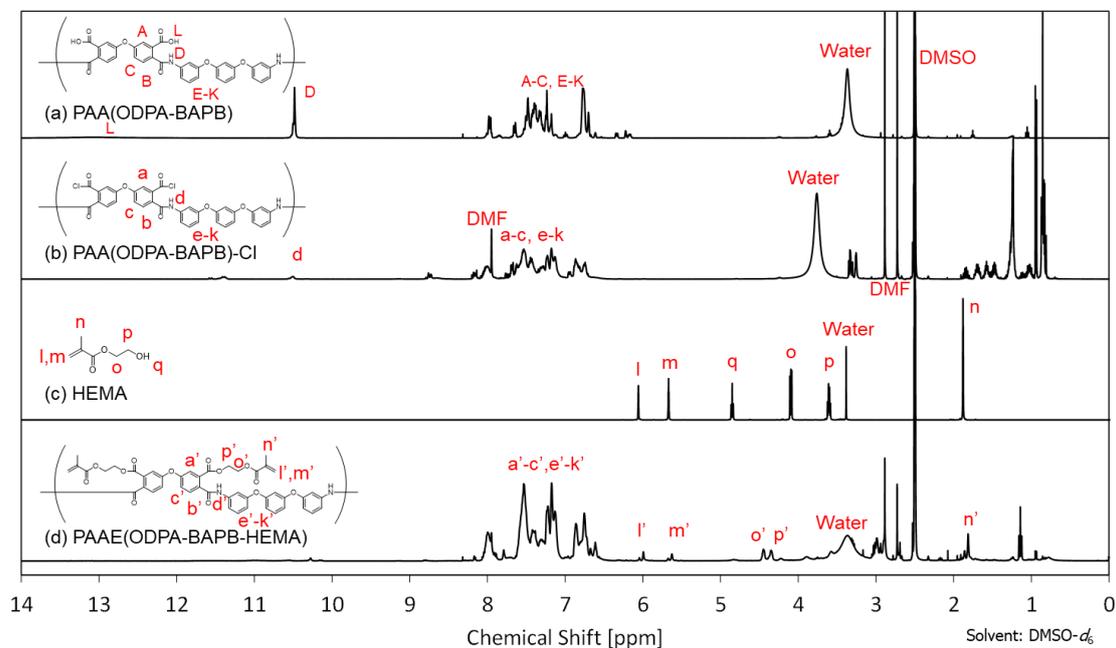


Figure 3-6. NMR spectra of (a) PAA(ODPA-BAPB), (b) PAA(ODPA-BAPB)-Cl, (c) HEMA, and (d) PAAE(ODPA-BAPB-HEMA).

PAA(ODPA-BAPB)の塩素化を経由する2段階の高分子反応によりPAAE(ODPA-BAPB-HEMA)を合成した。原料と生成物のNMRスペクトルをFigure 3-6に示す。HEMAのNMRスペクトル(Figure 3-6(c))のヒドロキシ基近傍のピークo, pがPAAE(ODPA-BAPB-HEMA)のスペクトル(Figure 3-6(d))において低磁場側にシフトしたこと、およびヒドロキシ基のプロトンのピークqが消失したことから、HEMAがエステルとしてPAA(ODPA-BAPB)に導入され、PAAE(ODPA-BAPB-HEMA)が合成されたことが示唆された。

合成したPAAE(ODPA-BAPB-HEMA)のHEMAの導入率をNMRスペクトルFigure 3-6(d)より求めた。HEMA由来のメチレンのプロトンo', p'のピークの積分値とPAA由来の芳香環のプロトンa'-c', e'-k'のピークの積分値を比較することでHEMAの導入率を計算した。その結果、元のPAAのカルボキシル基に対して7.5%のHEMAが導入されていることが明らかになった。

3-3-2 PAAE/F127 複合膜とポラスポリイミド膜の相分離構造

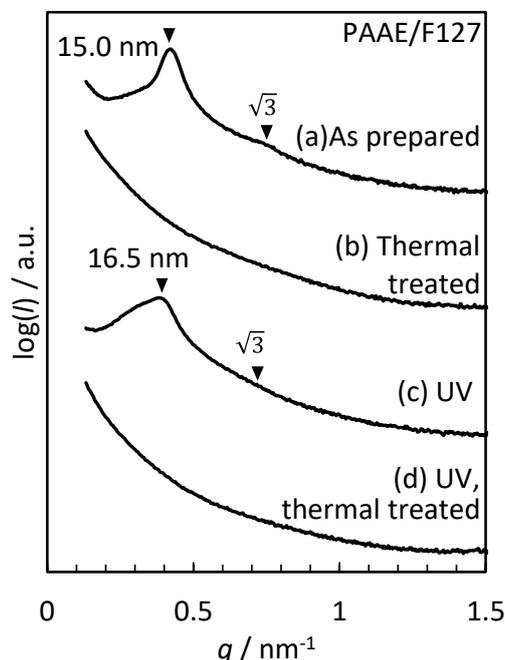


Figure 3-7. SAXS profiles of PAAE2/F127 composite films (a) as prepared, (b) thermal treated, (c) UV irradiated (d) thermal treated after UV irradiation.

合成した PAAE(ODPA-BAPB-HEMA)を用いて PAAE/F127 複合膜の作製を行った。紫外線の照射による架橋の影響を調べるために、紫外線照射を行わなかったサンプルと行ったサンプルそれぞれに対し熱処理を施し、ポラスポリイミド膜を作製した。それぞれの膜のマイクロ相分離構造についての知見を得るために、SAXS 測定を行った(Figure 3-7)。

PAAE/F127 複合膜のプロファイル Figure 3-7(a)からは、一次ピークと二次ピークが観測され、周期長 15.0 nm のシリンダー構造の形成が示唆された。UV 架橋を行わずに熱処理を施したポリイミド膜のプロファイル Figure 3-7(b)からはピークが観測されなかった。このことから、熱処理前に存在していたマイクロ相分離構造は消失したことが示唆された。

紫外線照射を行った複合膜 PAAE/F127-UV のプロファイル Figure 3-7(c)からは、照射前の複合膜 PAAE/F127 と同様に一次ピークと二次ピーク観測された。照射前のプロファイルと比較すると、その周期長は 16.5 nm に増大し、一

次ピークがブロードニングしていた。これは、UV 照射により HEMA 側鎖の重合反応が進行し、架橋が起こったことにより、高分子配列が乱されたことに起因するのではないかと考えられる。紫外線照射後に熱処理を施したポリイミド膜のプロファイル Figure 3-7 (d) からはピークが観測されなかった。このことから、熱処理前に存在していたマイクロ相分離構造は消失したことが示唆された。

以上の結果から、今回合成した PAAE は HEMA 側鎖の導入率が低く、PAAE の架橋が十分に進行しなかったことが考えられる。

3-4 結論

本章では、架橋の開始反応を制御可能かつ、ポリイミド含有率の低下を伴わない新たな架橋手法を有機鋳型法において確立することを目的として、犠牲的光架橋部位として HEMA を側鎖に有する PAAE の合成を行った。また、PAAE に基づくメソポーラスポリイミド膜の作製を行った。PAA(ODPA-BAPB)の塩素化と、その後のエステル化による二段階の高分子反応により、側鎖に HEMA が 7.5%導入された PAAE(ODPA-BAPB-HEMA)の合成に成功した。PAAE/F127 複合膜を作製し、SAXS 測定によりマイクロ相分離構造の評価を行った。その結果、PAAE/F127 複合膜に周期長 15.0 nm のシリンダー状のマイクロ相分離構造が形成されていることが示唆された。紫外線照射を行った複合膜 PAAE/F127 複合膜においても同様のマイクロ相分離構造が形成されていることが示唆された。これらの複合膜に熱処理を施した後のポリイミド膜においては、紫外線照射の有無に関わらずマイクロ相分離構造が消失しており、架橋によるマイクロ相分離構造の熱安定性に関する有意な差を見出すことはできなかった。このことから、今回合成した PAAE は HEMA 側鎖の導入率が低く、PAAE の架橋が十分ではなかったことが示唆された。今後 PAAE の合成条件を検討することで HEMA の導入率を増化させ、より多数の架橋点もつ PAAE を合成することで、熱処理に対するマイクロ相分離構造の耐熱性が改善する可能性がある。

3-5 References

- (1) Bower, G. M.; Frost, L. W. Aromatic Polyimides. *J. Polym. Sci. Part A Gen. Pap.* **1963**, *1* (10), 3135–3150. <https://doi.org/10.1002/pol.1963.100011009>.
- (2) Dine-Hart, R. A.; Wright, W. W. Preparation and Fabrication of Aromatic Polyimides. *J. Appl. Polym. Sci.* **1967**, *11* (5), 609–627. <https://doi.org/10.1002/app.1967.070110501>.
- (3) Frost, L. W.; Kesse, I. Spontaneous Degradation of Aromatic Polypromellitic Acids. *J. Appl. Polym. Sci.* **1964**, *8* (3), 1039–1051. <https://doi.org/10.1002/app.1964.070080302>.
- (4) Hegde, M.; Meenakshisundaram, V.; Chartrain, N.; Sekhar, S.; Tafti, D.; Williams, C. B.; Long, T. E. 3D Printing All-Aromatic Polyimides Using Mask-Projection Stereolithography: Processing the Nonprocessable. *Adv. Mater.* **2017**, *29* (31), 1–7. <https://doi.org/10.1002/adma.201701240>.
- (5) Kreuz, J. A.; Endrey, A. L.; Gay, F. P.; Sroog, C. E. Studies of Thermal Cyclizations of Polyamic Acids and Tertiary Amine Salts. *J. Polym. Sci. Part A-1 Polym. Chem.* **1966**, *4* (10), 2607–2616. <https://doi.org/10.1002/pol.1966.150041023>.
- (6) Imai, Y.; Oishi, Y. Novel Synthetic Methods for Condensation Polymers Using Silylated Nucleophilic Monomers. *Prog. Polym. Sci.* **1989**, *14* (2), 173–193. [https://doi.org/10.1016/0079-6700\(89\)90001-4](https://doi.org/10.1016/0079-6700(89)90001-4).
- (7) Shield Wallace, J.; Tan, L. S.; Arnold, F. E. Synthesis and Characterization of Aromatic Polyisoimides Derived from PMDA and Para-Diamines. An Approach to in Situ Generated Rigid-Rod Molecular Composites. *Polymer (Guildf)*. **1990**, *31* (12), 2411–2419. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(90\)90332-S](https://doi.org/10.1016/0032-3861(90)90332-S).

第4章 犠牲的光架橋部位を有するポリアミド酸-アミン塩に基づくメソポーラスポリイミド膜の作製

4-1 緒言

第3章では犠牲的架橋部位として HEMA を側鎖に有するポリアミド酸エステル(PAAE)を用いてメソポーラスポリイミドの作製を行った。しかし、合成した PAAE の HEMA 側鎖の導入率が低く、光架橋によるマイクロ相分離構造の熱安定性が十分に得られていない可能性が明らかとなった。本章では第3章の架橋手法を改善し、別の方法で犠牲的架橋部位をポリアミド酸に導入することで、架橋の開始反応を制御可能かつ、ポリイミド含有率の低下を伴わない架橋手法を有機鋳型法において確立することを目的とした。

3-1-1 節でも触れたように、PAA 誘導体からポリイミドを重合する手法の一つとして、ポリアミド酸塩(PAA 塩)を用いる手法が報告されている^{1,2}。PAA 塩は PAA の溶液に 3 級アミンを加えて混合するだけで簡便に得ることができる。また、PAA 塩を加熱することで 3 級アミンが PAA から脱離し、PAA が脱水環化してポリイミドに転化する(Figure 4-1)。PAA 塩を用いた応用例として、低線膨張係数をもつポリイミド膜³、ポリイミド単分子膜⁴、感光性ポリイミド^{5,6}、光造形 3D ポリイミド⁷などが報告されている。

本章では、メタクリル酸 2-(ジメチルアミノ)エチル (DMAEMA) をアミン塩としてポリアミド酸に導入した PAA-DMAEMA 塩を調製し、有機鋳型法を用いることでメソポーラスポリイミドの作製を試みる(Figure 4-2)。DMAEMA は光重合開始剤の存在下で紫外線を照射することでメタクリル基の重合反応が進行する。DMAEMA を塩として PAA に導入することにより、紫外線の照射に

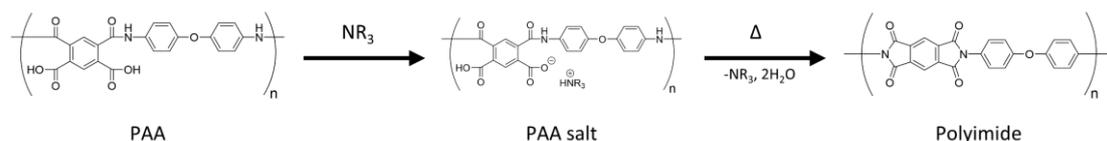


Figure 4-1. Synthesis of polyimide via PAA salt.

より, 任意のタイミングでPAA塩の光架橋を開始することができる. そのため, PAA塩と鋳型ブロック共重合体の自己組織化によりマイクロ相分離構造を形成された後に光架橋反応を行うことで, マイクロ相分離構造の秩序性とその後の熱処理に対する安定性を両立することができると考えた. また, DMAEMAは多孔化の熱処理に伴い脱離するため, 最終的に得られるポラス膜のポリイミド含有率を保つことができ, 膜の柔軟性が保たれることを期待した. 第3章のPAAEを用いる場合と異なり, PAA塩を用いる場合ではDMAEMAを添加するのみで簡便に架橋部位をPAAに導入することができるという優位性がある. 鋳型ブロック共重合体は, 第3章と同様の理由によりPluronic F127を用いる. 本章では, 3種類のPAAを用いてPAA塩/F127複合膜およびポラスポリイミド膜を作製し, 形成される細孔構造について比較を行う.

本章の概念図をFigure 4-2に示す. PAA, F127, DMAEMA, TPOを溶媒に溶解し, 均一な溶液を得る. この溶液をドロップキャストすることによりPAA塩/F127複合膜を作製する. PAA塩の形成がマイクロ相分離構造に及ぼす影響を調べるために, SAXS測定を行う. 次に, PAA塩/F127複合膜に紫外線を照射することにより架橋を行う. この複合膜に熱処理を施すことで, PAAのイミド化, DMAEMAの熱分解, F127の分解による多孔化を連続的に行い, ポラスポリ

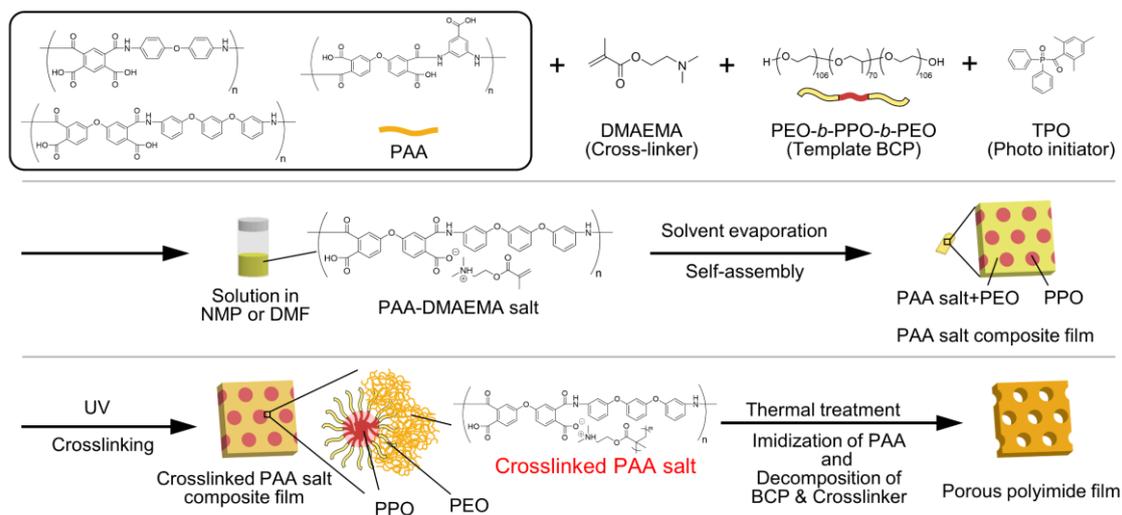


Figure 4-2. Schematic image of the fabrication of the porous polyimide film by PAA-DMAEMA salt/F127

イミド膜を得る。光架橋による細孔構造の安定性を評価するために、ポーラスポリイミド膜の SAXS 測定および SEM 観察を行う。

4-2 実験

4-2-1 試薬

(1) Pyromellitic Dianhydride (ピロメリット酸無水物, PMDA)

Sigma-Aldrich より購入し、210 °Cで昇華精製したもの(白色結晶)を使用した。

(2) 4,4'-Oxydiphthalic anhydride (4,4'-オキシジフタル酸無水物, ODPA)

Sigma-Aldrich より購入し、240 °Cで昇華精製したもの(白色結晶)を使用した。

(3) 4,4'-Oxydianiline (4,4'-ジアミノジフェニルエーテル, ODA)

Sigma-Aldrich より購入し、190 °Cで昇華精製したもの(白色結晶)を使用した。

(4) 1,3-Bis(3-aminophenoxy)benzene (1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン, BAPB)

東京化成工業(株)より購入し、窒素雰囲気下トルエンで再結晶したもの(褐色結晶)を使用した。

(5) 3,5-Diaminobenzoic acid (3,5-ジアミノ安息香酸, DABA)

Sigma-Aldrich より購入し、220 °Cで昇華精製したもの(黄色結晶)を使用した。

(6) 2-(Dimethylamino)ethyl Methacrylate (メタクリル酸 2-(ジメチルアミノ)エチル, DMAEMA)

Sigma-Aldrich より購入したものをそのまま使用した。

(7) Pluronic® F127 (F127)

Sigma-Aldrich より購入したものをそのまま使用した。

- (8) Diphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine Oxide (ジフェニル(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシド, TPO)
Sigma-Aldrich より購入したものをそのまま使用した.
- (9) *N,N*-dimethyl formamide (*N,N*-ジメチルホルムアミド, DMF)
ACROSS ORGANICS より購入した脱水溶媒 (99.8 %, Extra Dry over Molecular Sieve, AcroSeal™)をそのまま用いた.
- (10) *N*-methylpyrrolidone (*N*-メチル-2-ピロリドン, NMP)
ACROSS ORGANICS より購入した脱水溶媒 (99.5 %, Extra Dry over Molecular Sieve, AcroSeal™)をそのまま用いた.

4-2-2 測定・装置

- (1) 核磁気共鳴(NMR)スペクトル(¹H,¹³C)測定
Agilent 社製 U4-DD2 spectrometer により測定した.
- (2) 赤外吸収(IR)スペクトル測定
Thermo Fisher Scientific Inc.製 Nicolet iS5 に iD7 ATR (attenuated total reflection) stage を装着したものをを用いて, ATR(attenuated total reflection)法により室温で測定した.
- (3) 熱重量分析(TGA)測定
セイコーインスツルメンツ EXSTAR TG/DTA6000 により測定した. 測定は N₂ 気流下, 昇温および高温速度 10 °C/min で行った.
- (4) 粘弾性測定
TA Instruments 社製の DHR-2 Rheometer により測定した. オプションとして Omnicure S2000 Photo-accessory(高圧水銀光源: 320-500 nm フィルター), Smart Swap™ UV geometry, 20 mm quartz lower parallel plate, 20 mm aluminum upper parallel plate を用いた. ギャップ距離は 500 μm, 振動ひずみは 0.3 %, 振動数は 10 Hz の条件で測定を行った. 初めの 60 秒間,

サンプルを軸力 0 N で平衡化した後に測定を開始し、30 秒後に UV 照射を開始した(UV 強度:250 mW/cm²). 測定は大気下で行った. 硬化時間(ゲル化点)は貯蔵弾性率 G'および損失弾性率 G''の交差点より算出した.

(5) 小角 X 線散乱(SAXS)測定

BRUKER AXS NanoSTAR(出力: 50 kV, 100 mA)により発生させた X 線を Göbel Mirror で単色化, 集光した CuK α 線(波長: 1.5416 Å)を試料に照射した. 検出器には CCD を用いた.

(6) UV 光源

UV 光源には朝日分光株式会社 REX-250 の 250 W 水銀光源を用いた. UV 強度はポータブル照度計 Delta OHM 製 HD2102.1 により測定した.

(7) 走査型電子顕微鏡(SEM)観察

日立ハイテクノロジーズ(株) SU-5500 により観察した. 試料の切断は液体窒素中で, トリミングナイフの刃を試料の端に入れることで行い, 刃による痕がない領域を観察した. 観察前にサンプルに対し, オスmiumコート(10 mA, 20 s, <10Pa)により導電処理を施し, 加速電圧 3 kV, 引出電流 5 μ A にて観察を行った.

4-2-3 PAA(PMDA-ODA) (PAA1)の合成

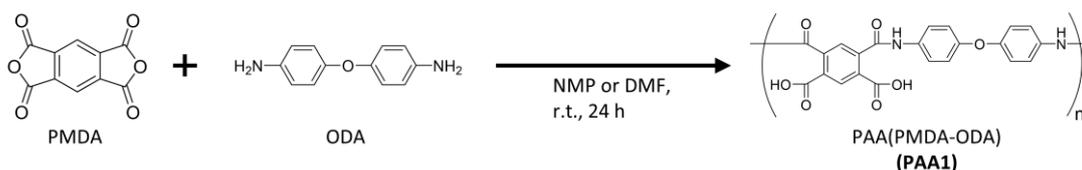


Figure 4-3. Synthesis of PAA(PMDA-ODA) (PAA1).

250 mL 三ツ口フラスコに 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル (ODA)を 11.016 g (55.0 mmol), NMP を 69.05 g (67.17 ml)加え, 室温で攪拌した. この溶液にピロメリット酸無水物(PMDA)を 12 .000 g (55.0 mmol)を加え, 室温で 24 時間攪拌することで PAA(PMDA-ODA)の 25 wt% NMP 溶液を得た(TK3-

7.49, 7.51 (m, 10H, -Ar-O-Ar-, -Ar-O-Ar-O-Ar-, -Ar-O-Ar-O-Ar-), 7.65, 7.97 (d, 2H, -Ar-O-Ar-), 10.47 (s, 2H, amide), 13.03 (br, 2H, -COOH)

^{13}C NMR DMSO- d_6 , 101 MHz) δ (ppm) 109.2, 109.9, 113.4, 113.8, 114.8, 118.1, 119.4, 124.8, 125.2, 130.2, 131.2, 132.5, 141.0, 141.1, 141.3, 156.4, 158.0, 158.2, 158.9, 166.5

IR (ATR, cm^{-1}): 1719 (C=O), 1653 (CO-N), 1542 (C-N)

4-2-5 PAA(ODPA-DABA) (PAA3)の合成

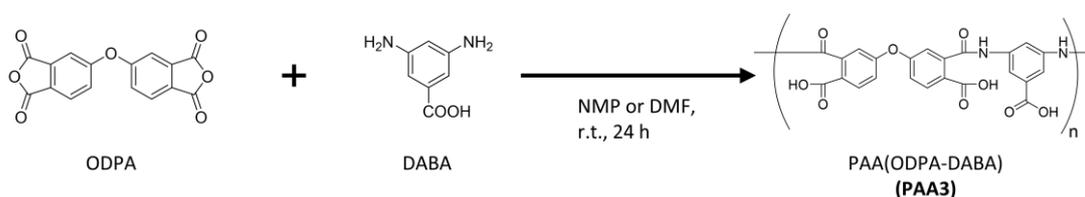


Figure 4-5. Synthesis of PAA(ODPA-DABA) (PAA3).

500 mL 三ツロフラスコに 3,5-ジアミノ安息香酸(DABA)を 9.252 g (60.8 mmol), NMP を 84.35 g (82.05 ml)加え, 室温で攪拌した. この溶液に 4,4'-オキシジフタル酸無水物(ODPA)を 18.864 g (60.8 mmol)を加え, 室温で 24 時間攪拌することで PAA(ODPA-DABA)の 25 wt% NMP 溶液を得た(TK3-051). 同様の手法により PAA(ODPA-DABA)の 25 wt% DMF 溶液も調整した(TK3-058). 反応終了後, 溶液を重合溶媒で希釈した後に 2-プロパノールに注ぐことで再沈殿し, 吸引濾過を行い, 30 °Cで真空乾燥することにより PAA の粉末を回収した.

^1H NMR(DMSO- d_6 , 400 MHz) δ (ppm): 7.20-8.00 (m, 6H, -Ar-O-Ar-), 8.07, 8.08, 8.30, 8.33, 8.38(3H, -NH-Ar-NH-), 10.24, 10.61, 10.79 (s, 2H, amide), 12.94 (br, 1H, COOH)

^{13}C NMR(DMSO- d_6 , 101MHz) δ (ppm): 114.6, 115.7, 118.3, 119.2, 119.9, 125.3, 131.5, 132.5, 139.8, 141.4, 158.2, 166.6, 167.1

IR (ATR, cm^{-1}): 1699 (C=O), 1654 (CO-N), 1559 (C-N)

4-2-6 PAA 塩/F127 複合膜およびメソポーラスポリイミド膜の作製

作製した複合膜の一覧を Table 4-1 に示す. サンプル管に PAA, F127 および溶媒(NMP または DMF)を加え, 攪拌することで均一な溶液を得た. この溶液に更に DMAEMA を加え, 遮光下で 30 分攪拌を行った. 続いて, 同じ溶液に TPO を加え, 遮光下で 30 分攪拌を行い均一な溶液を得た. この溶液をメンブレンフィルターに通して PTFE ブロックにドロップキャストし, 50 °Cのホットプレート上で 24 時間以上静置することで溶媒を揮発し, 複合膜を得た. 一部のサンプルに対しては, 強度 250 mW/cm² の紫外線を 5 分間照射することにより架橋を行った. 複合膜を窒素気流下の電気炉中に静置し, 2 °C/min の速度で昇温し, 100 °Cで 30 分, 200°Cで 1 時間, 350 °Cで 1 時間保持することで, PAAE のイミド化, DMAMEA と F127 の熱分解を連続的に行い, ポーラスポリイミド膜を得た.

Table 4-1. List of the PAA composite films and the porous polyimide films.

Sample Name	Solvent	PAA	UV Crosslink	Weight fraction [%] ^a			PAA composite films		Porous polyimide films	
				PAA	F127	DMAEMA ^b	<i>d</i> ₀ ^c [nm]	Morphology ^c	<i>d</i> ₀ ^c [nm]	Morphology ^c
N-F127	NMP	-			100		N/A ^d	N/A ^d		
N-PAA1/F127	NMP	PMDA-ODA		50	50		14.6	HEX		
N-PAA1salt/F127	NMP	PMDA-ODA		36	50	14	14.3	Unknown	-	Disordered
N-PAA1salt/F127-UV	NMP	PMDA-ODA	✓	36	50	14	14.5	Unknown	-	Disordered
N-PAA2/F127	NMP	ODPA-BAPB		50	50		14.0	BCC		
N-PAA2salt/F127	NMP	ODPA-BAPB		40	50	10	14.8	Lamella	17.8	Disordered
N-PAA2salt/F127-UV	NMP	ODPA-BAPB	✓	40	50	10	15.0	Lamella	15.5	Disordered
N-PAA3/F127	NMP	ODPA-DABA		50	50		16.4	Unknown		
N-PAA3salt/F127	NMP	ODPA-DABA		33	50	17	17.8	Unknown	17.0	Disordered
N-PAA3salt/F127-UV	NMP	ODPA-DABA	✓	33	50	17	18.8	Unknown	17.2	Disordered
D-F127	DMF	-			100		15.7	Lamella		
D-PAA1/F127	DMF	PMDA-ODA		50	50		13.1	BCC		
D-PAA1salt/F127	DMF	PMDA-ODA		36	50	14	13.7	BCC	14.2	Disordered
D-PAA1salt/F127-UV	DMF	PMDA-ODA	✓	36	50	14	14.6	Lamella	14.9	Disordered
D-PAA2/F127	DMF	ODPA-BAPB		50	50		12.8	BCC		
D-PAA2salt/F127	DMF	ODPA-BAPB		40	50	10	14.8	BCC	15.1	Disordered
D-PAA2salt/F127-UV	DMF	ODPA-BAPB	✓	40	50	10	15.2	Disordered	16.4	Disordered
D-PAA3/F127	DMF	ODPA-DABA		50	50		14.0	BCC		
D-PAA3salt/F127	DMF	ODPA-DABA		33	50	17	15.9	Unknown	16.1	Disordered
D-PAA3salt/F127-UV	DMF	ODPA-DABA	✓	33	50	17	15.8	Lamella	16.6	Disordered

^a Including 0.25 wt% of TPO relative to PAA.

^b 0.5 equivalent DMAEMA against carboxyl group of PAA.

^c Domain spacing (*d*₀) and morphologies were estimated by SAXS.

^d The film could not be obtained.

4-3 結果と考察

4-3-1 PAA-DMAEMA 塩溶液の NMR 測定

PAA-DMAEMA 塩の形成に関する知見を得るため、PAA のカルボキシ基に対して 0.5 等量の DMAEMA を加えた PAA-DMAEMA 塩の DMF 溶液を作製し ^1H NMR 測定を行った。

DMAEMA, および PAA1, PAA2, PAA3 とそれぞれの PAA-DMAEMA 塩の NMR プロファイルを図 4-6, 図 4-7, 図 4-8 に示す。いずれの PAA-DMAEMA 塩の NMR プロファイルにおいても、DMAEMA の窒素原子近傍のプロトン(d, e, f)が低磁場側へシフト(d', e', f')したことが観測された。このことから、DMAEMA の塩基と PAA の酸の間に静電相互作用が働き、DMAEMA の窒素原子がプロトン化されて PAA-DMAEMA 塩が形成されていることが示唆

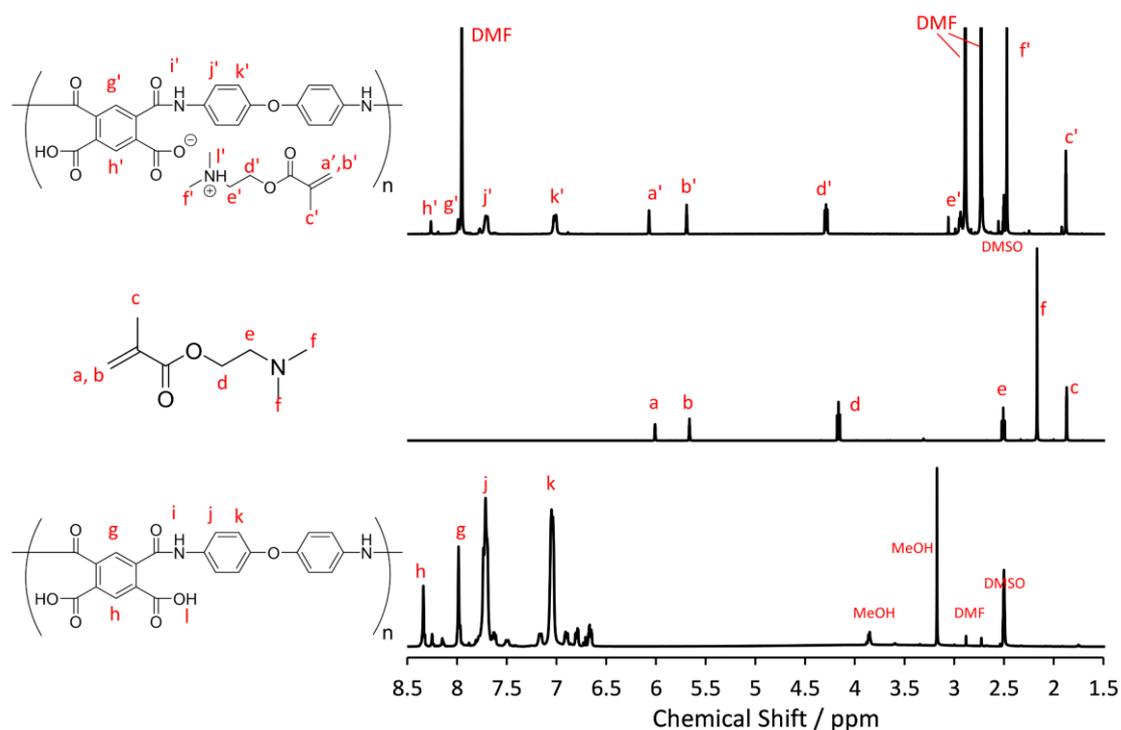


Figure 4-6. ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) of [top] PAA(PMDA-ODA)-DMAEMA salt in DMF, [middle] DMAEMA, and [bottom] PAA(PMDA-ODA).

された。

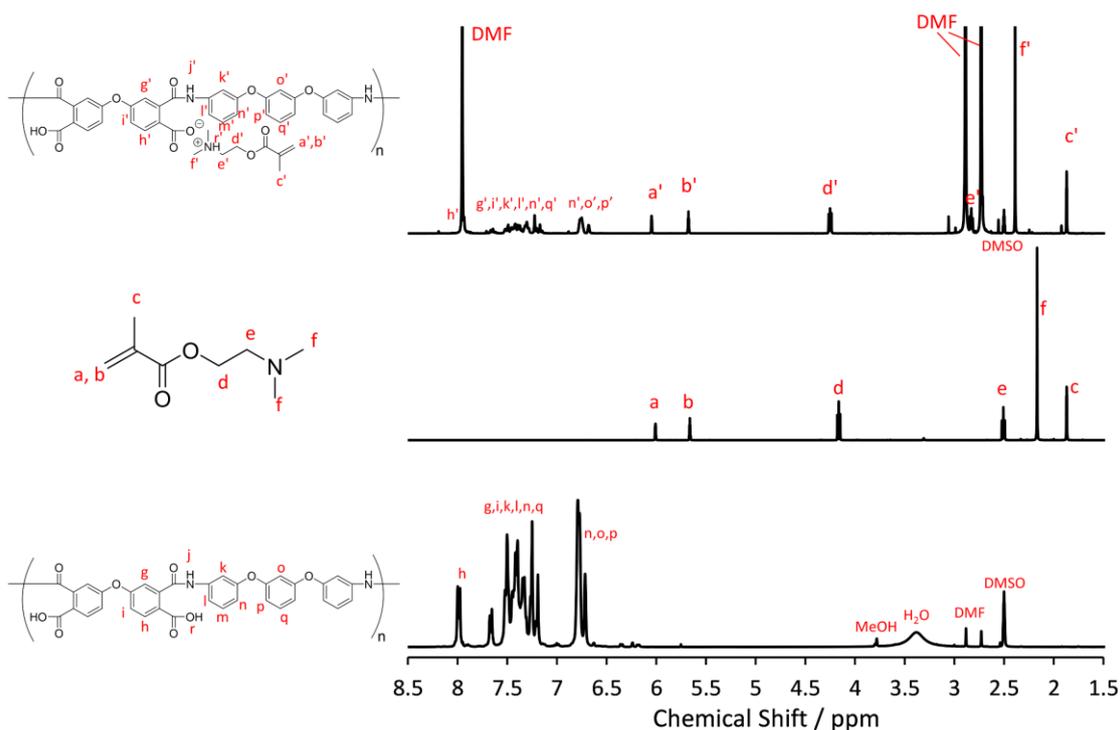


Figure 4-7. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) of [top] PAA(ODPA-BAPB) DMAEMA salt in DMF, [middle] DMAEMA, and [bottom] PAA(ODPA-BAPB).

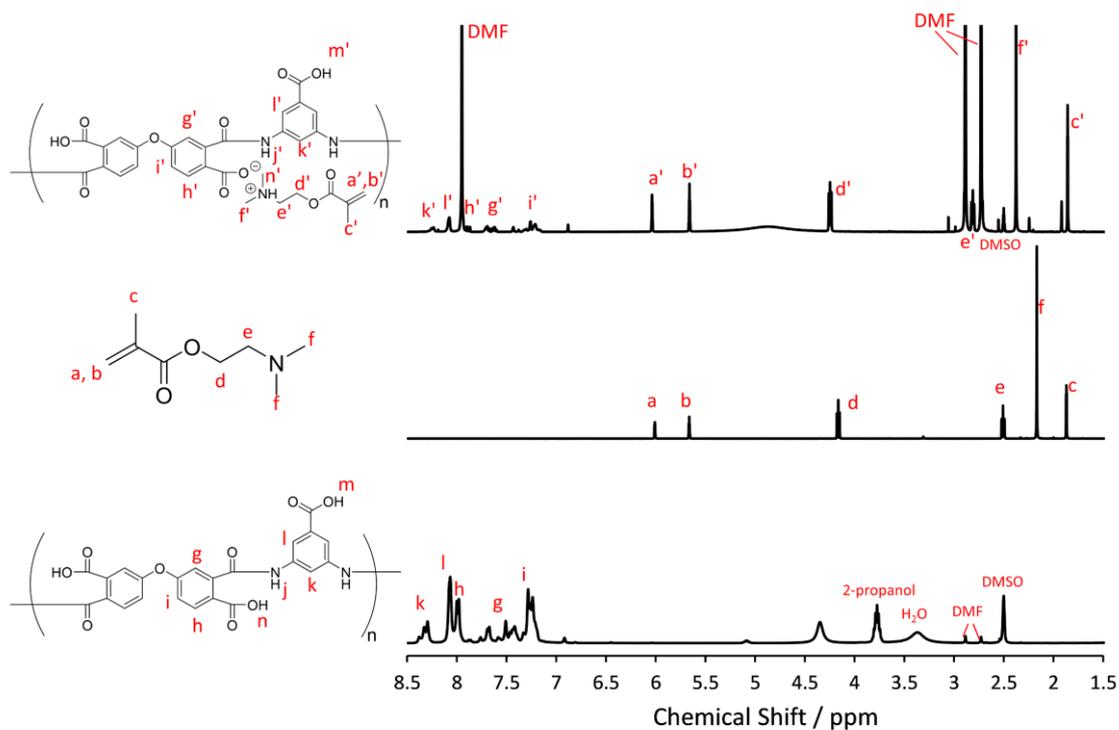


Figure 4-8. ¹H NMR of (400 MHz, DMSO-*d*₆) [top] PAA(ODPA-DABA) DMAEMA salt in DMF, [middle] DMAEMA, and [bottom] PAA(ODPA-DABA).

4-3-2 PAA-DMAEMA 塩溶液の粘弾性測定

PAA-DMAEMA 塩の形成とその光重合性に関する知見を得るために、PAA-DMAEMA 塩溶液の粘弾性測定を行った。初めに、25 wt%の PAA/NMP 溶液を調整した。この溶液に DMAEMA を、PAA のカルボキシ基に対してそれぞれ 0.25, 0.50, 1.00 等量加えた NMP 溶液を調整した。光重合開始剤 TPO は、PAA の重量に対し 2.5 %加えた。PAA/DMF 溶液についても同様に調製した。

各 PAA-DMAEMA 塩の NMP 溶液および DMF 溶液の粘弾性測定の結果を Figure 4-9 に示す。DMAEMA を添加した溶液はいずれも測定開始から 30 秒後の紫外線照射の開始に伴い、直ちに貯蔵弾性率が増加して 20 秒から 40 秒後にはほぼ一定の値を示した。また、それらの溶液はすべて測定後にゲル化していた。このことから、PAA と DMAEMA は塩を形成している状態で、紫外線の照射により DMAEMA のメタクリル基の重合が進行し、架橋が起こったことが示唆された。DMAEMA の添等量の増加に伴い、紫外線照射から架橋までの時間は短くなり、プラトー領域の貯蔵弾性率は増加した。このことから、カルボキシル基に対して 1.0 等量まで定量的に DMAEMA が導入可能であることが示唆された。

以上の結果から、今回用いた 3 種類の PAA において、DMAEMA の添加により、PAA-DMAEMA 塩が形成され、紫外線照射による架橋反応が進行することが示された。

4-3-3 PAA-DMAEMA 塩/F127 溶液の粘弾性測定

鋳型ブロック共重合体 F127 の存在下においても PAA-DMAEMA 塩が形成され、光重合が進行するかを調べるため、PAA-DMAEMA 塩/F127 溶液の粘弾性測定を行った。各 PAA-DMAEMA 塩/F127 溶液の粘弾性測定の結果を Figure 4-10 に示す。いずれの溶液の粘弾性測定の結果においても、紫外線照射により貯蔵弾性率の増加が見られた。このことから、F127 存在下においても PAA-DMAEMA 塩が形成された上で DMAEMA の光重合が進行し、有機鋳型法にお

ける架橋に用いることができることが示唆された。

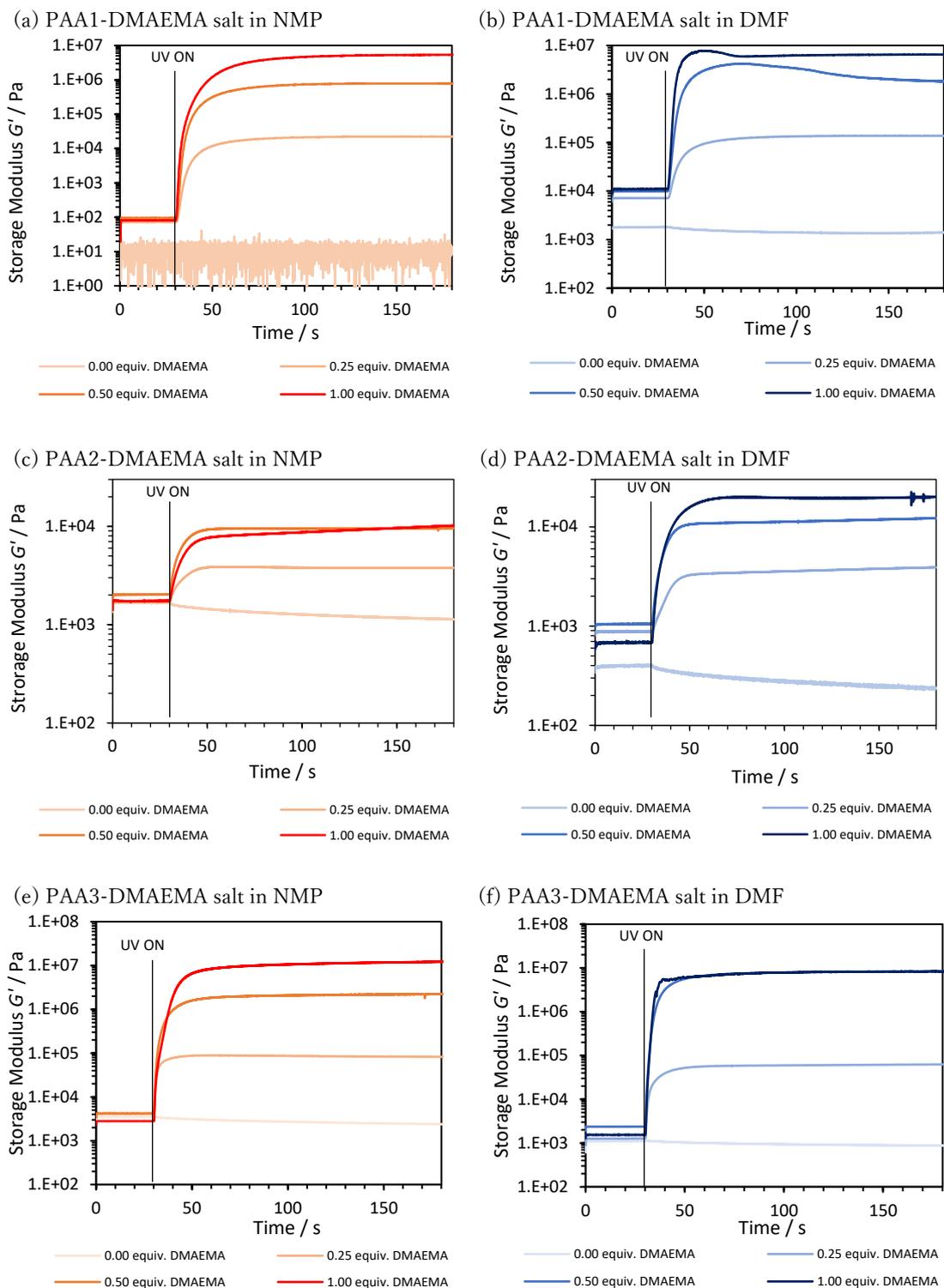


Figure 4-9. Data from photorheology: Storage modulus (G' , Pa) vs time (s) during photopolymerization of PAA-DMAEMA salts. UV irradiation starts at 30 s.

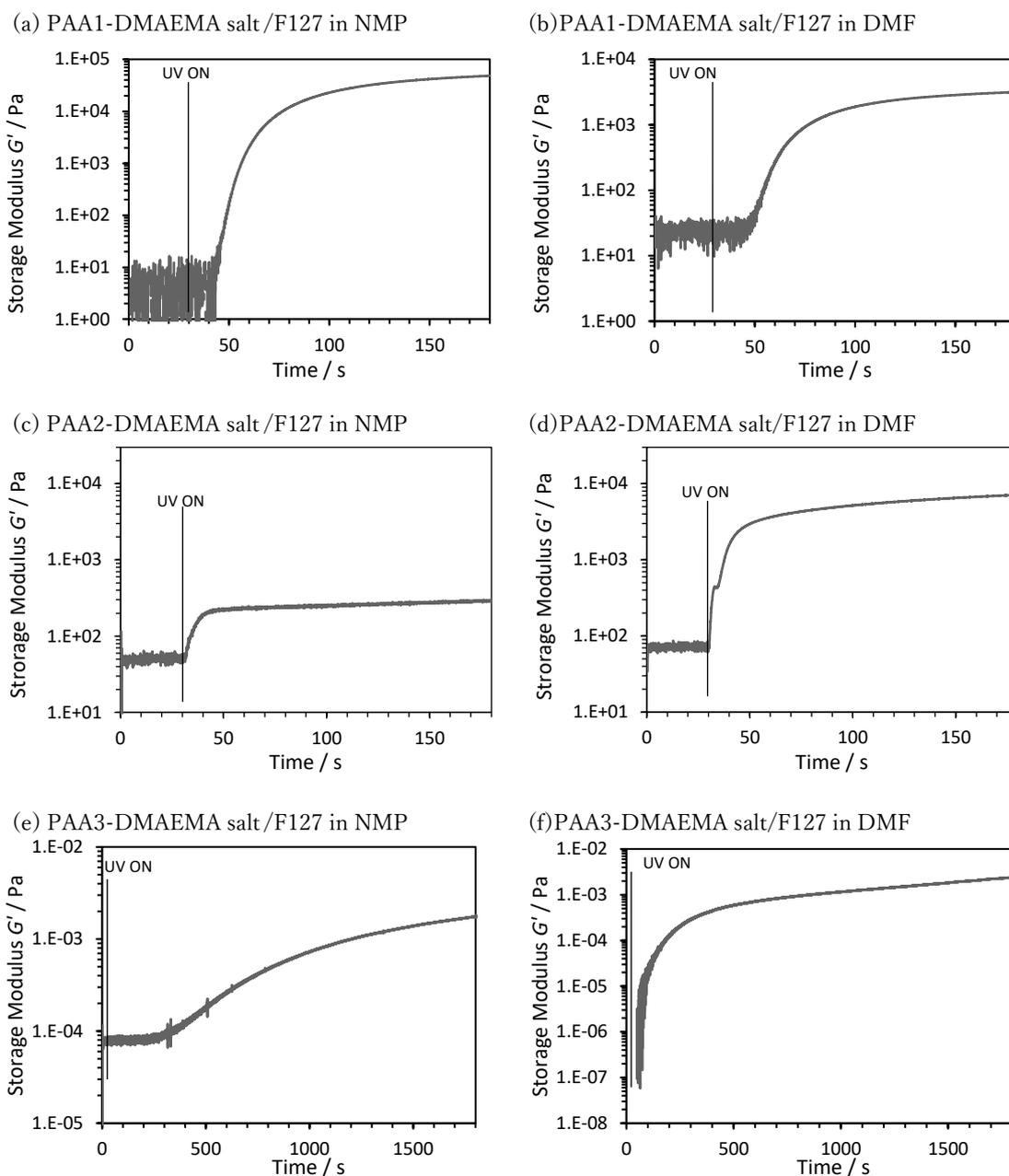


Figure 4-10. Data from photorheology: Storage modulus (G' , Pa) vs time (s) during photopolymerization of PAA DMAEMA salts/F127. UV irradiation starts at 30 s. 0.50 equivalent DMAEMA.

4-3-4 PAA-DMAEMA 塩/F127 複合膜の相分離構造

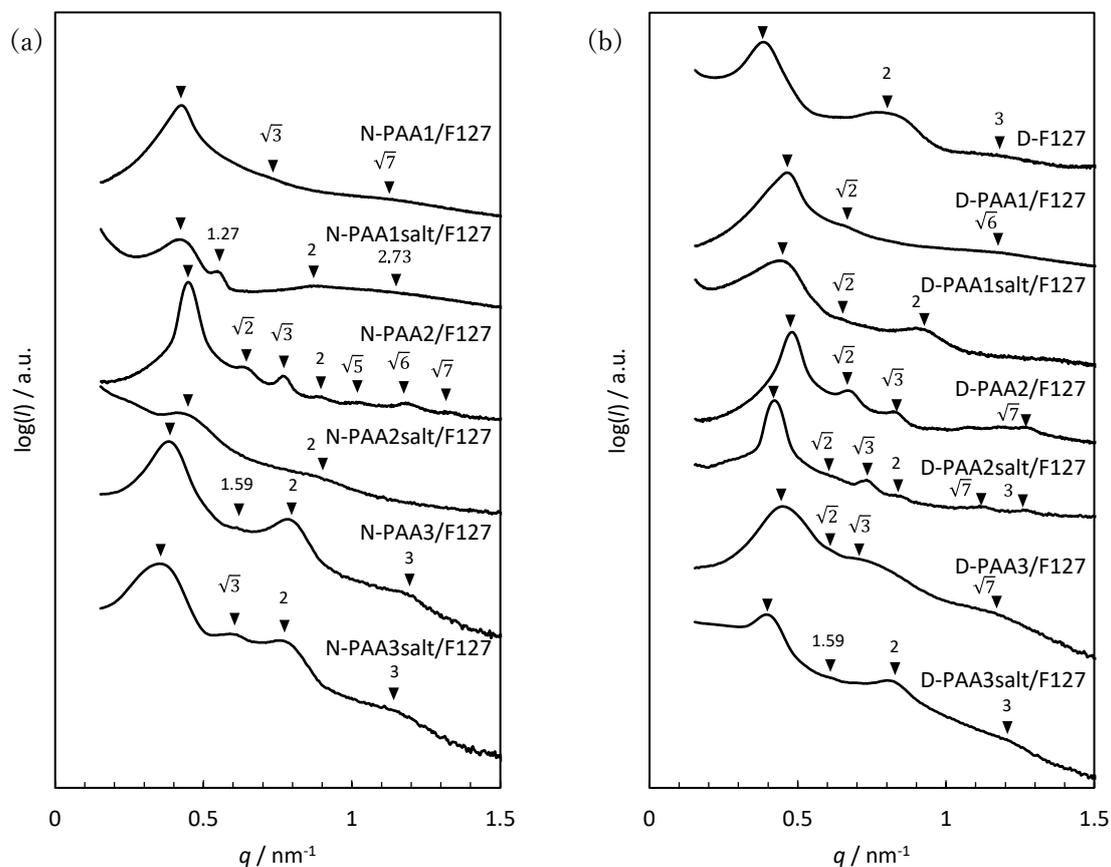


Figure 4-11. SAXS profiles of PAA/F127 composite films and PAA salt/F127 composite films prepared from the solutions (a) in NMP and (b) in DMF

DMAEMA 塩の形成が複合膜のマイクロ相分離構造に与える影響を調べるために、Table 4-1 に示す組成の通り PAA/F127 複合膜および PAA-DMAEMA 塩/F127 複合膜を作製し、SAXS 測定を行った(Figure 4-11)。DMAEMA の添加量は、PAA のカルボキシ基に対して 0.5 等量となるように加えた。光重合開始剤 TPO は、PAA の重量に対し 2.5 %加えた。

いずれの PAA-DMAEMA 塩/F127 複合膜においても周期長 12.6 nm から 16.8 nm ミクロ相分離構造が形成されていることが明らかになった。DMAEMA の添加により、一部の複合膜では、マクロ相分離が起こっていることが肉眼で確認された。これは、PAA-DMAEMA 塩の形成によって、鑄型ブロック共重合体 PEO との相溶性が低下したことが考えられる。

4-3-5 UV 架橋の有無によるポラスポリイミド膜の細孔構造の比較

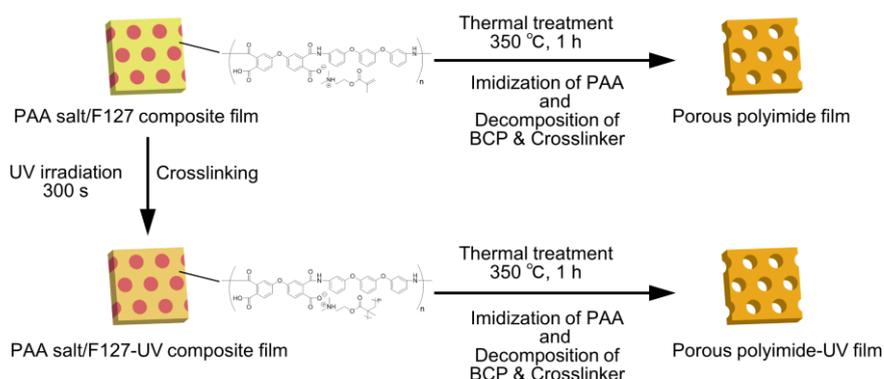


Figure 4-12. Schematic illustration for the fabrication of porous polyimide films based on the PAA salt/F127 composite films.

PAA-DMAEMA 塩の光架橋が熱処理に対するマイクロ相分離構造の安定性に及ぼす影響を調べるために、PAA-DMAEMA 塩/F127 複合膜に対して UV 照射を行ったサンプルに熱処理を施して、PAA のイミド化、HEMA の熱分解、F127 の熱分解を連続的に行うことで、ポラスポリイミドを作製し、SAXS 測定および SEM 観察を行った。紫外線照射による架橋の影響を調べるため、紫外線照射を行わなかった PAA-DMAEMA 塩/F127 複合膜についても同様に熱処理を施し、ポラスポリイミドを作製し、SAXS 測定および SEM 観察を行うことで架橋を行ったサンプルとの比較を行った。

Figure 4-13 から Figure 4-18 に各 PAA-DMAEMA 塩/F127 複合膜の熱処理前後の SAXS プロファイルおよび熱処理後の SEM 像を示す。いずれの PAA-DMAEMA 塩/F127 複合膜の SAXS プロファイル(Figure 4-13 (a)~Figure 4-18(a))においても、光架橋後の複合膜の SAXS プロファイルでは高次の散乱ピークが観測されたことから、周期的なマイクロ相分離構造が形成されていることが示唆された。紫外線照射後に熱処理を施したサンプルの SAXS プロファイルでは、高次の散乱ピークが減衰あるいは消失しているものの一次ピークが観測されたことから、マイクロ相分離構造が保持されていることが示唆された。興味深いことに、紫外線照射を行わずに、熱処理を施したサンプルの SAXS プロファイルに

においても、同様に一次ピークが観測されたことから、マイクロ相分離構造が保持されていることが示唆された。

いずれのポーラスポリイミド膜の SEM 像 (Figure 4-13(b~e)~Figure 4-18(b~e)) からも、SAXS 測定により得られた周期長に対応する 14.2 nm~17.8 nm 程度の周期的な細孔構造を観察することはできなかった。しかし、興味深いことに、紫外線照射を行った PAA2-salt/F127 に基づくポーラスポリイミド膜の SEM 像 (Figure 4-16(d,e)) において、直径 100 nm 程度の細孔径分布が狭い細孔構造が形成されている様子が観察された。一方で、紫外線照射を行わなかった PAA2-salt/F127 に基づくポーラスポリイミド膜の SEM 像 (Figure 4-16(b,c)) においては、直径 500 nm 以上の細孔径分布が広い細孔構造が形成されている様子が見受けられた。このことから、PAA2-salt/F127 複合膜においては、DMAEMA 塩による光架橋が有効に働き、熱処理前に形成されていた周期的なマイクロ相分離構造に由来する、細孔径分布の狭い細孔構造が得られた可能性が示唆された。

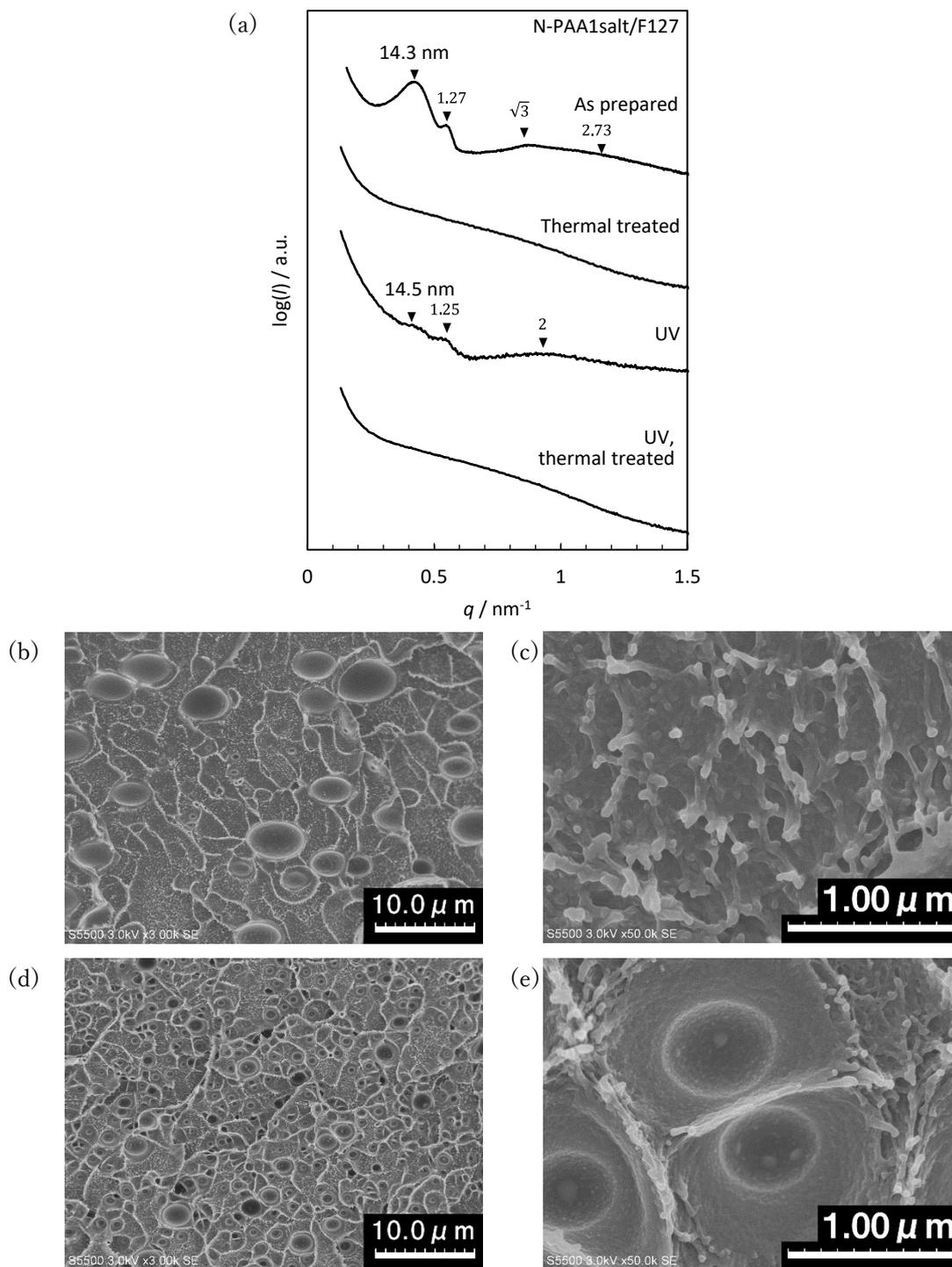


Figure 4-13. Characterization of porous polyimide film based on N-PAA1salt/F127 (a) SAXS profiles (b,c) SEM image of N-PAA1salt/F127 after thermal treatment (d,e) SEM image of N-PAA1salt/F127-UV after thermal treatment.

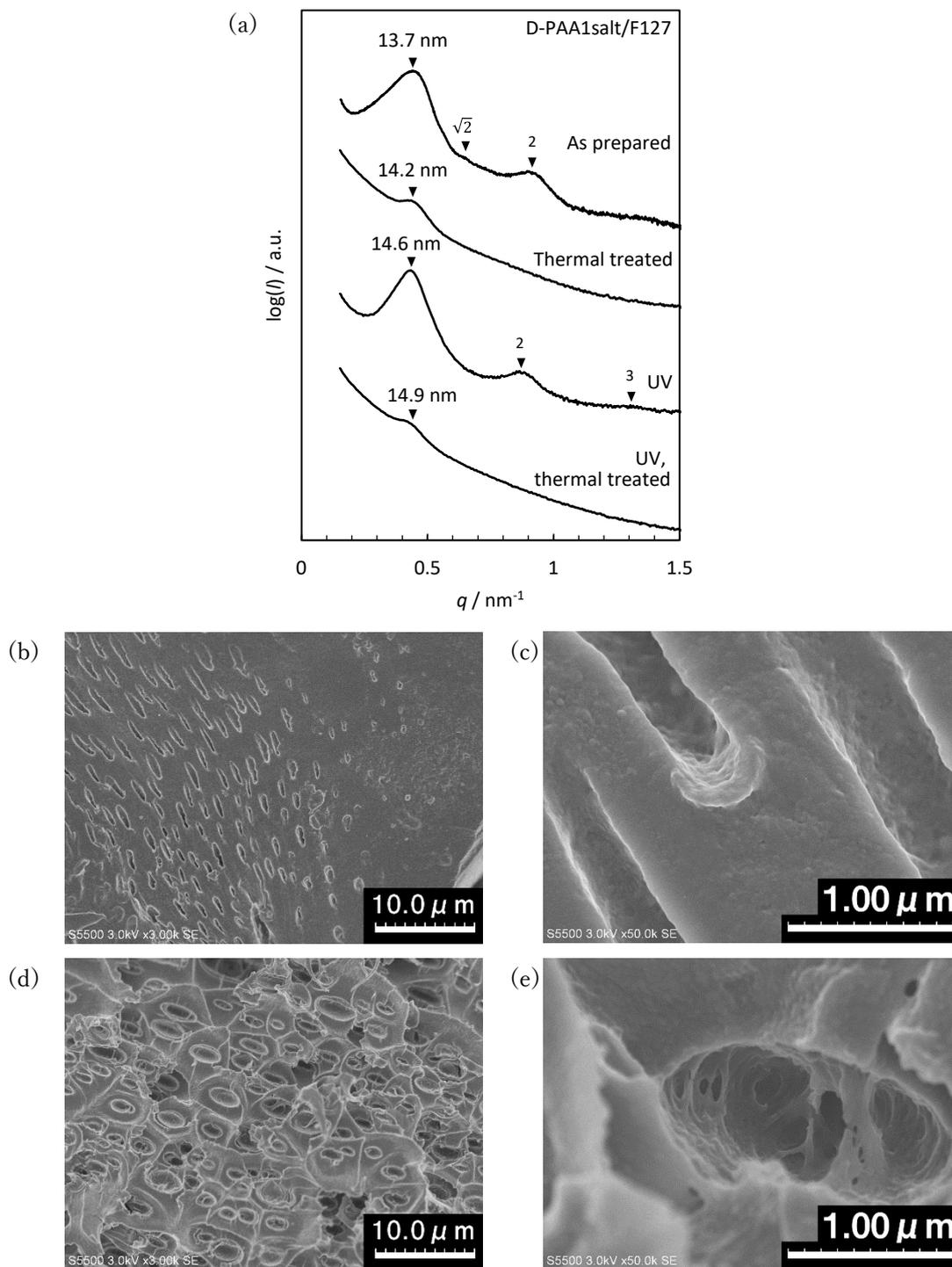


Figure 4-14. Characterization of porous polyimide film based on D-PAA1salt/F127 (a) SAXS profiles (b,c) SEM image of D-PAA1salt/F127 after thermal treatment (d,e) SEM image of D-PAA1salt/F127-UV after thermal treatment.

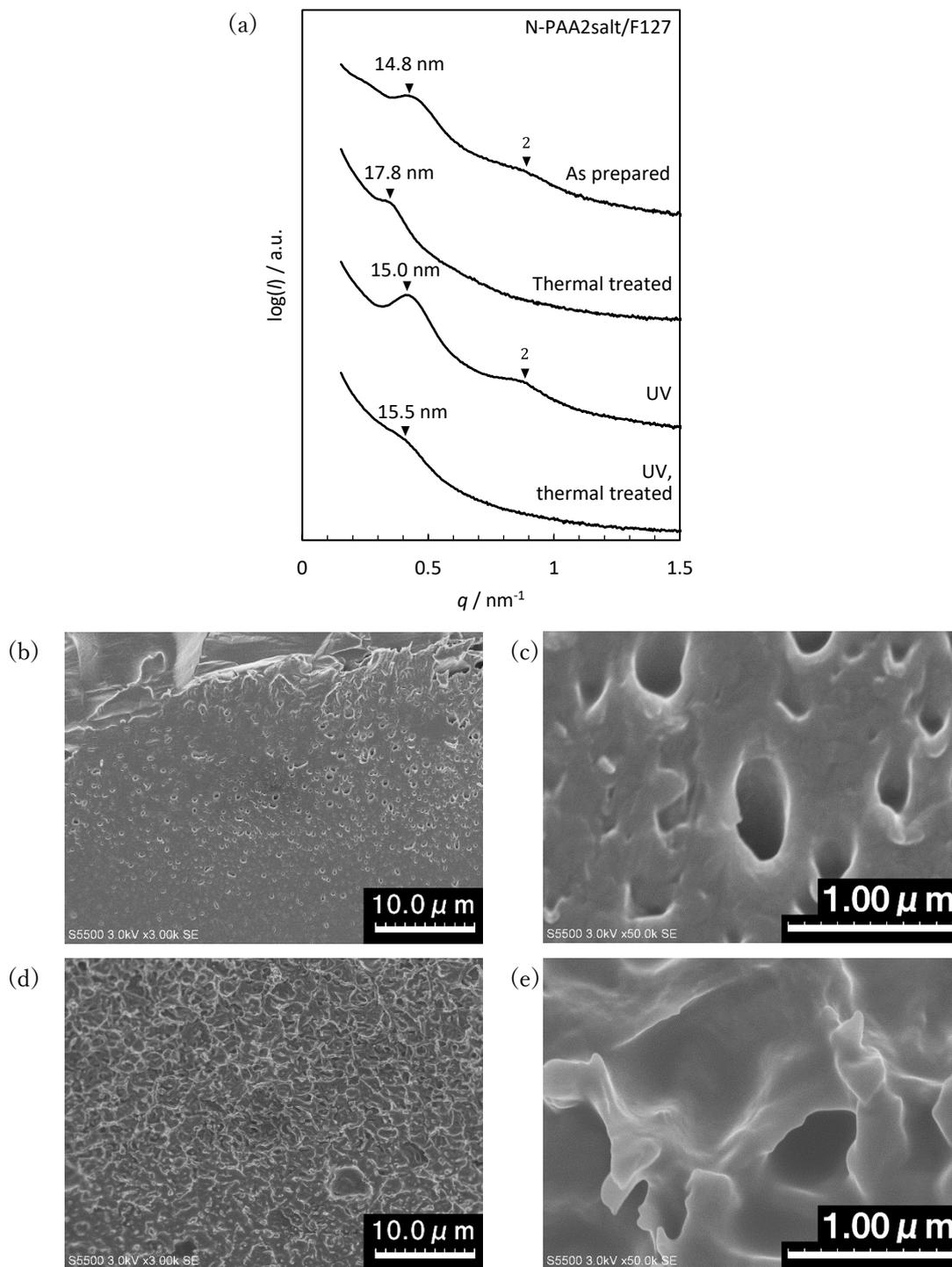


Figure 4-15. Characterization of porous polyimide film based on N-PAA2salt/F127 (a) SAXS profiles (b,c) SEM image of N-PAA2salt/F127 after thermal treatment (d,e) SEM image of N-PAA2salt/F127-UV after thermal treatment.

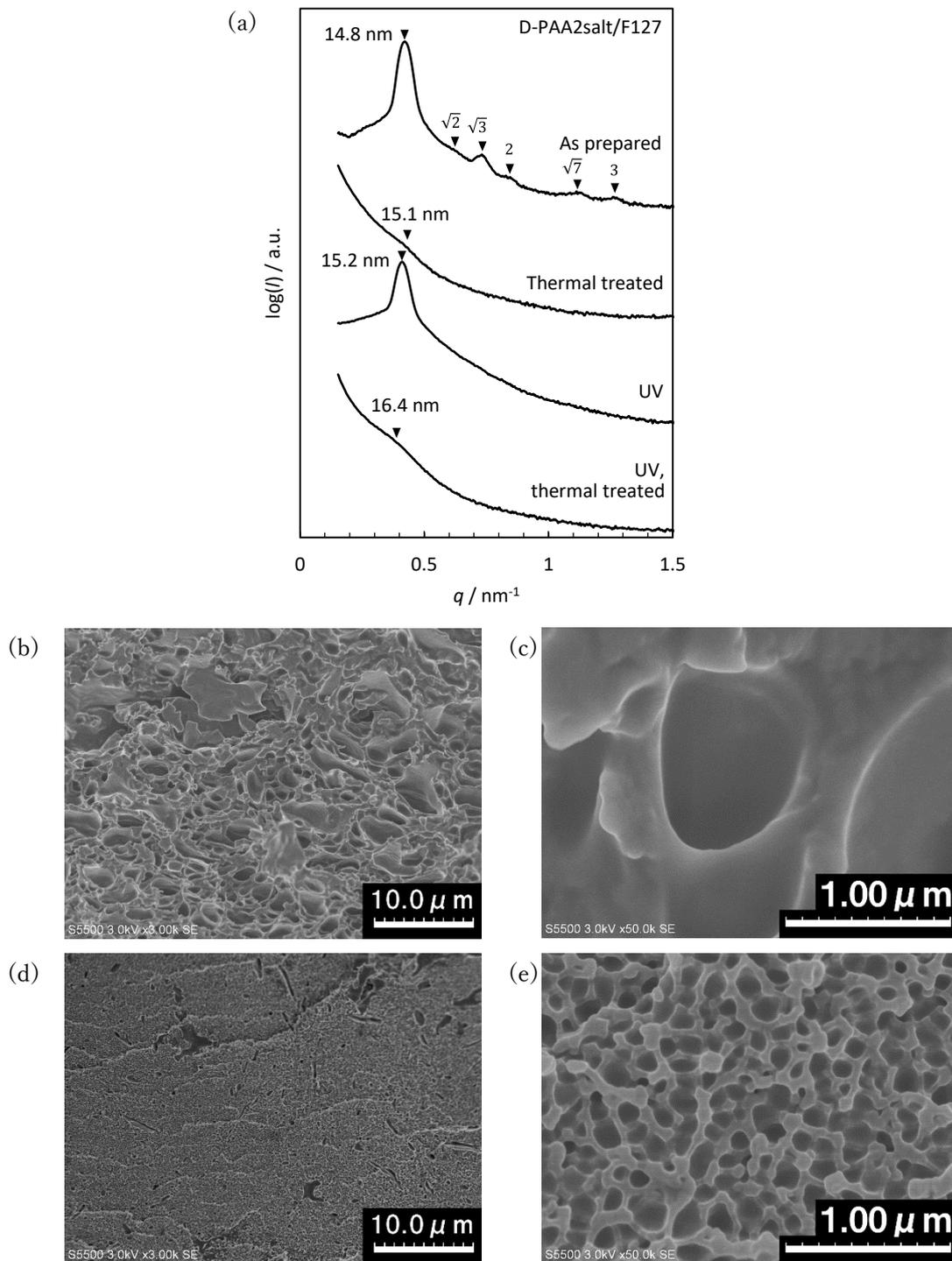


Figure 4-16. Characterization of porous polyimide film based on D-PAA2salt/F127 (a) SAXS profiles (b,c) SEM image of D-PAA2salt/F127 after thermal treatment (d,e) SEM image of D-PAA2salt/F127-UV after thermal treatment.

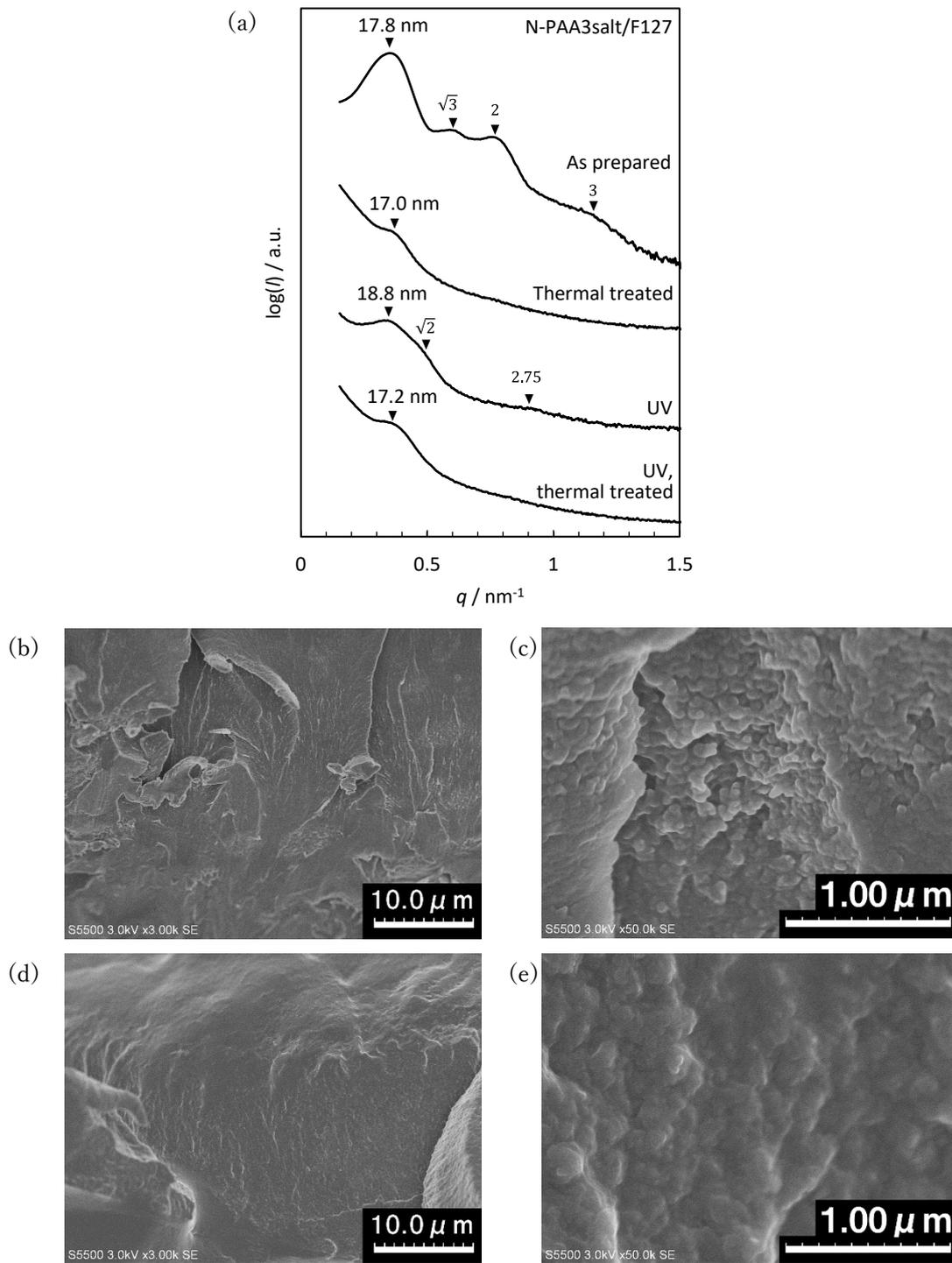


Figure 4-17. Characterization of porous polyimide film based on N-PAA3salt/F127 (a) SAXS profiles (b,c) SEM image of N-PAA3salt/F127 after thermal treatment (d,e) SEM image of N-PAA3salt/F127-UV after thermal treatment.

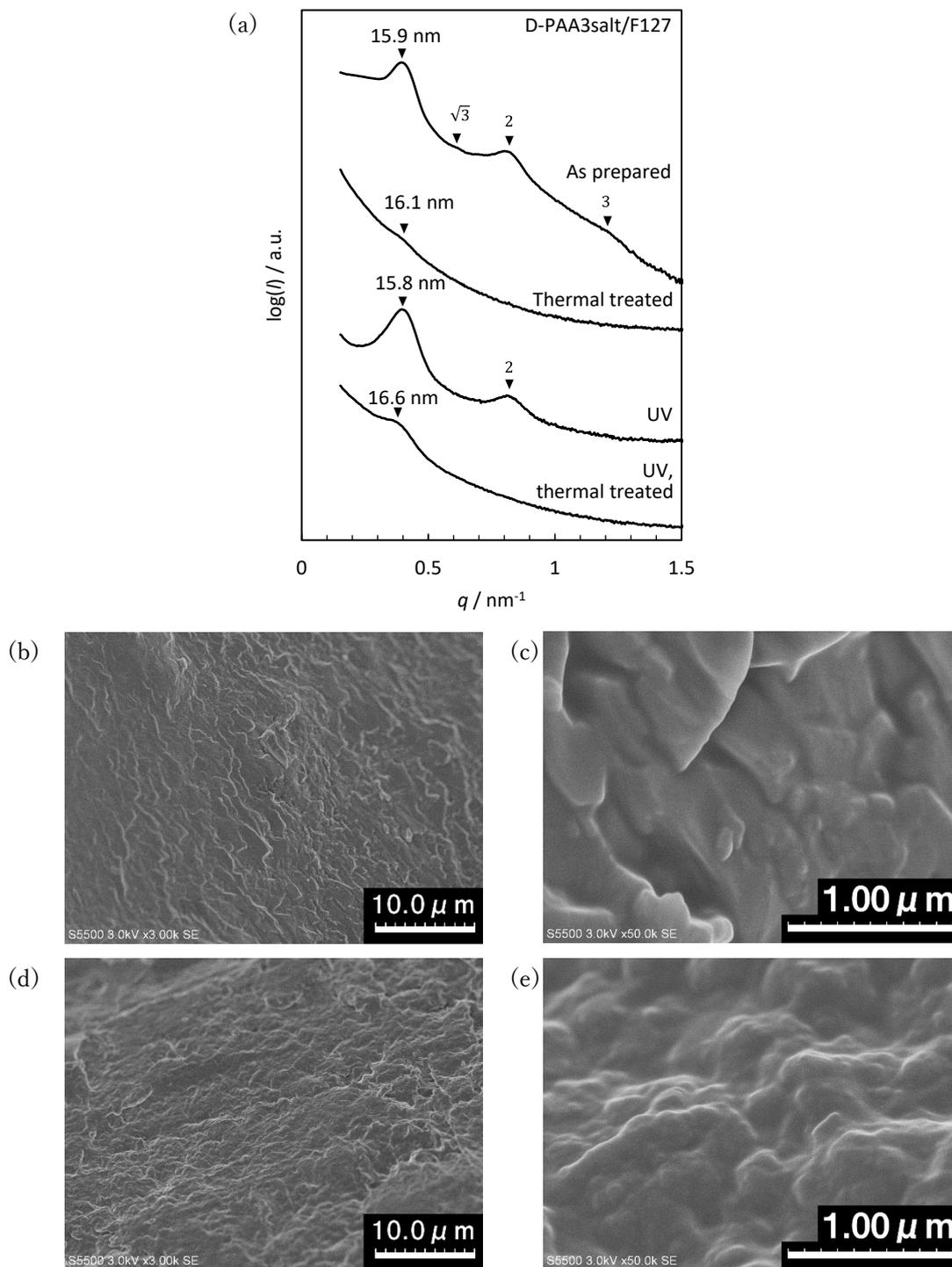


Figure 4-18. Characterization of porous polyimide film based on D-PAA3salt/F127 (a) SAXS profiles (b,c) SEM image of D-PAA1salt/F127 after thermal treatment (d,e) SEM image of D-PAA3salt/F127-UV after thermal treatment.

4-4 結論

第4章「犠牲的光架橋部位を有するポリアミド酸-アミン塩に基づくメソポーラスポリイミド膜の作製」では、第3章の架橋手法を改善し、メタクリル酸 2-(ジメチルアミノ)エチル (DMAEMA) をアミン塩としてポリアミド酸に導入した PAA-DMAEMA 塩を調製し、有機鋳型法を用いることでメソポーラスポリイミドの作製を行った。NMR 測定と粘弾性測定の結果から、鋳型ブロック共重合体 F127 の存在下においても、DMAEMA は PAA と塩を形成した上で紫外線による重合反応が進行し、有機鋳型法における PAA の架橋手法として用いることができることが示された。PAA-DMAEMA 塩/F127 複合膜は周期長 15 nm 程度のマイクロ相分離構造を形成していることが明らかとなった。PAA-DMAEMA 塩/F127 複合膜に対して紫外線を照射して架橋を行った後、熱処理を施してメソポーラスポリイミド膜を作製した。紫外線照射を行った PAA2-salt/F127 に基づくポーラスポリイミド膜において直径 100 nm 程度の細孔構造が形成されている様子が観察された。DMAEMA 塩による光架橋が有効に働き、熱処理前に形成されていた周期的なマイクロ相分離構造に由来する細孔構造が得られた可能性が示唆された。

4-5 References

- (1) Kreuz, J. A.; Endrey, A. L.; Gay, F. P.; Sroog, C. E. Studies of Thermal Cyclizations of Polyamic Acids and Tertiary Amine Salts. *J. Polym. Sci. Part A-1 Polym. Chem.* **1966**, *4* (10), 2607–2616. <https://doi.org/10.1002/pol.1966.150041023>.
- (2) Facinelli, J. V.; Gardner, S. L.; Dong, L.; Sensenich, C. L.; Davis, R. M.; Riffle, J. S. Controlled Molecular Weight Polyimides from Poly(Amic Acid) Salt Precursors. *Macromolecules* **1996**, *29* (23), 7342–7350. <https://doi.org/10.1021/ma960885s>.
- (3) Echigo, Y.; Miki, N.; Tomioka, I. Preparation of Poly (Bis(Trialkylammonium) 4,4' -Oxydiphenylenepyromellitamate) Films: A Useful Polyimide Precursor Film. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1997**, *35* (12), 2493–2499. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(19970915\)35:12<2493::AID-POLA20>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(19970915)35:12<2493::AID-POLA20>3.0.CO;2-1).
- (4) Hirano, K.; Sato, M.; Fukuda, H.; Kakimoto, M. aki; Imai, Y. Well-Ordered Langmuir-Blodgett Films from Polyamic Acid Tert-Amine Salts Bearing Multichains. *Langmuir* **1992**, *8* (12), 3040–3042. <https://doi.org/10.1021/la00048a032>.
- (5) Yoda, N.; Hlramoto, H. New Photosensitive High Temperature Polymers for Electronic Applications. *J. Macromol. Sci. Part A - Chem.* **1984**, *21* (13–14), 1641–1663. <https://doi.org/10.1080/00222338408082082>.
- (6) Ree, M.; Nunes, T. L.; Chen, K.-J. R. Structure and Properties of a Photosensitive Polyimide: Effect of Photosensitive Group. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1995**, *33* (3), 453–465. <https://doi.org/10.1002/polb.1995.090330314>.
- (7) Herzberger, J.; Meenakshisundaram, V.; Williams, C. B.; Long, T. E. 3D Printing All-Aromatic Polyimides Using Stereolithographic 3D Printing of Polyamic Acid Salts. *ACS Macro Lett.* **2018**, *7* (4), 493–497. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.8b00126>.

第5章 反応性イオンエッチングを用いたメソポーラスポリイミド膜の作製

5-1 緒言

第2章から第4章までは、有機鋳型法により作製されるメソポーラスポリイミド膜の細孔の秩序性と機械的強度を両立させるための一つのアプローチとして、ポリイミド含有率の低下を伴わない新たな架橋手法について検討を行った。本章および第6章では、メソポーラスポリイミド膜の細孔の秩序性と機械的強度を両立させるためのもう一つのアプローチとして、従来手法である熱分解よりも穏やかな多孔化手法を確立することを目的とした。本章では、有機鋳型法において反応性イオンエッチングを鋳型ブロック共重合体の分解に利用することで、従来法よりも穏やかな条件下においてポーラスポリイミド膜を作製することを目的とした。

反応性イオンエッチングは、ドライエッチングに分類される微細加工技術の一つであり、主に半導体加工に用いられている^{1,2}。原理は次のとおりである。まず、試料室内でエッチングガスに電磁波を照射することでガスをプラズマ化し、同時に試料が置かれた陰極に対して高周波電圧を印加する。プラズマ化したガスと試料に対して自己バイアス電位が生じ、プラズマ中のイオン種やラジカル種が試料に向けて加速され、衝突する。この時、イオンによるスパッタリングと、

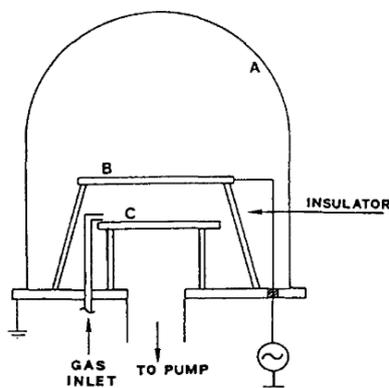


Figure 5-1. Schematic diagram of a reactive ion etching reactor: (A) vacuum chamber; (B) RF electrode; (C) grounded electrode.²

エッチングガスによる化学反応が同時に進行し、高い精度での微細加工を行なうことが可能となる。反応性イオンエッチングは試料のエッチング耐性の差を利用することで、細孔構造を形成することが可能であり、この多孔化プロセスには加熱を必要としない。そのため、従来の高温下での熱分解による多孔化のように細孔構造の秩序性の低下が生じないことが期待される。

本章におけるメソポーラスポリイミド膜作製の概念図を Figure 5- に示す。本章の手法でポリイミド膜に対してナノ構造を形成するためには、二つの重要な点がある。一つ目は、PAA が鋳型ブロック共重合体の親水性成分と相溶した上でマイクロ相分離構造を形成することが必要である。もし PAA が鋳型ブロック共重合体と相溶せずマクロ相分離した場合、鋳型ブロック共重合体のみがマイクロ相分離構造を形成してしまい、ポリイミドに対し微細構造を形成することが不可能となる。二つ目は、マイクロ相分離構造の親水性ドメインと疎水性ドメインの間で反応性イオンエッチング耐性の差が必要である。もし両ドメインのエッチング耐性が同程度の場合、膜全面が均等に削れてしまうため、ポリイミドに対してマイクロ相分離構造由来のポーラス構造を形成することが不可能となる。

本章ではまず、ホモポリマーのエッチング速度試験を行い、適切な鋳型ブロック共重合体の検討を行う。次に、PAA と鋳型ブロック共重合体の複合膜を作製し、その相分離構造を小角 X 線散乱(SAXS)測定および透過型顕微鏡観察(TEM)により評価する。最後に PAA 複合膜のイミド化条件およびエッチング条件の最

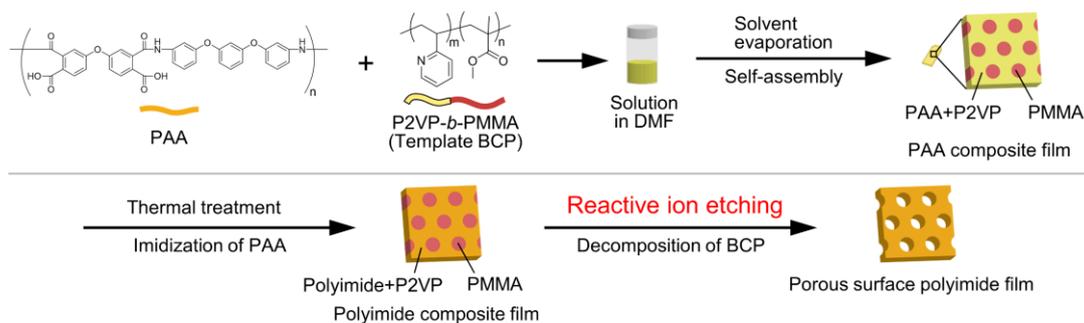


Figure 5-2. Schematic illustration for fabrication of porous polyimide composite film using reactive ion etching.

適化を行い、表面にメソポーラス構造を有するポリイミド複合膜の作製を行う。

5-2 実験

5-2-1 試薬

(1) 4,4'-Oxydiphthalic anhydride (4,4'-オキシジフタル酸無水物, ODPA)

東京化成工業(株)より購入したものを 270°C で昇華精製したものを使用した。

(2) 1,3-Bis(3-aminophenoxy)benzene (1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン, BAPB)

東京化成工業(株)より購入したものを水/エタノール=1/1 の混合溶媒で再結晶したものを使用した。

(3) Sodium hydroxide (NaOH)

和光純薬より購入したものをそのまま使用した。

(4) Magnesium sulfide (MgSO₄)

ナカライテスクより購入したものをそのまま使用した。

(5) Di-*n*-butylmagnesium (MgBu₂)

Aldrich より購入したものをそのまま使用した。

(6) Trioctylaluminium solution 25 wt% in hexane (AlOct₃)

Aldrich より購入したものをそのまま使用した。

(7) Calcium hydride (CaH₂)

ナカライテスクより購入したものをそのまま使用した。

(8) Styrene (stabilized with TBC)

東京化成工業(株)より購入したものを 0.1 M NaOH 水溶液で三度洗浄した後、MgSO₄により脱水し、CaH₂を加え終夜攪拌し減圧蒸留した。さらに Ar 雰囲気化で MgBu₂を加えた後に、液体窒素を用いて凍結脱気し、trap-to-trap 蒸留法により蒸留したものを使用した。

(9) 2-Vinylpyridine (stabilized with TBC)

東京化成工業(株)より購入したものを CaH_2 により脱水し減圧蒸留した。続いて、再度 CaH_2 により脱水し、trap-to-trap 蒸留法により蒸留したものを使用した。

(10) Methyl methacrylate (stabilized with 6-tert-Butyl-2,4-xyleneol)

東京化成工業(株)より購入したものを 0.1 M NaOH 水溶液で三度洗浄した後、 MgSO_4 により脱水し、 CaH_2 を加え終夜攪拌し減圧蒸留した。さらに Ar 雰囲気化で AlOct_3 を加えた後に、液体窒素を用いて凍結脱気し、trap-to-trap 蒸留法により蒸留したものを使用した。

(11) *sec*-butyl lithium, in Hexane/Cyclohexane 1.03 mol/L (*sec*-BuLi)

関東化学より購入したものをそのまま使用した。

(12) Methanol (メタノール, MeOH)

関東化学(株)より購入したものをそのまま使用した。

(13) Tetrahydrofuran (テトラヒドロフラン, THF)

関東化学より購入した安定剤不含有の脱水 THF を Ar 置換下で使用した。

(14) N,N-dimethyl formamide (N,N-ジメチルホルムアミド, DMF)

和光純薬工業(株)より購入したものを減圧蒸留したものを使用した。

(15) *n*-Hexane

関東化学より購入したものをそのまま使用した。

(16) Sulfuric acid(濃硫酸)

ナカライテスクより購入したものをそのまま使用した。

(17) Hydrogen peroxide (35% in Water)(過酸化水素(35% 水溶液))

東京化成工業(株)より購入したものをそのまま使用した。

(18) Polystyrene (PS)

本研究室でリビングアニオン重合により合成したものをを用いた。(TK0-001)

数平均分子量(M_n):20,700 g/mol, 分子量分布(M_w / M_n):1.27

(19) Poly(methyl methacrylate) (PMMA)

本研究室でリビングアニオン重合により合成したものをを用いた。(TK0-003)

数平均分子量(M_n):65,700 g/mol, 分子量分布(M_w / M_n):1.18

(20) Poly(2-vinyl pyridine) (P2VP)

本研究室でリビングアニオン重合により合成したものをを用いた。(TK1-025)

数平均分子量(M_n):27,300 g/mol, 分子量分布(M_w / M_n):1.23

5-2-2 測定・装置

(1) 核磁気共鳴(NMR)スペクトル(^1H , ^{13}C)測定

日本電子 JNM-AL400 (400 MHz)スペクトルメーターにより測定した。

(2) 赤外吸収(IR)スペクトル測定

日本分光 FT/IR-4100 フーリエ変換赤外分光光度計を用いて, KBr 錠剤法により測定した。

(3) サイズ排除クロマトグラフィ(SEC)

昭和電工(Shodex)GPC-101 により測定した。カラムは Shodex LF 804 2 本を用い, 溶離液には THF を用いた。

(4) 熱重量分析(TGA)

セイコーインスツルメンツ EXSTAR TG/DTA6000 により測定した。測定は N_2 気流下, 昇温および高温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で行った。

(5) 小角 X 線散乱(SAXS) 測定

CCD 検出器を備えた BRUKER AXS NanoSTAR(出力: 50 kV, 100 mA)により測定した。X 線は Göbel Mirror で単色化, 集光した $\text{CuK}\alpha$ 線(波長: 1.5416 Å)を用いた。

(6) 膜厚測定

薄膜の測定はフィルメトリクス FILMETRICS F20 により測定した。

厚膜の測定は新潟精機株式会社製 デジタル外側マイクロメータ MCD130-25 により測定した。

えた。溶液を室温に戻し、*sec*-BuLi を失活させて溶液を無色にしてから再び-78°Cまで冷却した。48.5 μ Lの 1.03M *sec*-BuLi Hexane/Cyclohexane 溶液 (50.0 μ mol)を加え、続けて 1.68 mL の 2-vinylpyridine(15.6 mmol)を加えた。溶液の色は無色から赤色へ変化した。1時間攪拌した後、13.2 μ Lの DPE (74.8 μ mol)を加えた。溶液の色は赤色のまま変化しなかった。15分攪拌した後、2.52 mL の MMA (23.6 mmol)を加えた。溶液の色は赤色から無色へ変化した。1時間攪拌した後、1.00 mL のメタノール(24.7 mmol)を加えて10分間攪拌し、反応を停止させた。溶液をロータリーエバポレーターで約 30 mL 溶媒を留去した。溶液を 500 mL のヘキサンに再沈殿した後、濾過により固体を回収し、500 mL のメタノールによって洗浄した。ロータリーエバポレーターで約 250 mL メタノールを留去し、溶液を 250 mL の水に加えることでコロイド状のポリマーを沈殿させ、濾過により固体を回収した。固体を THF に溶解後、Hexane に再沈殿し、濾過により固体を回収し、真空乾燥することで白色固体を得た。収量(収率):2.20 g (55 %)。数平均分子量(M_n):73,900 g/mol。分子量分布(M_w / M_n): 1.12。P2VP:PMMA = 42:58(mol%)。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, 400\text{MHz}) \delta(\text{ppm}): 8.23(\text{br}, 1\text{H}, \text{C}_6(\text{Ar})), 7.21(\text{br}, 1\text{H}, \text{C}_4(\text{Ar})), 6.80(\text{br}, 1\text{H}, \text{C}_3(\text{Ar})) 6.33(\text{br}, 1\text{H}, \text{C}_3(\text{Ar})), 3.60(\text{s}, 3\text{H}, -\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3), 2.30-1.64(\text{m}, 5\text{H}, -\text{CH}_2\text{-CH-}, -\text{CH}_2-\text{CH-}, -\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)-), 1.25-0.86(\text{m}, 3\text{H}, -\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)-)$

5-2-5 シリコン基板のピラニア処理

約 1 cm 角のシリコン基板をトルエンに浸漬し、超音波洗浄機で 3 分間処理を行った。シャーレにシリコン基板を並べ、濃硫酸 14 mL に対して過酸化水素水を 6 mL 加え、80 度のホットプレートで加熱し 30 分間処理を行った。シャーレからシリコン基板を取り出し、水、エタノール、水の順に洗浄を行い、窒素ガスを吹き付けることで乾燥させた。

5-2-6 反応性イオンエッチング速度試験

ピラニア処理を施したシリコン基板上に、Table 5-1 に示す条件のとおり調製した PS, PMMA, P2VP, PAA のホモポリマー溶液をそれぞれ回転速度 3000 rpm で 30 秒スピんキャストすることにより、膜厚約 100~200 nm の薄膜を得た。また、PAA の薄膜に対し乾燥機で 190 °C で 12 時間減圧下にて加熱することでポリイミド薄膜を得た。各薄膜に対し、酸素流量 40 sccm, 圧力 30 Pa, 高周波出力 20 W で 30, 60, 90, 120, 180 秒間エッチングを行い、膜厚を測定した。

Table 5-1. Polymer solutions for spin coating.

Homopolymer	Solvent	Concentration[wt%]
PS	THF	2.0
PMMA	THF	3.0
P2VP	CHCl ₃	2.0
PMMA	THF	2.0

5-2-7 PAA/P2VP-*b*-PMMA 複合膜の作製

サンプル管に PAA と P2VP-*b*-PMMA を加え、溶媒として DMF を加え攪拌することで均一な溶液を得た。メンブレンフィルターを通し、溶液をシリコーン型に流し込むか、あるいは溶液をシリコーンシートにドロップキャストし、50 °C 常圧のホットプレート上で 24 時間以上静置することで溶媒を揮発し、PAA / P2VP-*b*-PMMA 複合膜を得た。さらに、得られた膜をダイヤフラムポンプ減圧下の 50°C で 24 時間以上乾燥させた。

5-2-8 PAA/P2VP-*b*-PMMA 複合膜の研磨

複合膜に対して 3M 社製のラッピングフィルムシート #2000(粒径 9μm)を用いて手動で 150 回研磨を行った。

5-2-9 PAA のイミド化条件の検討

PAA/P2VP-*b*-PMMA(40/60 wt%)の複合膜中の PAA のイミド化は、熱重量分析装置を用いて行った。窒素ガス 50 mL/min 気流下にて、粉末状態の PAA を Table 5-2 の通りプログラム速度 10 °C/min で昇温し、各時間保持を行った。各サンプルのイミド化の進行は IR 測定により確認を行った。

Table 5-2. Conditions of thermal imidization of PAA.

Entry	Start Temp. [°C]	Goal Temp. [°C]	Hold Time [h]
1	30	500	5
2	30	100	24
3	30	150	12
4	30	200	2

5-2-10 複合膜の反応性イオンエッチング

PAA/P2VP-*b*-PMMA(40/60 wt%)の複合膜に対し、酸素流量 40 sccm、圧力 30 Pa、高周波出力 20 W の設定でそれぞれ、0, 60, 90, 120, 180 秒間エッチングを行った。

5-2-11 複合膜のイミド化

PAA/P2VP-*b*-PMMA(40/60 wt%)の複合膜中の PAA のイミド化は、熱重量分析装置を用いて以下の 2 条件で行った。①窒素ガス 50 mL/min 気流下にて室温から 200 °Cまでプログラム速度 10 °C/min で昇温し、200 °Cで 1 時間保持した。②窒素ガス 50 mL/min 気流下にて室温から 150 °Cまでプログラム速度 10 °C/min で昇温し、150 °Cで 4 時間保持した。

5-3 結果と考察

5-3-1 反応性イオンエッチング速度試験

反応性イオンエッチングを鋳型ブロック共重合体の分解方法として用いる場合において、適切なブロック共重合体を選択するために、PAA、ポリイミド、P2VP、PS、PMMA の計 5 種類のホモポリマー薄膜について、反応性イオンエッチングによる膜厚減少速度を比較した。

鋳型ブロック共重合体の親水性成分候補として、先行研究から PAA と相溶することが知られている P2VP を選択した。また、鋳型ブロック共重合体の疎水性成分の候補として、リビングアニオン重合によって P2VP とのジブロック共重合体が合成可能であり、一般的なポリマーである PS および PMMA を選択した。また、鋳型ブロック共重合体とのエッチング速度の比較のため、PAA およびポリイミドのエッチング速度試験を行った。

エッチング速度試験の結果を Figure 5-5 に示した。図中に切片を 0 とする 1 次近似直線の近似式を表示しており、この傾きが 1 秒あたりの膜厚減少量、すなわちエッチング速度を示している。結果から、P2VP、PS、PAA は約 0.2 nm

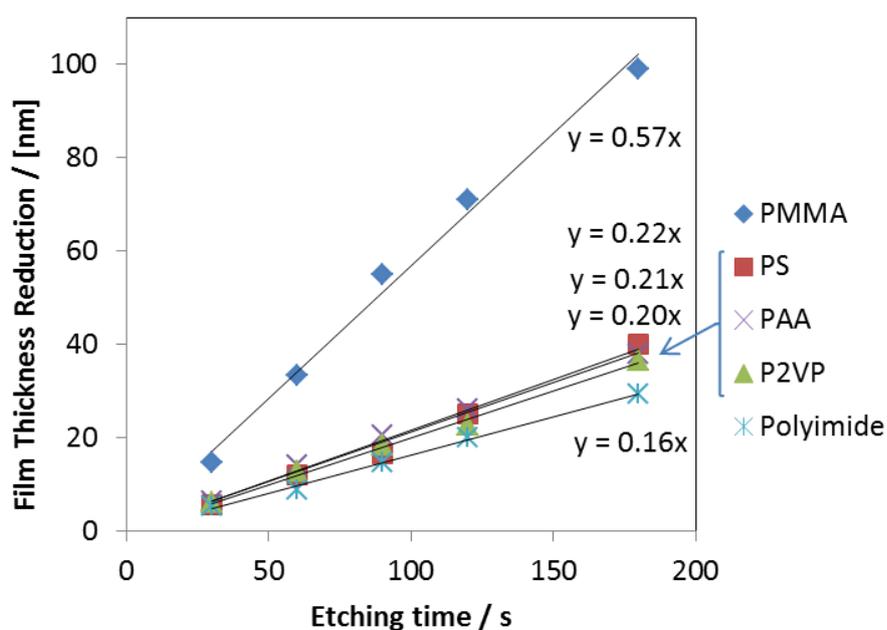


Figure 5-5. Film thickness reduction test of each homopolymer by reactive ion etching.

/s のほぼ同等のエッチング速度を有していることが分かった。それに対し、PMMA は P2VP らと比較して 0.57 nm/s と 2.5 倍以上のエッチング速度を示した。これは、PMMA はエッチング耐性が比較的高い芳香族環を有していないことに起因していると考えられる³。また、ポリイミドは、PAA と比較して更にエッチング速度が遅くなっていることが分かる。これは、ポリマー直鎖中のアミド結合がより化学的に強固な結合であるイミド結合に変化したことによるものだと考えられる。

今回のエッチング試験を行ったホモポリマーから構成される鋳型ブロック共重合体の候補としては PS-*b*-P2VP と P2VP-*b*-PMMA が考えられるが、PS-*b*-P2VP は、疎水性ドメインと親水性ドメインのエッチング速度がほぼ等しいため、複合膜が表面から一様にエッチングされてしまい、ナノ構造の形成に不適である。もう一つの候補である P2VP-*b*-PMMA は、疎水性ドメインである PMMA が優先的にエッチングされるため、ナノ構造の形成に適していると考えられる。以上の結果より、本章では P2VP-*b*-PMMA を鋳型ブロック共重合体として選択することとした。

5-3-2 PAA/ P2VP-*b*-PMMA 複合膜の組成比とマイクロ相分離構造

作製した PAA/ P2VP-*b*-PMMA 複合膜は、自己支持性のある透明膜として得られ、膜厚は $56 \mu\text{m}$ であった (Figure 5-6)。鋳型ブロック共重合体として選択した P2VP-*b*-PMMA が形成するマイクロ相分離構造の周期長およびその形態を調



Figure 5-6. Photographs of PAA/P2VP-*b*-PMMA composite film.

べるために、小角 X 線散乱(SAXS)測定および透過型電子顕微鏡(TEM)観察を行った。続いて、PAA と P2VP-*b*-PMMA 複合体が相溶した上でマイクロ相分離構造を発現するかどうか、および発現した場合にはどのような構造・形態を形成するかを調べるため、異なる 3 種類の組成比の PAA/P2VP-*b*-PMMA 複合膜(40/60, 55/45, 75/25 wt%)を作製し、SAXS 測定、TEM 観察、FT-IR 測定を行い、マイクロ相分離構造の周期長およびその形態の観察を行った。

PAA と P2VP の相溶性について調べるため、PAA/P2VP-*b*-PMMA 複合膜の FT-IR 測定を行った(Figure 5-7)。PAA のアミド基に由来する 1662 cm^{-1} のピークが、P2VP-*b*-PMMA と混合することによって 1669 cm^{-1} にシフトしていることが分かる。アミド基が水素結合を形成している場合、アミド基に由来する -CO-N- のピークが短波長側(高波数側)にシフトすることが報告されている⁴⁷ことから、PAA が P2VP 成分と相溶していることが示唆された。

Figure 5-8 にブロック共重合体のみの膜と各組成比の複合膜の SAXS プロファイルを示した。いずれのプロファイルも、高次のピークが観測され、マイクロ相分離構造に由来する周期構造の形成が示唆された。ブロック共重合体のみのサ

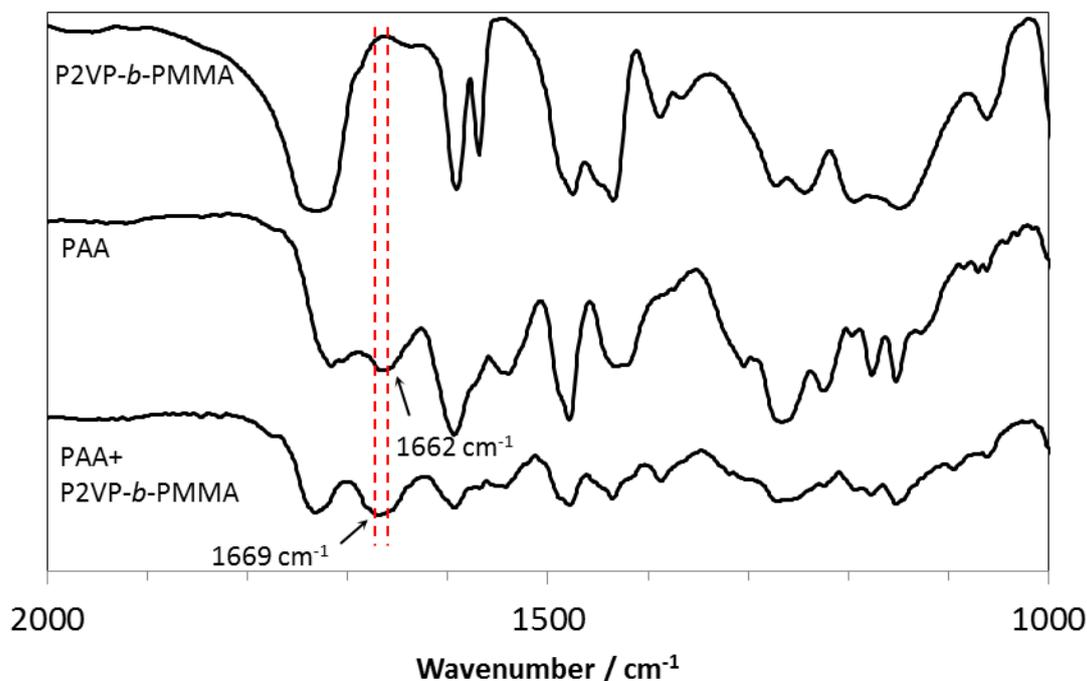


Figure 5-7. IR spectra of PAA, P2VP-*b*-PMMA and PAA/P2VP-*b*-PMMA (40/60 wt%).

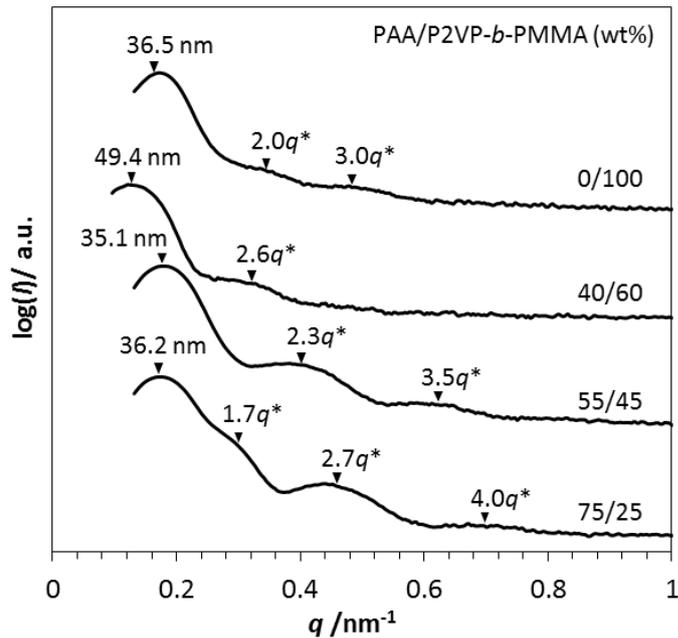


Figure 5-8. SAXS profiles of a P2VP-*b*-PMMA film and PAA/P2VP-*b*-PMMA composite films.

サンプルは、SAXS プロファイルにおいて整数比のピークが現れていること、および P2VP と PMMA の組成比が 42:58(mol%) であること合わせて考えると、恒等周期長の 36.5 nm のラメラ構造を形成していることが示唆された。複合膜のプロファイルはいずれも、周期長およびピーク比がブロック共重合体のみのプロファイルと比較して変化しているため、PAA がブロック共重合体と相溶している可能性が示唆された。

形成されたマイクロ相分離構造について詳細な知見を得るために TEM による観察を行った(Figure 5-9)。無染色で観察を行ったため、電子密度が低い PMMA 成分が明るく、電子密度が濃い P2VP 成分が暗く像を結んでいると考えられる。ブロック共重合体のみのサンプルはラメラ構造を形成していることが明らかになった。また、ラメラ間の間隔は 30 nm~40 nm 程度であり、SAXS の結果と良い一致を示した。PAA が 40 wt%のサンプルの TEM 像(b)からは、六方細密充填したドット状の明部とライン状の明部が暗部マトリクス中に観察されたことから、PMMA 成分が HEX シリンダー構造を形成していると考えられる。ドット構造の中心間距離は 50 nm 程度であり、SAXS の結果と良い一致を示した。

PAA が 55 wt%, 75 wt% のサンプルの TEM 像(c), (d)からはどちらも, 不規則な網目状の明部が観察され, PMMA 成分と PAA+P2VP 成分が秩序性の低い共連続構造を形成していることが示唆された.

PAA の分率を増加させることで, P2VP-*b*-PMMA のマイクロ相分離構造の形態がラメラ構造からシリンダー構造へと変化し周期長が増加したことから, PAA が P2VP 親水性成分に相溶し, 親水性ドメインの体積分率が増加したことが示唆された. もしも, PAA が P2VP に全く相溶せず, マクロ相分離構造を形成している場合, P2VP-*b*-PMMA のマイクロ相分離構造の形態および周期長に変化は

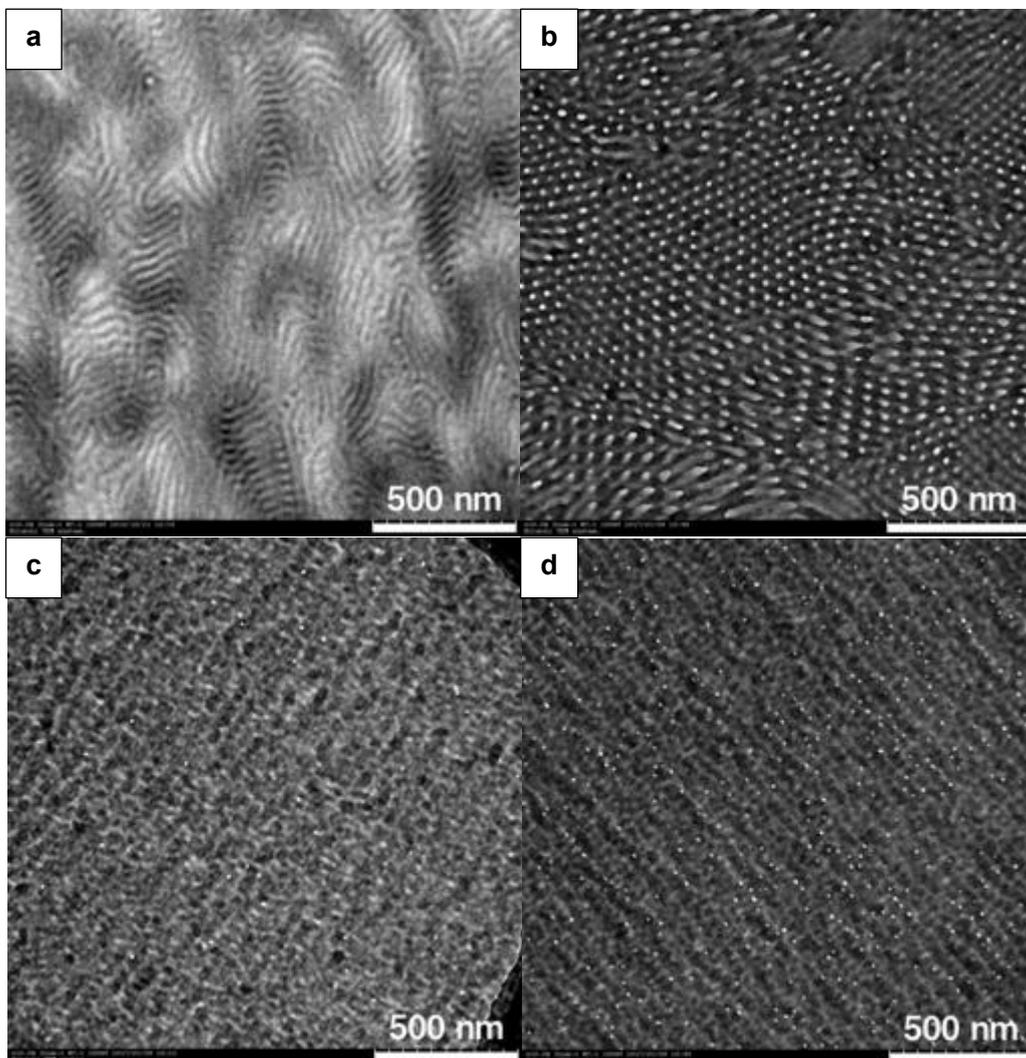


Figure 5-9. TEM images of PAA/P2VP-*b*-PMMA composite films as prepared. PAA/P2VP-*b*-PMMA=(a)0/100, (b)40/60, (c)55/45, (d)75/25 (wt%)

起こらないと考えられることから、この結果は妥当であるといえる。また、PAA の分率をさらに増加させることで、形成されるマイクロ相分離構造の秩序性が乱れてしまったことから、マイクロ相分離構造の秩序性を保ったまま増加させることができる PAA の分率には限界があることが示唆された。この際の PAA の分率の限界値は、用いる鋳型ブロック共重合体のブロックの組成比によってもある程度は制御が可能であることが予想される。

以上の SAXS 測定、TEM 観察、IR 測定の結果を総合し、PAA が P2VP に相溶した上で最も高い秩序性をもつマイクロ相分離構造を形成していた PAA/P2VP-*b*-PMMA の組成比が 40/60 wt% の複合膜を用いて、ナノ構造の形成を行うこととした。

5-3-3 イミド化条件の検討

本研究室の先行研究において、複合膜の熱処理過程において形成されたマイクロ相分離構造の秩序性が低下することが多数報告されているため、可能な限りイミド化の際にマイクロ相分離構造の秩序性を低下させないことを目的に、熱重量分析(TGA)およびIR測定を用いてPAAのイミド化条件に関する知見を得た。

PAA を 30 °C から 500 °C まで昇温し、500 °C で 5 時間保持した TGA の結果を Figure 5-10 に示した。30 °C から 100 °C 付近にかけて残存溶媒の蒸発による

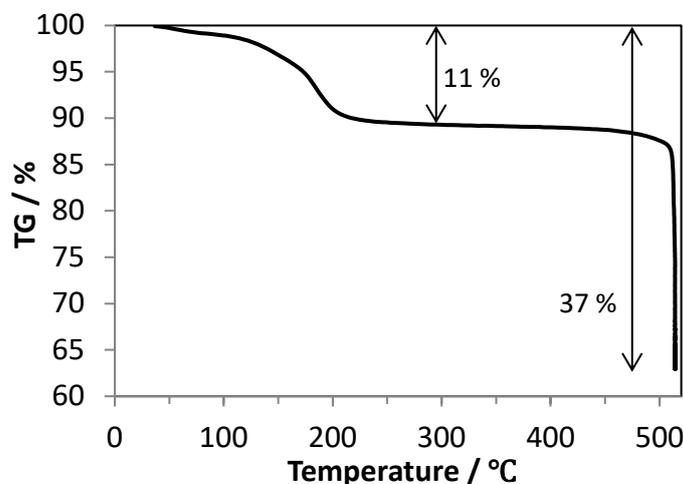


Figure 5-10. The result of TGA analysis of Entry-1.

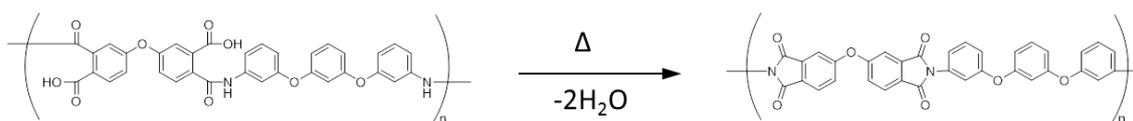


Figure 5-11. Schematic image of imidization of PAA.

と考えられる重量減少と、150 °Cから 200 °Cにかけてイミド化の脱水閉環に伴うと考えられる重量減少、合わせて 11%の重量減少が観測された。450 °C付近から徐々にポリイミドの熱分解が始まり、500 °Cで 5 時間保持した結果、最終的に 37%の重量減少が生じた。PAA が全てイミド化し脱水閉環した場合、PAA から水が 2 分子脱水するため、PAA 繰り返しユニットの分子量 602.56 g/mol から水 2 分子分の 36.04 g/mol が減少し、理論的には約 6 %の重量減少が起こるはずである (Figure 5-11)。実際の結果では、重量が一定になっておりイミド化が終了していると考えられる 300 °Cの時点で約 11 %の重量減少がみられたため、その内の約 5 %の重量減少は残存溶媒の揮発によるものであると考えられる。

次に、イミド化温度を最適化するために 30 °Cからそれぞれ 100 °C, 150 °C, 200 °Cまで昇温しそれぞれ保持を行なうことで、各イミド化温度におけるイミド化の進行度について検討を行った。各熱処理後の IR スペクトルをまとめたものを Figure 5-12 に示した。

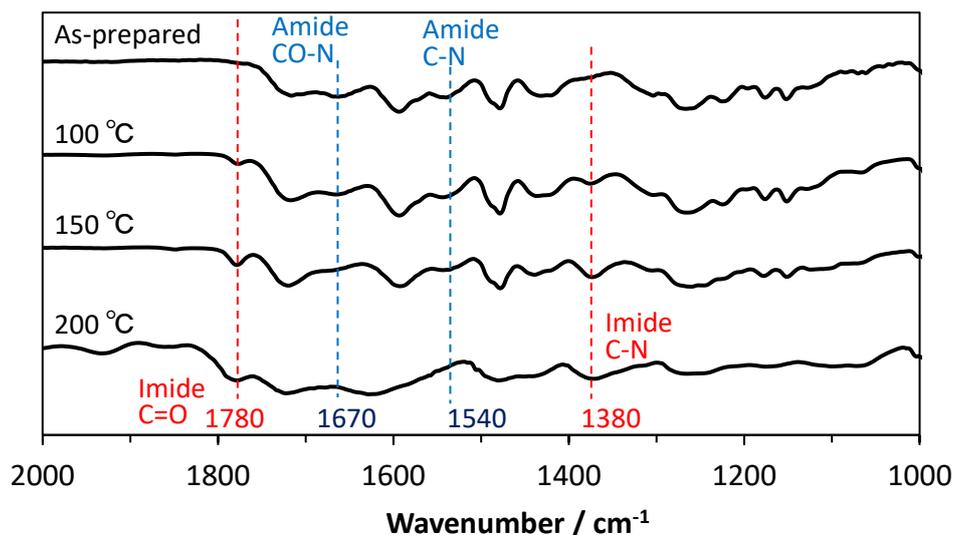


Figure 5-12. IR spectra of the polyimide after the thermal imidization at each temperature.

100 °Cで 24 時間保持を行った TGA の結果を Figure 5-13 に示した(Entry-2). 7 時間ほどで重量減少は止まり, 3.1%の重量減少がみられた. また, IR 測定の結果からはイミド基に由来するピーク 1780 cm^{-1} , 1380 cm^{-1} の出現が見て取れたが, 一方で, アミド基由来のピーク 1670 cm^{-1} , 1540 cm^{-1} のピークが残存していた. 以上より, 100°C での熱処理では, 残存溶媒の揮発およびイミド化が多少は進行しているが, 長時間の処理を行っても十分には反応が進行しないことが明らかになった.

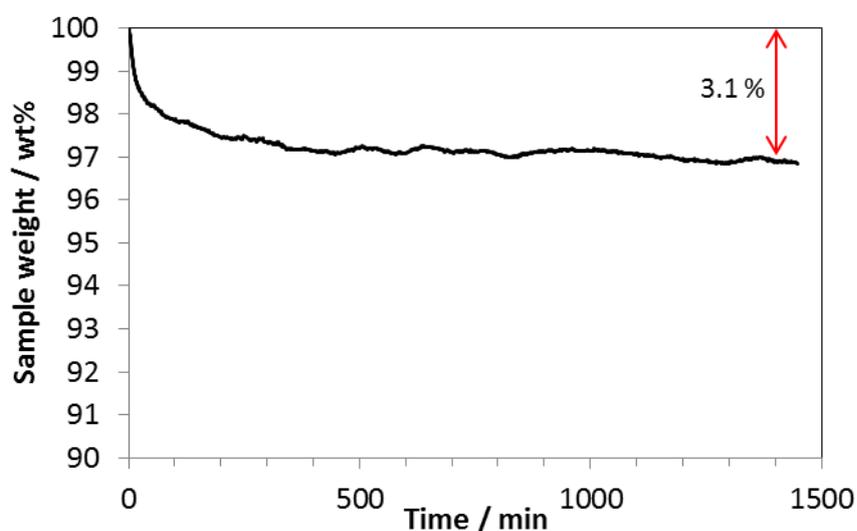


Figure 5-13. The result of TGA analysis of Entry-2(100°C).

次に, 150°C で 12 時間保持を行った TGA の結果を Figure 5-14 に示した. 約 4 時間で重量減少は緩やかになっている. これは 4 時間までの間に, 残存していた溶媒はほぼ完全に揮発し, イミド化が部分的に進行したことが考えられる. 4 時間後から 12 時間後までも徐々に重量減少がみられたことから, 150°C で保持することでイミド化は進行していくものの, その速度は遅く, 12 時間後においても重量減少はまだ 9.5%であった. また IR 測定の結果からも, 100°C の結果と同様にイミド基由来のピークは出現しているもののアミド基由来のピークが残存しており, 十分にイミド化が進行していない可能性が示唆された.

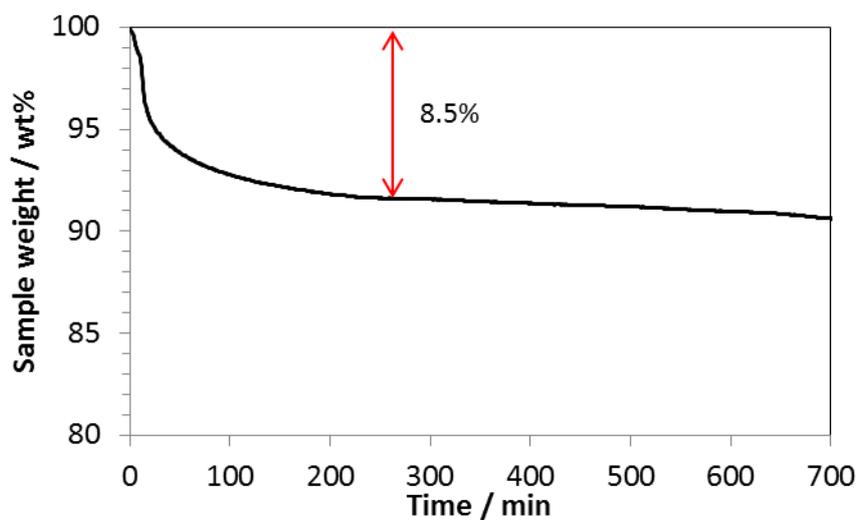


Figure 5-14. The result of TGA analysis of Entry-3(150°C).

最後に、200 °Cで2 時間保持を行った TGA の結果を Figure 5-15 に示した。1 時間後には重量減少が一定値 11.7%を示している。また、IR 測定の結果から、イミド基に由来するピークが現れ、アミド基に由来するピークが消失したことから、150°Cでの処理に比べてイミド化が速やかに、かつ十分に進行したことが明らかになった。

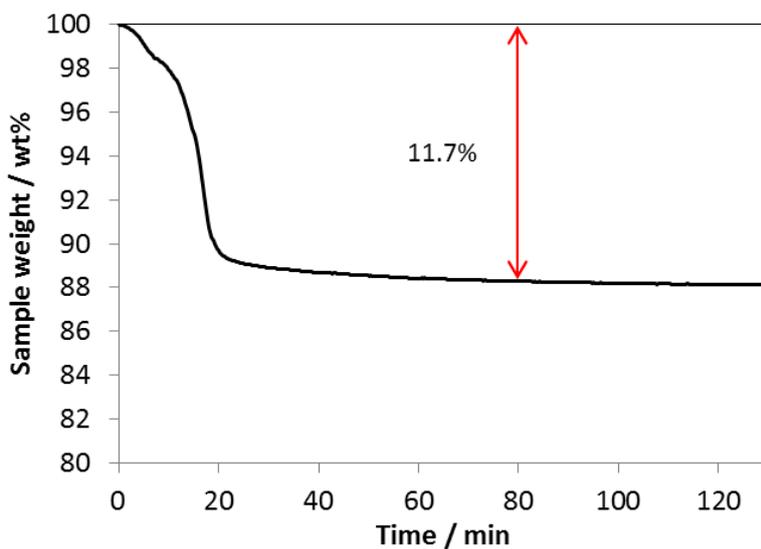


Figure 5-15. The result of TGA analysis of Entry-4(200°C).

本節のイミド化条件の検討により、今回用いた PAA は 200°Cで1 時間処理することによって、イミド化が十分に進行することが明らかとなった。

5-3-4 反応性イオンエッチングによる複合膜のナノ構造形成

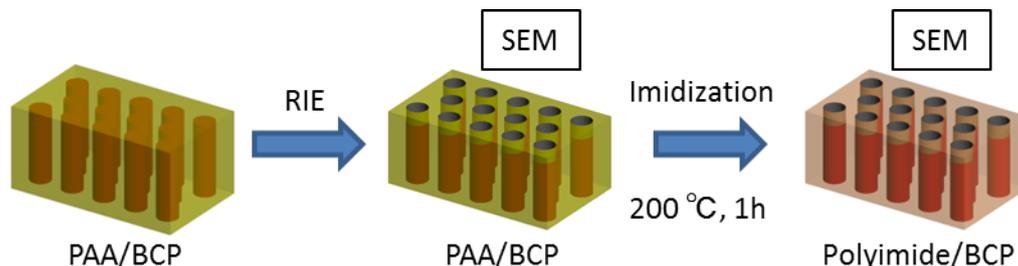


Figure 5-16. Schematic illustration for fabrication of nanostructure on polyimide composite films.

5-3-2 節で観察されたマイクロ相分離構造由来のナノ構造を複合膜表面に形成するために、PAA/PMMA-*b*-P2VP 複合膜に対して反応性イオンエッチングを行い、最適なエッチング時間の検討を行った。時間以外のエッチング条件は、5-3-1 節のホモポリマー薄膜のエッチング速度試験と同様の条件で行った。エッチング時間は、0 秒、60 秒、90 秒、120 秒、180 秒を選択した。5-3-1 節のホモポリマー薄膜のエッチング速度試験から予測される親水性ドメインと疎水性ドメインの膜厚減少量の差はそれぞれ 10.5 nm, 21.0 nm, 31.5 nm, 42 nm, 63 nm となる。

Figure 5-17 に各 SEM 像を示した。エッチングを行っていない(a)0 秒の SEM 像からは、表面が平滑であり、ナノ構造は形成されていないことが分かる。30 秒エッチングを行った(b)の SEM 像からは孔が形成され始めた様子が見て取れる。(c),(d),(e)とエッチング時間を伸ばしていくにつれて、孔が成長していく様子が分かる。しかし、(a)~(e)のいずれの SEM 像からも、TEM 像で得られた周期長 50 nm 程度のシリンダー構造に由来する構造が観察されなかった。この結果から、膜最表面においてはマイクロ相分離構造が形成されていないのではないかと予想し、膜の表面研磨を試みた。

複合膜の研磨は、3M 社製のラッピングフィルムシート #2000(粒径 9 μm), #8000(粒径 1 μm)を用いて、それぞれ一定の距離、一定のストロークで 150 回ずつ行った。表面研磨を行った複合膜に対してエッチングを 90 秒行ったサンプルの SEM 像を Figure 5-17 (f)に示した。TEM 像で得られたマイクロ相分離構造

に由来する、シリンダー構造が観察された。この結果から、膜の最表面ではマイクロ相分離構造が明確に形成されていない可能性が示唆された。これは膜最表面が、製膜時に空気界面からの影響を受け、膜内部と同様にマイクロ相分離が進行しなかったためではないかと考えられる。

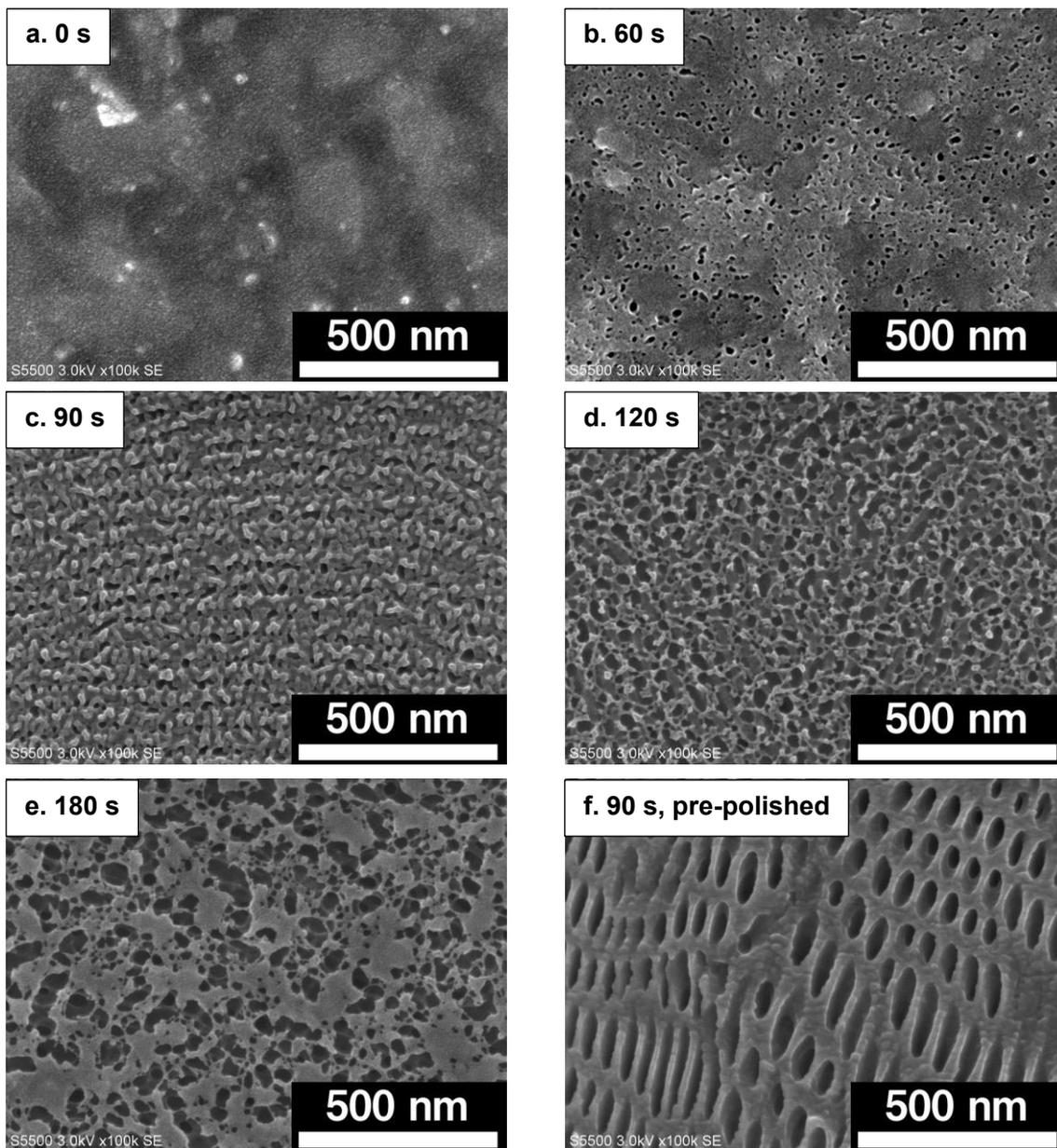


Figure 5-17. SEM images of PAA/P2VP-*b*-PMMA composite films after etching. Etching time: (a)0 s, (b)60 s, (c)90 s, (d)120 s, (e)180 s, (f)90 s, pre-polished

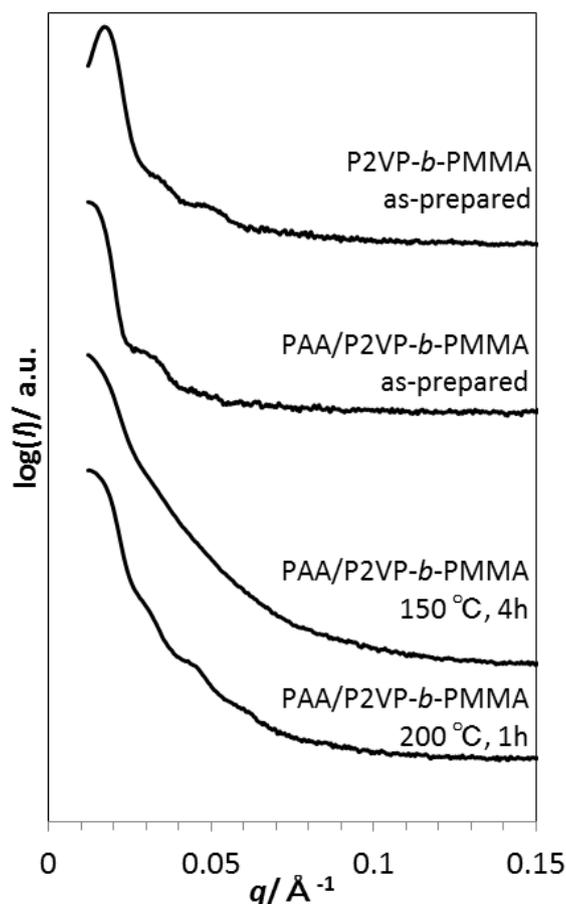


Figure 5-18. SAXS profiles of PAA/P2VP-*b*-PMMA composite films before and after imidization.

次に PAA/P2VP-*b*-PMMA 複合膜を 150°C で 4 時間、または 200°C で 1 時間イミド化したサンプルの SAXS プロファイルを図 5-18 に示した。150°C で 4 時間イミド化したサンプルのプロファイルにおいて高次のピークが減衰し、不明瞭になっていることから、熱処理によりマイクロ相分離構造が乱れていることが示唆された。一方 200°C でイミド化したサンプルにおいては高次のピークが残っているため、秩序性の高いマイクロ相分離構造が保たれている可能性が示唆された。SAXS プロファイルの結果からは、低温にて長時間イミド化を行なうよりも、高温にて短時間でイミド化を完了させるほうがマイクロ相分離構造の秩序性を保つことが出来ると考えられる。

次に、反応性イオンエッチングを行った複合膜を 200°C で 1 時間イミド化を

行った後に SEM 観察を行った結果を Figure 5-19 に示した。イミド化前に観察されていた孔に由来すると考えられる凹凸は残っているが、全体的に形成されていた孔が塞がっている様子が観察され、TEM 像で観察されたようなマイクロ相分離構造に由来するシリンダー構造を得ることができなかった。これらのサンプルは、表面研磨を行っていなかったため、膜内部ではイミド化後もマイクロ相分離構造由来の秩序を維持している可能性があり、検討が必要である。

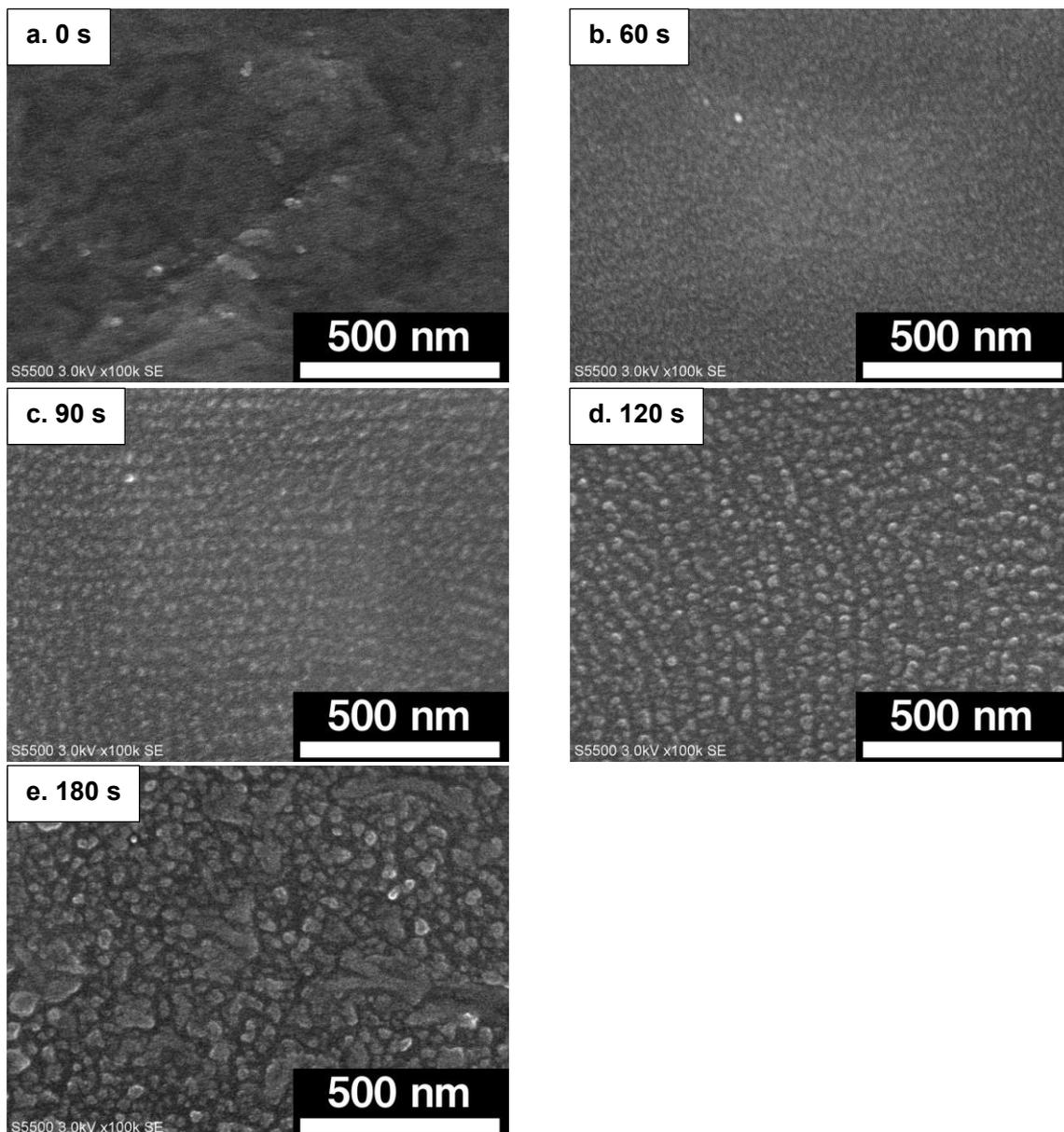


Figure 5-19. SEM images of Polyimide/P2VP-*b*-PMMA composite films after etching and imidization at 200 °C for 1h. Etching time [s]: (a)0, (b)60, (c)90, (d)120, (e)180.

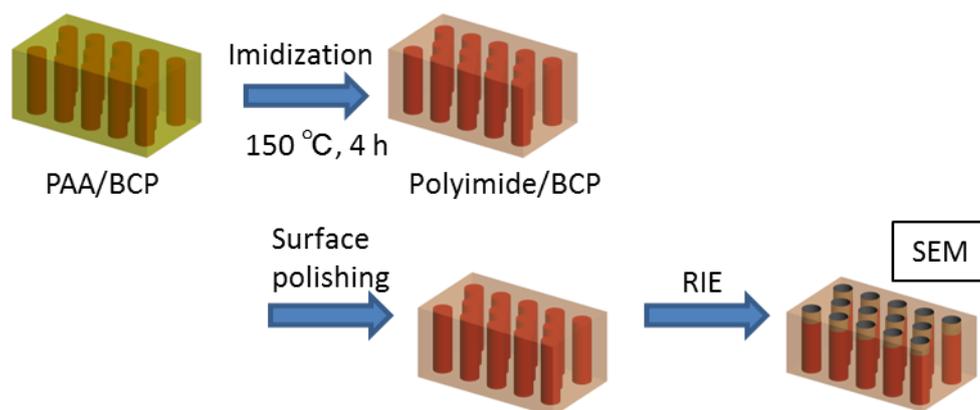


Figure 5-20. Schematic illustration for fabrication of nanostructure on polyimide composite films.

イミド化の熱処理にともなって、最表面に形成されたナノ構造が乱れてしまうことが示唆されたため、PAA/P2VP-*b*-PMMA 複合膜に対し、イミド化、表面研磨、反応性イオンエッチングの順に処理を施すことで、ナノ構造の形成を試みた(Figure 5-20)。得られたサンプルの SEM 像を Figure 5-21 に示した。(a)エッチングを行っていないサンプルは、今までと同様に平滑であり、ナノ構造の形成は見られなかった。(b)60 秒エッチングを施したサンプルで徐々に孔が形成され始め、(c)90 秒エッチングを施したサンプルにおいて明確な孔の形成が見られた。(d)120 秒エッチングを施したサンプルにおいて、TEM 像で得られたミクロ相分離構造と同様のナノ構造が形成されることが示された。SEM 像から読み取れる孔の直径は 25 nm であり、孔の中心の間隔は約 50 nm であった。(e)180 秒エッチングを施したサンプルは、形成された孔同士が連結し、サイズが乱れている様子が観察された。

これらの結果から、イミド化を予め施し、表面研磨を行い、反応性イオンエッチングを最終工程とすることで、表面にミクロ相分離構造由来のナノ構造を有するポリイミド複合膜を作製することが可能であることが示された。

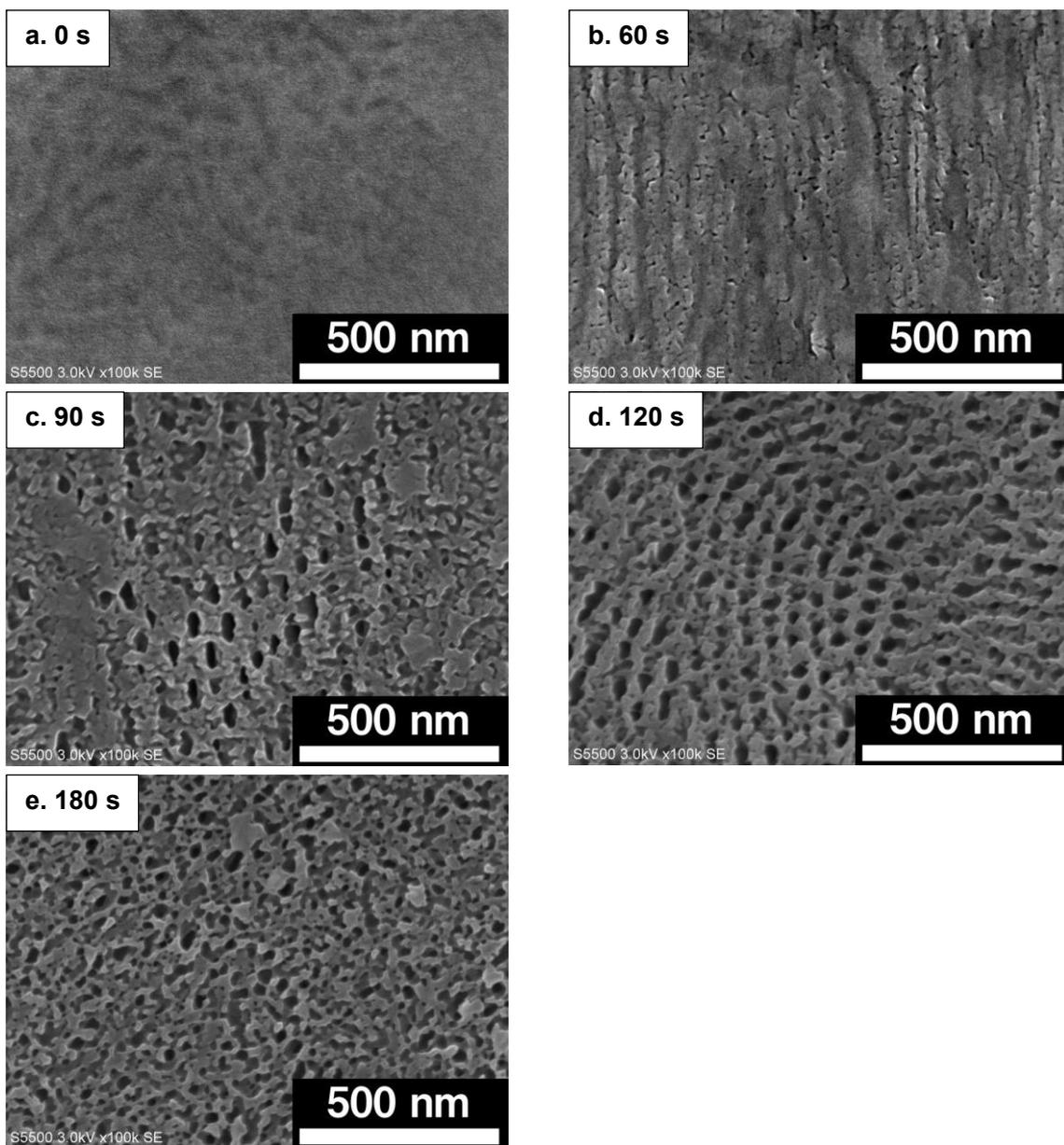


Figure 5-21. SEM images of Polyimide/P2VP-*b*-PMMA composite films after imidization at 150°C for 4h and then etching each time.

5-4 結論

本章では、反応性イオンエッチングを鋳型ブロック共重合体の分解法に用いることで、従来よりも穏やかな条件下でのメソポーラスポリイミド膜の作製を行った。鋳型として適するブロック共重合体の検討、PAA および鋳型ブロック共重合体の合成、複合膜の作製と相分離構造の検討、PAA のイミド化条件の検討、エッチング条件の検討を行い、表面にナノ構造を有するポリイミド複合膜の作製を行った。

はじめに、反応性イオンエッチングを用いる際に適切な鋳型ブロック共重合体を検討するために、数種類のホモポリマーに対する反応性イオンエッチング速度試験を行った。その結果、P2VP は PAA とほぼ同等のエッチング速度(0.2 nm/s)を有することが明らかとなった。また、PMMA は PAA および P2VP に対して 2.5 倍以上高いエッチング速度(5.7 nm/s)を有することが明らかとなった。この結果より、反応性イオンエッチングを用いる場合の鋳型ブロック共重合体として、P2VP-*b*-PMMA が有用である可能性が示唆された。

次に、組成比を変化させた PAA/P2VP-*b*-PMMA 複合膜を作製し、マイクロ相分離構造の観察を行った。P2VP-*b*-PMMA のみの膜では周期長 36.5 nm のラメラ構造であったが、PAA/P2VP-*b*-PMMA(40/60 wt%)の複合膜では周期長 49.4 nm のシリンダー構造に変化したことから、PAA と PS-*b*-P2VP が相溶した上でマイクロ相分離構造を形成していることが示唆された。また、PAA の熱イミド化条件の検討を行い、200 °Cで 1 時間熱処理することでイミド化が十分に進行することが明らかとなった。

最終的に、PAA/P2VP-*b*-PMMA 複合膜をイミド化した後に表面研磨を行い、反応性プラズマエッチングを行うことにより、選択的に鋳型ブロック共重合体の PMMA 成分を選択的に除去し、孔の直径が約 25 nm、孔の中心間隔が約 50 nm のマイクロ相分離構造由来のメソポーラス構造を膜表面に有するポリイミド複合膜を作製することに成功した。本手法により作製される、表面に周期的なメ

ソポーラス構造もつポリイミド複合膜は、ポリイミドの濡れ性や接着性などの表面改質剤、配向性制御膜などへの応用展開が期待できる。

本章で用いた構造の PAA を用いる場合では 200 °C におけるイミド化の際においてもマイクロ相分離構造の秩序性が低下してしまうため、鋳型ブロック共重合体への相溶性と耐熱性を併せ持つ PAA の一次構造の最適化を行なうことが今後の課題として挙げられる。また、5-3-4 節の結果において、製膜後の膜最表面においてはマイクロ相分離構造が明確に形成されておらず、片方の成分が表面に偏析している可能性が示唆された。反応性イオンエッチングを行なう前に表面研磨を行なうことによってメソポーラス構造の創出は可能であったが、詳細の究明は十分に行えていない。本章の表面構造の解析は SEM 観察による定性的解析のみであったが、XPS や接触角測定等を用いることで定量的な解析を行う必要がある。

5-5 References

- (1) Chan, C.-M.; Ko, T.-M.; Hiraoka, H. Polymer Surface Modification by Plasmas and Photons. *Surf. Sci. Rep.* **1996**, *24* (1-2), 1-54.
[https://doi.org/10.1016/0167-5729\(96\)80003-3](https://doi.org/10.1016/0167-5729(96)80003-3).
- (2) Petrat, F. M.; Wolany, D.; Schwede, B. C.; Wiedmann, L.; Benninghoven, A. In Situ ToF-SIMS/XPS Investigation of Nitrogen Plasma-Modified Polystyrene Surfaces. *Surf. Interface Anal.* **1994**, *21* (5), 274-282.
<https://doi.org/10.1002/sia.740210503>.
- (3) H. Gokan, S. E. and Y. O. Dry Etch Resistance of Organic Materials. *J. Electrochem. Soc.* **1983**, *130* (1), 143-146.
- (4) Luo, N.; Wang, D. N.; Ying, S. K. Hydrogen Bonding between Urethane and Urea: Band Assignment for the Carbonyl Region of FT i.r. Spectrum. *Polymer (Guildf)*. **1996**, *37* (14), 3045-3047.
[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)89403-1](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)89403-1).
- (5) Mattia, J.; Painter, P. A Comparison of Hydrogen Bonding and Order in a Polyurethane and Poly(Urethane-Urea) and Their Blends with Poly(Ethylene Glycol). *Macromolecules* **2007**, *40* (5), 1546-1554.
<https://doi.org/10.1021/ma0626362>.
- (6) Kojio, K.; Matsumura, S.; Komatsu, T.; Nozaki, S.; Motokucho, S.; Furukawa, M.; Yoshinaga, K. Microphase-Separated Structure and Dynamic Viscoelastic Properties of Polyurethanes Elastomers Prepared at Various Temperatures and Cross-Linking Agent Contents. *Nihon Reoroji Gakkaishi* **2014**, *42* (2), 143-149.
<https://doi.org/10.1678/rheology.42.143>.
- (7) Chuajiw, W.; Takatori, K.; Fukushima, Y. Polymerization Properties of Polyamide in Bottom-up Prepared Polyamide-Calcium Carbonate Composites. *Polym. Compos.* **2013**, *16* (2), n/a-n/a.
<https://doi.org/10.1002/pc.22760>.

第6章 オゾン分解を用いたメソポーラスポリイミド膜の作製

6-1 緒言

第5章では、反応性イオンエッチングを鋳型ブロック共重合体の分解に用いることで、従来法である熱分解を用いる場合よりも低い温度で、膜表面にマイクロ相分離構造に基づくメソポーラス構造もつポリイミド膜を作製することが可能であることを示した。しかし、メソポーラスポリイミド膜を吸着剤や分離・透過膜として利用することを想定すると、膜表面だけではなく、膜全体に細孔が形成されていることがより好ましい。

本章では、有機鋳型法においてオゾン分解を鋳型ブロック共重合体の分解に用い、従来法よりも穏やかな条件下で膜全体に細孔を有するメソポーラスポリイミド膜の作製を目的とした。

オゾンは炭素-炭素二重結合に対して酸化反応を起こし開裂させることで、アルデヒドまたはケトンを生成する(Figure 6-1)。ブロック共重合体の片成分に炭素-炭素二重結合を含むポリマー鎖のオゾン分解による多孔化の手法として用いられる例が多数報告されている¹⁻⁷。オゾンは、炭素-炭素二重結合を有する物質を選択的に分解することに加え、常温で膜全体に浸透し作用することから、温和な条件による高分子の分解に有用である。以上のことから、本研究における有機鋳型法を利用したポリイミドの多孔化においても有用な手法であると考えられる。

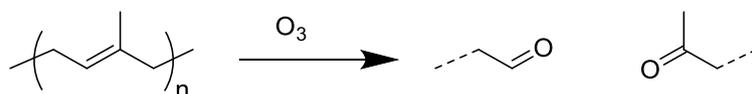


Figure 6-1. Schematic for ozonolysis of poly(1,4-isoprene).

本章におけるメソポーラスポリイミド複合膜の作製の概念図を Figure 6-2 に示す。PAA とブロック共重合体の良好な相溶性を重視して、PAA の構造は第5章と同様のものを用いることとした。鋳型ブロック共重合体には、ポリアミド酸

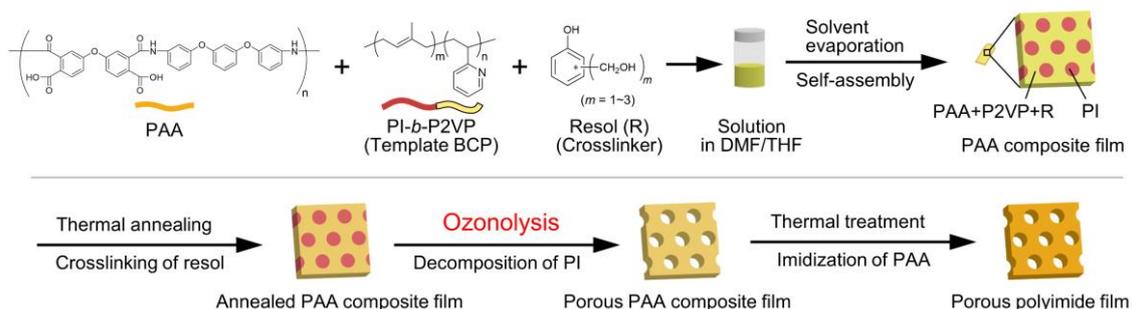


Figure 6-2. Schematic image of fabrication of porous polyimide composite film using ozonolysis.

と相溶可能な親水性ブロックをもち、かつ、オゾンによって分解可能な二重結合を主鎖に有する疎水性ブロックを有する Poly(1,4-isoprene)-*b*-poly(2-vinyl pyridine) (PI-*b*-P2VP)を用いた。PIは炭素と水素のみから構成される疎水性ブロックであり、親水性であるP2VPと強い斥力相互作用を示すことから、明確にマイクロ相分離構造を形成することが期待される。また、第5章において200 °C以下のイミド化においても、マイクロ相分離構造の秩序性が低下した結果を踏まえ、構造安定化剤としてレゾールを加えた複合膜も作製し、レゾールの有無による相分離構造の差異についても考察を行う。

6-2 実験

6-2-1 試薬

(1) 4,4'-Oxydiphthalic anhydride (4,4'-オキシジフタル酸無水物, ODPA)

東京化成工業(株)より購入したものを270°Cで昇華精製したものを使用した。

(2) 1,3-Bis(3-aminophenoxy)benzene (1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン, BAPB)

東京化成工業(株)より購入したものを水/エタノール=1/1の混合溶媒で再結晶したものを使用した。

(3) Sodium hydroxide (NaOH)

和光純薬より購入したものをそのまま使用した。

- (4) Magnesium sulfide (MgSO_4)
ナカライテスクより購入したものをそのまま使用した.
- (5) Di-*n*-butylmagnesium (MgBu_2)
Aldrich より購入したものをそのまま使用した.
- (6) Trioctylaluminium solution 25 wt% in hexane (AlOct_3)
Aldrich より購入したものをそのまま使用した.
- (7) Calcium hydride (CaH_2)
ナカライテスクより購入したものをそのまま使用した.
- (8) 2-Vinylpyridine (stabilized with TBC)
東京化成工業(株)より購入したものを CaH_2 により脱水し減圧蒸留した. 続いて, Trioctylaluminium により脱水し, trap-to-trap 蒸留法により蒸留したものを使用した.
- (9) Isoprene (stabilized with 6-*tert*-Butyl-2,4-xyleneol)
東京化成工業(株)より購入したものを 0.1 M NaOH 水溶液で三度洗浄した後, MgSO_4 により脱水し, CaH_2 を加え終夜攪拌し常圧蒸留した. さらに Ar 雰囲気化で *n*-BuLi を加えた後に, 液体窒素を用いて凍結脱気し, trap-to-trap 蒸留法により蒸留したものを使用した.
- (10) *sec*-butyl lithium, in Hexane/Cyclohexane 0.99 mol/L (*sec*-BuLi)
関東化学より購入したものをそのまま使用した.
- (11) Methanol (メタノール, MeOH)
関東化学(株)より購入したものをそのまま使用した.
- (12) Tetrahydrofuran (テトラヒドロフラン, THF)
関東化学より購入した安定剤不含有の脱水 THF を Ar 置換下で使用した.
- (13) *N,N*-dimethyl formamide (*N,N*-ジメチルホルムアミド, DMF)
和光純薬工業(株)より購入したものを減圧蒸留したものを使用した.
- (14) *n*-Hexane

関東化学より購入したものをそのまま使用した。

(15) Sulfuric acid(濃硫酸)

ナカライテスクより購入したものをそのまま使用した。

(16) Hydrogen Peroxide (35% in Water)(過酸化水素(35% 水溶液))

東京化成工業(株)より購入したものをそのまま使用した。

(17) Phenol

東京化成工業(株)より購入したものをそのまま使用した。

(18) Sodium hydroxide

和光純薬工業(株)より購入したものをそのまま使用した。

(19) Formaldehyde Solution (37%) (stabilized with Methanol)

東京化成工業(株)より購入したものをそのまま使用した。

6-2-2 測定・装置

(1) 核磁気共鳴(NMR)スペクトル(^1H , ^{13}C)測定

日本電子 JNM-AL400 (400 MHz)スペクトルメーターにより測定した。

(2) 赤外吸収(FT-IR)スペクトル測定

日本分光 FT/IR-4100 フーリエ変換赤外分光光度計を用い、KBr 錠剤法により測定した。

(3) サイズ排除クロマトグラフィ(SEC)

昭和電工(Shodex)GPC-101 により測定した。カラムは Shodex LF 804 2 本を用い、溶離液には THF を用いた。

(4) 熱重量分析(TGA)

セイコーインスツルメンツ EXSTAR TG/DTA6000 により測定した。測定は N_2 気流下、昇温速度および降温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で行った。

(5) 小角 X 線散乱(SAXS)測定

CCD 検出器を備えた BRUKER AXS NanoSTAR(出力: 50 kV, 100 mA)によ

り測定した. X線は Göbel Mirror で単色化, 集光した CuK α 線(波長: 1.5416 Å)を用いた.

(6) 膜厚測定

作製した複合膜の厚膜は新潟精機株式会社製 デジタル外側マイクロメータ MCD130-25 により測定した.

(7) 透過型電子顕微鏡(TEM)観察

日立製作所(株) H-7650 Zero.A により観察した.

(8) 走査型電子顕微鏡(SEM)観察

日立ハイテクノロジーズ(株) SU-5500 により観察した. 試料の切断は液体窒素中で, トリミングナイフの刃を試料の端に入れることで行い, 刃による痕がない領域を観察した. 観察前のサンプルに対し, オスミウムコート(10 mA, 10 s, <10Pa)により導電処理を施し, 加速電圧 3 kV, 引出電流 5 μ A にて観察を行った.

6-2-3 PAA(ODPA-BAPB)の合成



Figure 6-3. Schematic image of synthesis of PAA(ODPA-BAPB).

第 3 章 3-2-3 節と同様に合成を行った.

6-2-4 PI-*b*-P2VP の合成

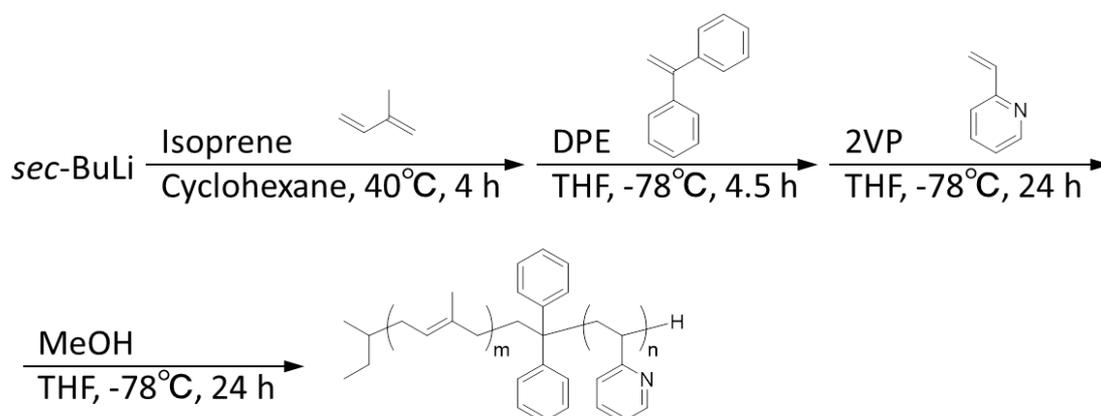


Figure 6-4. Schematic image of synthesis of PI-*b*-P2VP.

Ar 雰囲気中で 50mL シュレンクフラスコに cyclohexane 40 mL と isoprene(3.10 mL / 31.0 mmol)を加え、40°Cに加熱後、*sec*-butyllithium (0.99 M in hexane) (95.6 μ L / 94.6 μ mol)を加え、重合反応を開始した。4 時間攪拌し、cyclohexane を減圧蒸留で留去し、Trap-to-Trap で脱水 THF を 40 mL 加え、-78 °Cにて攪拌を続けて THF が完全に融解し、Polyisoprene が完全に溶解するまで 18 時間放置した。その後、1,1-Diphenylethylene(DPE)を 0.1 mL 加え、溶液が紅色に着色後、4.5 時間攪拌した。その後、2-vinylpyridine(2VP) (1.40 mL / 13.0 mmol)を加え、24 時間攪拌した。Ar バブリングにて脱気した Methanol 3 mL で停止反応を行った後、ロータリーエバポレーターで溶液を約半量(20mL)まで濃縮し、純水 300 mL に再沈殿を行った。析出した固体を Methanol 300mL で 2 回洗浄を行い、メンブレンフィルター (0.2 μ m 径)を用いて吸引濾過を行った。オイルポンプ減圧下、40°Cで乾燥を行い、目的の化合物 Poly(1,4-isoprene)-*block*-poly(2-vinylpyridine) (PI-*b*-P2VP)を 2.87 g 得た。収率 82 %
 数平均分子量 (M_n):37000 g/mol, 分子量分布 (M_w / M_n):1.07,
 PI:P2VP=71:29(mol%)

$^1\text{H NMR}$ (CHCl_3 , 400MHz) δ (ppm): 8.29 (d,1H, $\text{C}_6(\text{Ar})$), 7.22(t, 1H, $\text{C}_4(\text{Ar})$),

6.83(d, 1H, C₃(Ar)) 6.35 (d, 1H, C₄(Ar)), 5.11 (dd, 1H, -CH₂-CH=C(CH₃)-CH₂-),
2.04 (dd 3H, -CH₂-CH=C(CH₃)-CH₂-), 2.00 (dt, 2H, -CH₂-CH=C(CH₃)-CH₂-),
1.43(s, 2H, -CH₂-C(CH₃)-) 1.41 (s, 9H, -O-C-CH₃)

6-2-5 レゾール前駆体の合成

100ml ナスフラスコにフェノールを 2.37g(25.2 mmol)加え, 40 °Cに加熱すること
で融解させた. そこに 20 wt%水酸化ナトリウム水溶液を 0.54 g 加え, 10 分
間攪拌した後にホルマリンを 4.09 g(=ホルムアルデヒド換算で 50.4 mmol)滴下
した. その溶液を 70 °Cまで昇温し, 1 時間攪拌した後に室温まで冷却すること
で, 橙色~桃色の透明な液体を得た. その後, 0.6 M の塩酸を用いて溶液の pH
を 7.0 に調整し, 溶媒を 50 °C以下で減圧留去した. 残存した粘性液体を, THF
に溶解させ, 析出した NaCl の白色結晶を濾過により取り除いた. レゾール前駆
体の THF 溶液を 50 °C以下で減圧留去し, 橙色の高粘性溶液を 3.40g 得た. そ
こに DMF を加えてレゾール前駆体を再溶解させることで, 35 wt%のレゾール
前駆体の DMF 溶液を得た(TK1-175).

6-2-6 PAA/PI-*b*-P2VP/レゾール複合膜の作製

一連の複合膜はドロップキャスト法により作製した(Figure 6-2, Table 6-1).
サンプル管に PAA, PI-*b*-P2VP, レゾール前駆体を加え, 溶媒として DMF :
THF = 1 : 1 (体積比)の混合溶媒を加え攪拌することで均一な 10 wt%の溶液を
得た. メンブレンフィルターを通し, 溶液を PTFE ブロックにドロップキャス
トし, 50 °C常圧のホットプレート上で 24 時間以上放置することで溶媒を揮発
し, 複合膜を得た. さらに, 得られた複合膜を 50°Cダイヤフラムポンプ減圧下
の乾燥機で 24 時間乾燥させた.

Table 6-1. List of the PAA composite films before and after the sequential processes.

Samples	Weight fraction			PAA composite films		Porous polyimide composite films	
	PAA [%]	PI- <i>b</i> -P2VP [%]	resol [%]	d_0^a [nm]	Morphology ^a	d_0^a [nm]	Morphology ^a
PI- <i>b</i> -P2VP		100		38.6	Cylinder		
PAA5/PI- <i>b</i> -P2VP5	50	50		33.7	Disordered Sphere		
PAA7/PI- <i>b</i> -P2VP3	70	30		28.1	BCC Sphere	36.0	Disordered Sphere
PAA6/PI- <i>b</i> -P2VP3/R1	60	30	10	28.2	BCC Sphere	28.2	Disordered Sphere
PAA5/PI- <i>b</i> -P2VP3/R2	50	30	20	28.2	BCC Sphere		
PAA4/PI- <i>b</i> -P2VP3/R3	40	30	30	28.1	BCC Sphere		

^a Domain spacing (d_0) and morphologies were estimated by SAXS and/or TEM

6-2-7 オゾン分解

オゾン発生器には((株)ハマネツ社製 SO-03UN-OX04)を用いた。オゾン発生条件は強度ダイヤル：MAX，流量：0.5 L/min とした。分解条件は以下の3種類を検討した。①複合膜を30 mLの二口フラスコに入れ，発生させたオゾン気流を直接吹きかけた。②100mLのビーカーにイオン交換水を100 mL入れ，30分オゾン気流でバブリングを行った後，複合膜を水中に浸漬し，オゾン気流のバブリングを2時間続けた。③100mLのビーカーにヘキサンを100 mL入れ，30分オゾン気流でバブリングを行った後，複合膜をヘキサン中に浸漬し，オゾン気流のバブリングを2時間続けた。

6-2-8 複合膜のイミド化

プログラム付乾燥機を用いて，減圧下(<-0.1 MPa)にて昇温速度 1°C/min で昇温し，150°Cで4時間保持または200°Cで1時間保持を行った。

6-3 結果と考察

6-3-1 PAA/PI-*b*-P2VP 複合膜の組成比とマイクロ相分離構造

鋳型高分子として選択した PI-*b*-P2VP が形成するマイクロ相分離構造の周期長およびその形態を調べるために、小角 X 線散乱(SAXS)測定および透過型電子顕微鏡(TEM)観察を行った。続いて、PAA と PI-*b*-P2VP 複合体が相溶した上で明確なマイクロ相分離構造を形成するか調べるために、異なる 2 種類の組成比からなる PAA/PI-*b*-P2VP 複合膜(PAA5/PI-*b*-P2VP5, PAA7/PI-*b*-P2VP3)を作製し(Table 6-1), FT-IR 測定, SAXS 測定, および TEM 観察を行った。作製された膜の膜厚はいずれの膜も 100 μm 程度(80 μm ~150 μm)であった。

Figure 6-5 に PI-*b*-P2VP および PAA/PI-*b*-P2VP 複合膜の SAXS 測定結果を示す。いずれのサンプルの SAXS プロファイルからも高次のピークが観測されたことから、周期構造の形成が示唆された。PI-*b*-P2VP の SAXS プロファイルにおいて、整数比でピークが現れていることから、恒等周期長 38.6 nm のラメ

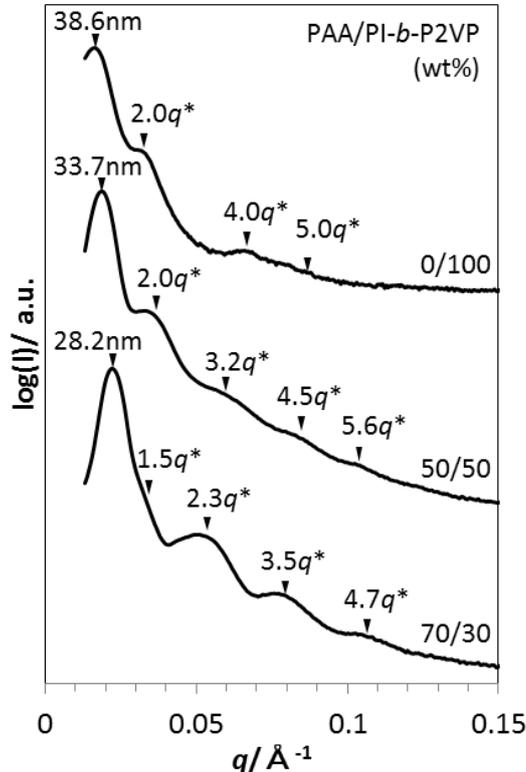


Figure 6-5. SAXS profiles of PI-*b*-P2VP, PAA5/PI-*b*-P2VP5, and PAA7/PI-*b*-P2VP3.

ラ構造の形成が示唆された。複合膜 PAA5/PI-*b*-P2VP5, および PAA7/PI-*b*-P2VP3 は恒等周期長およびピーク比が PI-*b*-P2VP のプロファイルから変化していることから、ブロック共重合体と相溶した上で、マイクロ相分離構造が形成されていることが示唆された。しかしながら、複合膜のプロファイルのピークを明確なマイクロ相分離構造に帰属することはできなかった。形成されたマイクロ相分離構造について、より詳細な情報を得るために TEM による観察を試みた。

TEM 観察の結果を Figure 6-に示す。四酸化オスmiumによって染色を行っているため、炭素-炭素二重結合を有するポリイソプレン成分が暗部であると考

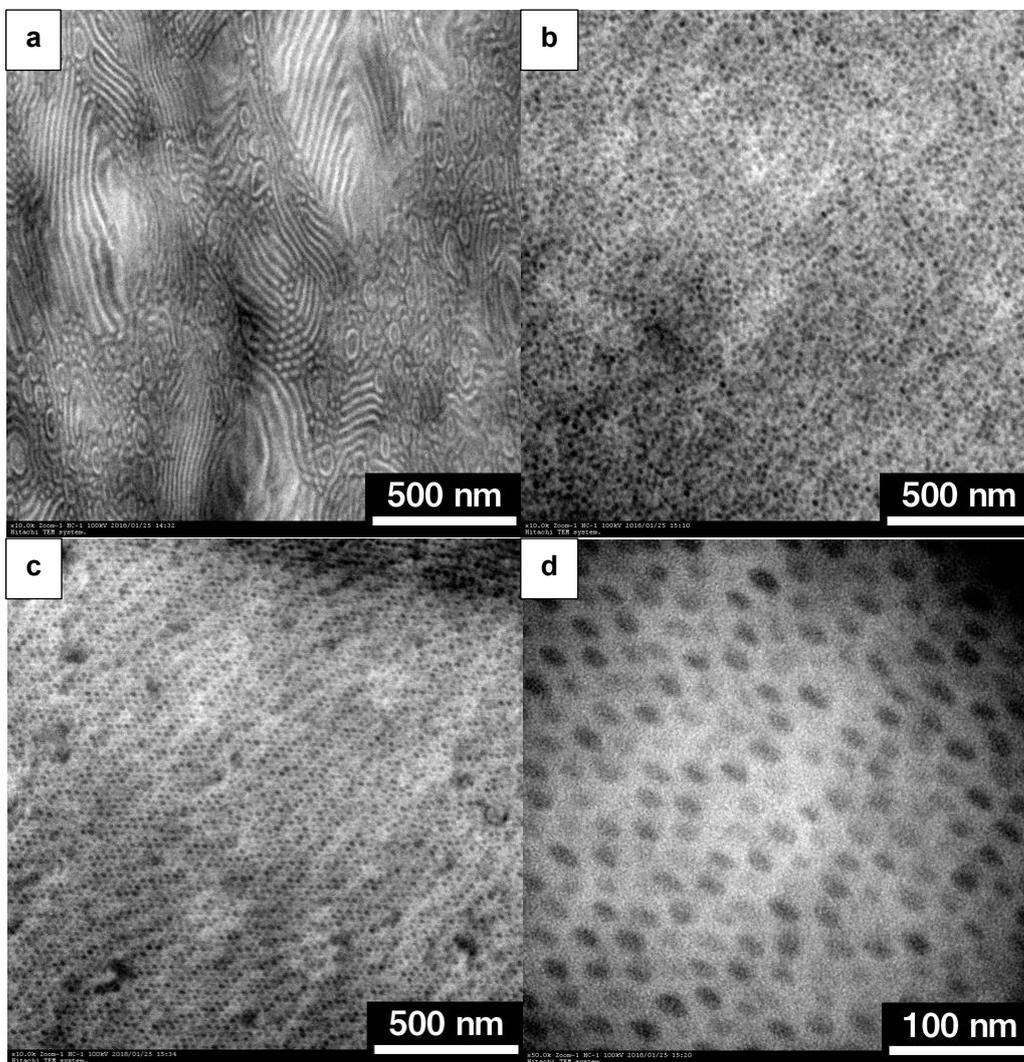


Figure 6-6. TEM images of (a)PI-*b*-P2VP, (b) PAA5/PI-*b*-P2VP5, and (c,d)PAA7/PI-*b*-P2VP3,

えられる。PI-*b*-P2VP の TEM 像 Figure 6-6(a)はライン状とドット状の明部が暗部のマトリクス中に混在している様子を示した。これは、PI マトリクス中で P2VP のシリンダー構造が形成されていると考えられる。この結果はブロック共重合体の組成比が PI:P2VP = 71:29 (mol%)であることもよい一致を示している。また、シリンダー間の重点間距離は、SAXS から得られた恒等周期長の 38.6 nm と良い一致を示した。複合膜 PAA5/PI-*b*-P2VP5 の TEM 像 Figure 6-6(b), は、直径約 20 nm のドット状の暗部がマトリクスの明部に不規則に配列している様子を示した。これは、球状の PI ドメインが P2VP と PAA のドメイン中に不規則に分布していることを示唆している。複合膜 PAA7/PI-*b*-P2VP3 の TEM 像 Figure 6-6(c),(d)は、直径約 20 nm のドット状の暗部がマトリクスの明部に規則的に充填している様子を示した。これは、球状の PI ドメインが P2VP と PAA のドメイン中に充填された構造が形成されていることが考えられる。

PAA の組成比が増加するにつれてマイクロ相分離構造の形態が変化し、PI 成分がマイナードメインに転じたことから、疎水性ドメインの体積分率が減少したと考えられる。この結果は、PAA が選択的に親水性ドメイン、すなわち P2VP に相溶したことを示唆している。以上の結果から、PI-*b*-P2VP は PAA の鑄型ブロック共重合体として適切であると考えた。

6-3-2 PAA/PI-*b*-P2VP/Resol 複合膜の組成比とマイクロ相分離構造

第 5 章において、PAA をイミド化する際の熱処理においてもマイクロ相分離構造の秩序性が低下することが明らかになったため、構造安定化剤としてレゾール前駆体を添加した複合膜を 3 種類作製し (Table 6-1), レゾールの添加効果について調べた。レゾール前駆体はヒドロキシ基を有しており、PAA と共にブロック共重合体の親水性成分に選択的に相溶すると考えられる。

複合膜 PAA7/PI-*b*-P2VP7, PAA6/PI-*b*-P2VP3/R1, PAA5/PI-*b*-P2VP3/R2, および PAA4/PI-*b*-P2VP3/R3 の SAXS プロファイルを Figure 6-7 に示した。

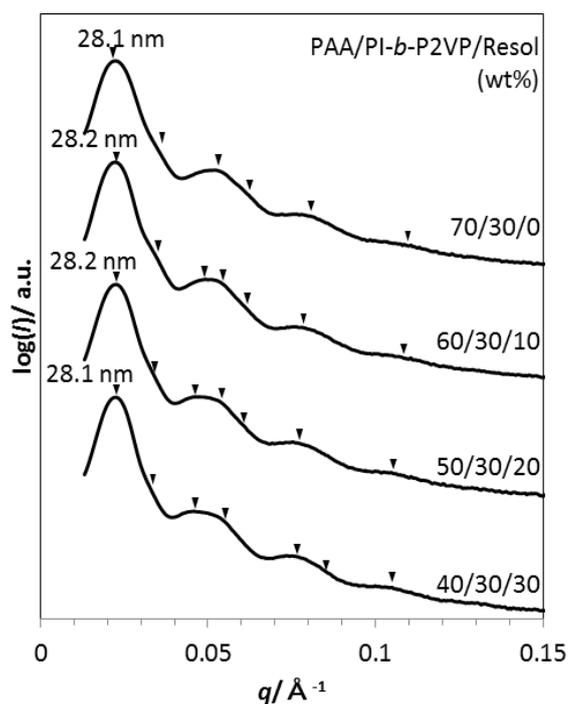


Figure 6-7. SAXS profiles of PAA7/PI-*b*-P2VP3, PAA6/PI-*b*-P2VP3/R1, PAA5/PI-*b*-P2VP3/R2, and PAA4/PI-*b*-P2VP3/R3 composite films as prepared.

恒等周期等および、ピーク位置に変化がほぼ変化がないことから、レゾールを加えた複合膜においても、複合膜 PAA7/PI-*b*-P2VP7 と同様のマイクロ相分離構造を形成していることが示唆された。またこの結果から、レゾールは PAA と同様にブロック共重合体の親水性成分に相溶した上でマイクロ相分離構造をしていることが示唆された。

本章の以降の検討では、複合膜 PAA7/PI-*b*-P2VP3 および複合膜 PAA6/PI-*b*-P2VP3/R1 に焦点を絞り、メソポーラスポリイミド膜の作製を試みることにした。

6-3-3 オゾン分解条件の検討1：オゾン気流中における分解反応

オゾン気流中，水中，ヘキサン中の3種類の方法でオゾン分解法を行い，複合膜の多孔化に最適な条件の検討を行った。

初めに，オゾン気流中における分解反応を行った。初めに，膜表面に対する細孔形成の比較を行った。2時間のオゾン分解の有無，10分間のヘキサン洗浄(Rinse)の有無，240秒の反応性イオンエッチング(Reactive Ion Etching：RIE)の有無，それぞれのパターンをかけ合わせた計8通りの試料を作製し，SEMにより膜表面の観察を行った(Figure 6-8)。その結果，オゾン分解の有無，ヘキサン洗浄有無は表面の細孔形成に影響しないことが分かった。反応性イオンエッチングを行ったサンプルのみ，エッチング耐性比に由来する細孔が形成されることが明らかとなった。

次に，膜内部における細孔形成へのオゾン分解の有無，ヘキサン洗浄の有無の影響を調べるため，SEMにて断面の観察を行った(Figure 6-9)。オゾン分解を2時間行い，ヘキサンによる洗浄を行わなかったサンプルにおいて，膜表面付近および膜内部においてマイクロ相分離構造に由来すると考えられる直径10 nm程度の細孔が形成されていた。他のサンプルでは，明確な細孔の形成は確認できなかった。

膜表面および膜断面の結果より，気流中のオゾン分解は，膜内部において細孔形成が可能であることが示唆されたが，明確な細孔を形成するには至らず，適切な方法では無いと考えられる。気流中でのオゾン分解は気相-固相反応であり，反応が遅いことが考えられ，分解時間が十分でない可能性がある。そのため，更なる条件検討が必要であると考えられる。また，膜内部において細孔が形成されたにも関わらず，膜表面で膜が観察されなかったことから，第5章で作製した膜と同様に，最表面に親水性ドメイン(P2VP, PAA)偏析している可能性がある。また，オゾンガスは最表面においてSEMによる観察で細孔が確認できない平滑な膜に対しても，50 μm 内部まで浸透している可能性が示唆された。

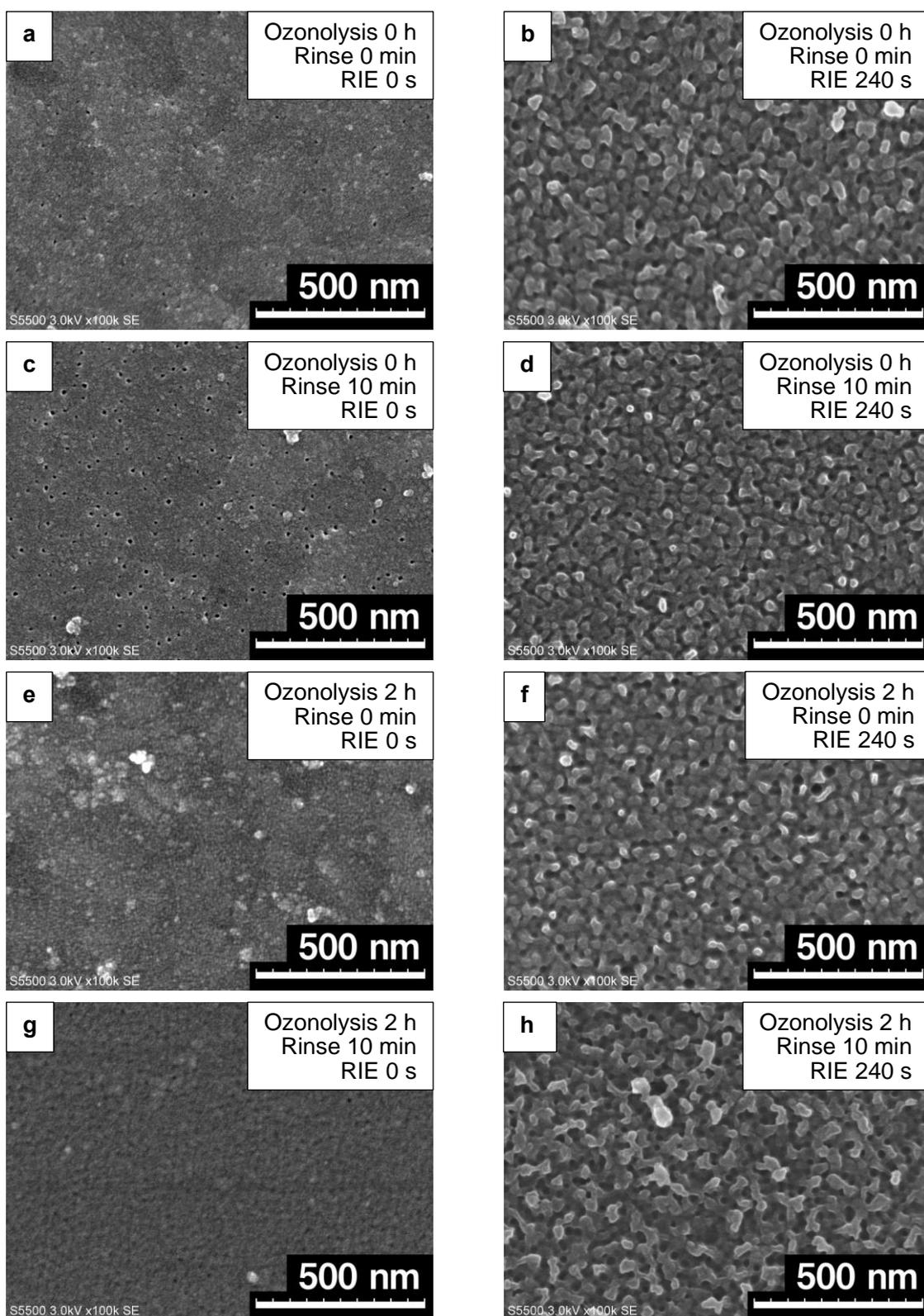


Figure 6-8. SEM images of surface of PAA7/PI-*b*-P2VP3 composite films before and after ozonolysis in O₂/O₃ gas.

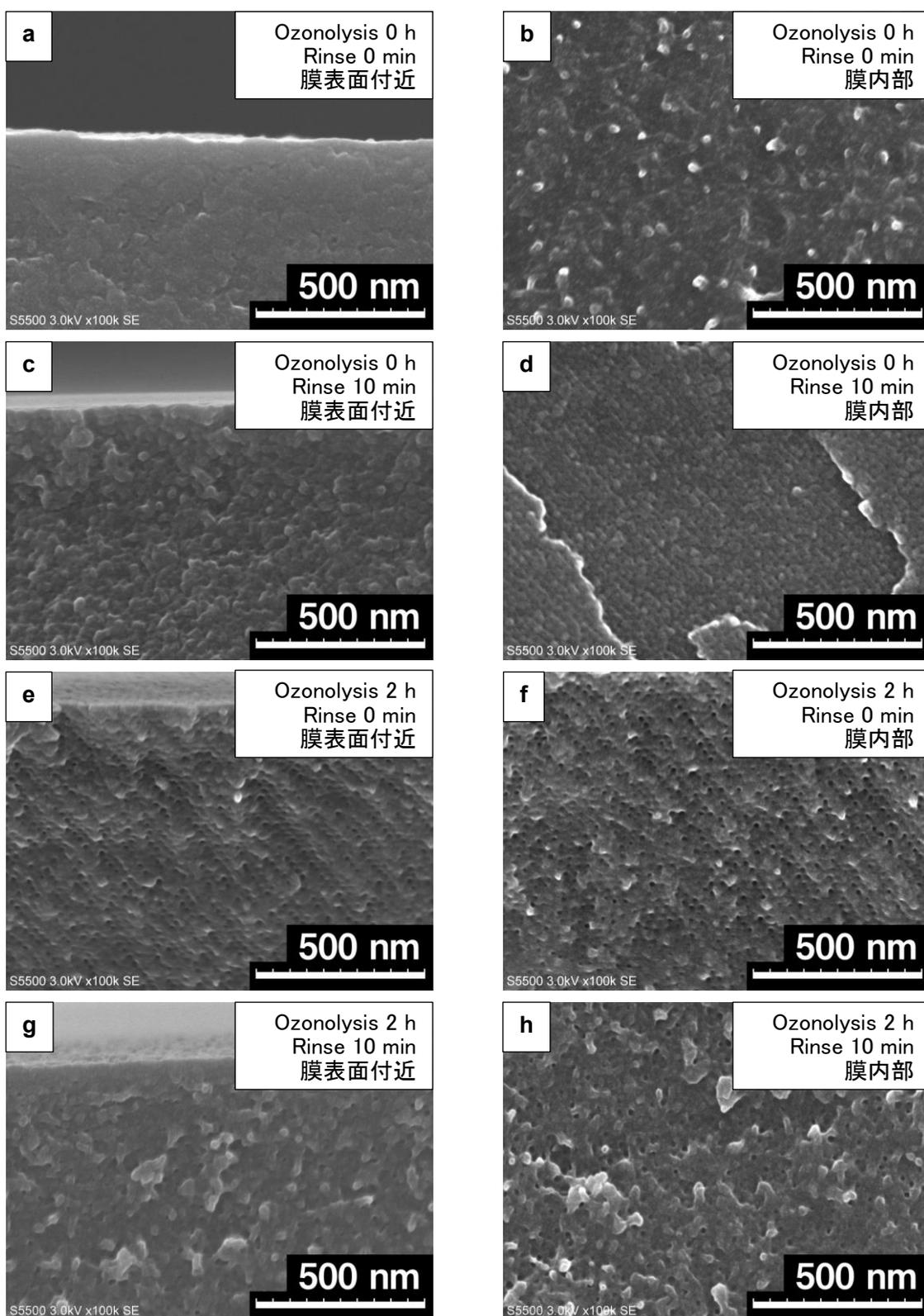


Figure 6-9. SEM images of cross-section of PAA7/PI-*b*-P2VP3 composite films after ozonolysis O₂/O₃ gas.

6-3-4 オゾン分解条件の検討 2：水中における分解反応

次に、水中におけるオゾン分解を試みた。予め水中に 30 分間オゾン进行バブリングしておき、そこに複合膜を任意の時間浸漬し、引き続きオゾンバブリングを行なうことで分解を行った。分解後は、オゾンを含まない水に 2 日間浸漬し洗浄を行った。分解を行わなかったサンプルも比較のため、同様の 2 日間の洗浄を行った。

結果を Figure 6-10 に示す。オゾン分解を行わなかったサンプルについては(a)表面、(b)断面 表面付近、(c)断面 膜内部いずれも、細孔の形成はみられなかった。水中でオゾン分解を 2 時間行ったサンプルは、観察箇所によって表面(d),(e),(f)の構造が異なり、細孔が存在しない箇所や、100 nm の細孔が形成されている箇所など不均一であった。(g)断面 表面付近、(h)断面 膜内部においてマイクロ相分離構造に由来すると考えられる直径約 20 nm の細孔が形成されているが、秩序性が低いことが分かる。

以上の結果より、水中におけるオゾン分解は、オゾン気流中における分解と比較して、分解反応が進行するが、形成された構造の秩序性が低下してしまうことが分かった。この原因として、複合膜のマトリクスである PAA と P2VP は水に対して不溶である一方で、親水性であるため膨潤が生じ初期の構造秩序性が低下したことが考えられる。

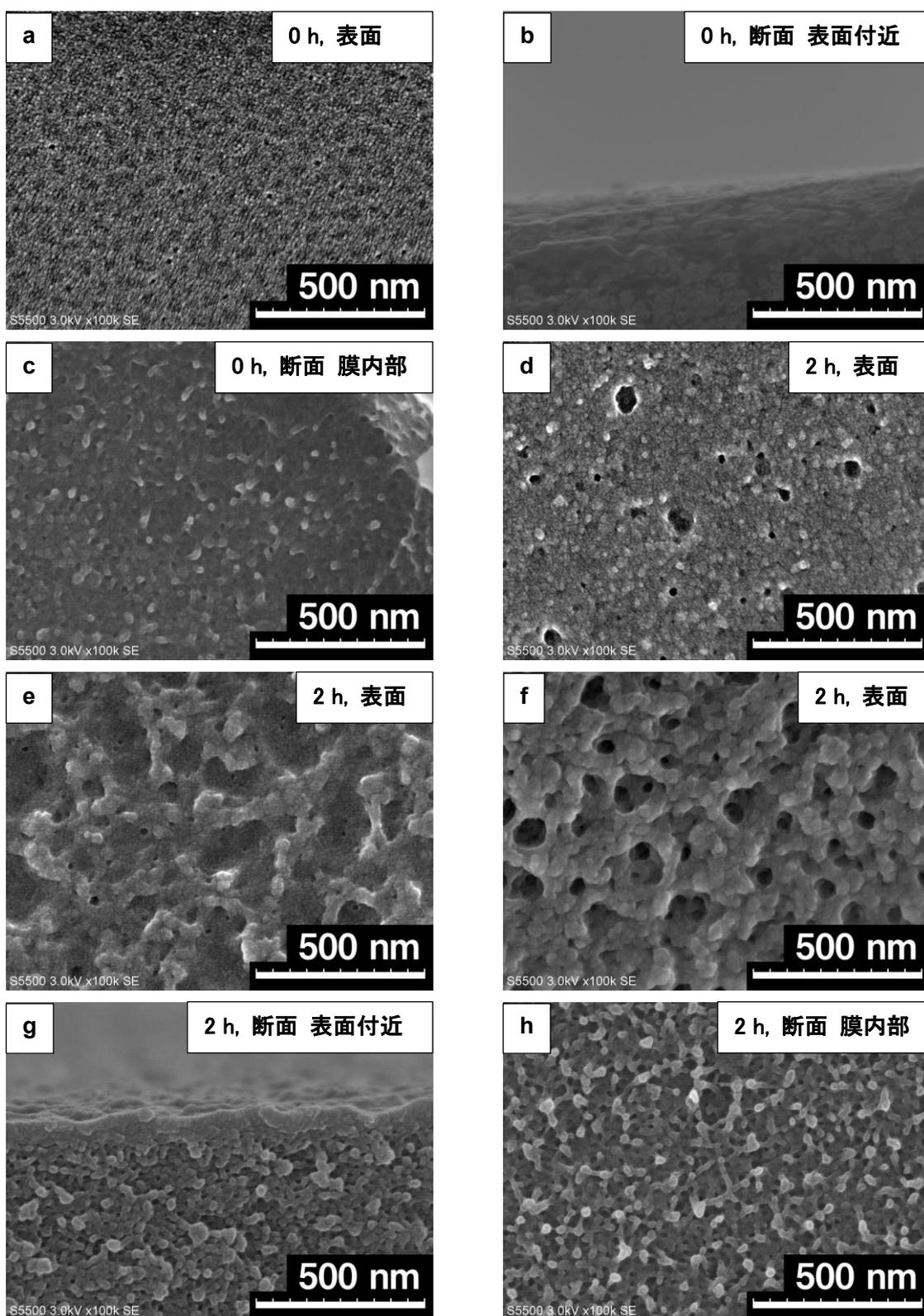


Figure 6-10. SEM images of PAA3/PI-*b*-P2VP3 composite films after ozonolysis in water. (a) 0 s, (b) 60 s, (c) 90 s, (d) 120 s, (e) 180 s

6-3-5 オゾン分解条件の検討 3：ヘキサン中における分解反応

最後に、複合膜のマトリクスである PAA と P2VP にとっての貧溶媒であるヘキサン中における分解を行った。予め 30 分間オゾンをバブリングしておいたヘキサン中に複合膜を浸漬し、2 時間分解を行った後、オゾンバブリングを行っていない新しいヘキサン中に複合膜を 10 分間浸漬することで洗浄を行った。オゾン分解を行わなかったサンプルも比較のため、同様の洗浄を行った。オゾン分解を行わなかったサンプル、および行ったサンプルの表面、表面付近の断面、膜内部の断面の SEM 像をそれぞれ Figure 6-11 に示した。

オゾン分解を行わなかったサンプルの SEM 像(a)(b)(c)からは表面、断面共にブロック共重合体のマイクロ相分離構造に由来する細孔は形成されていなかった。それに対して、ヘキサン中でオゾン分解を 2 時間行ったサンプルの SEM 像(d)(e)(f)からは、表面、断面の表面付近、断面の膜内部においてマイクロ相分離構造に由来すると考えられる細孔径約 20 nm の形成が示唆された。

この結果は、ヘキサンは複合膜のマトリクスである PAA および P2VP に対しては貧溶媒であり、ヘキサンが膜全体に浸透しても大きく膨潤を起こすことが無かったためではないかと考えられる。また、複合膜で球状のマイナードメインを形成していると考えられる PI に対しては良溶媒であるため、ヘキサン中のオゾンが良く浸透し、他のオゾン分解と比較して反応が進みやすかったことが考えられる。

以上のオゾン分解の条件検討の結果、本章では膜表面および膜内部において共に細孔を形成することが可能であった、ヘキサン中でのオゾン分解を採用することとした。

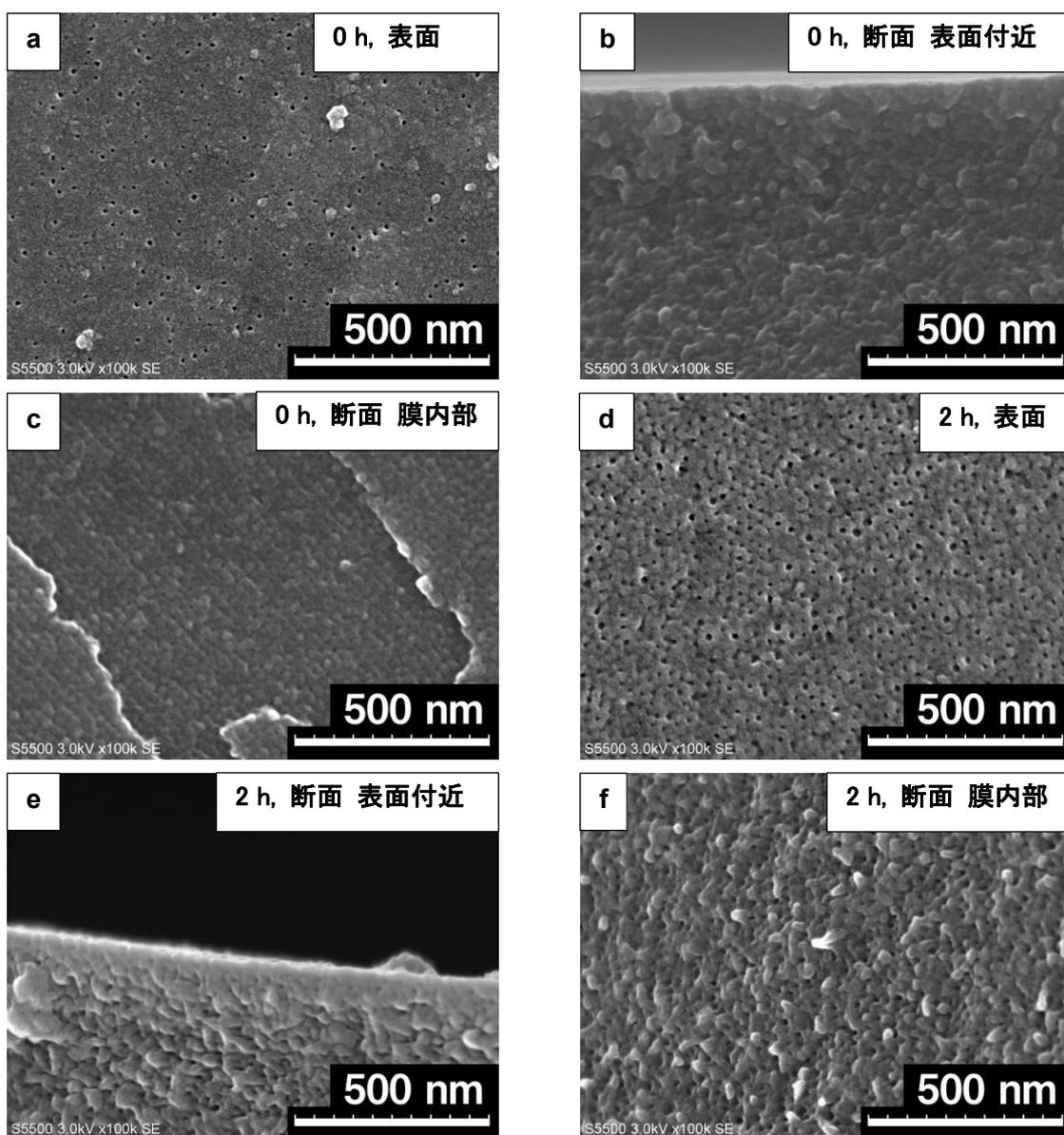


Figure 6-11. SEM images of PAA7/PI-*b*-P2VP3 composite films after ozonolysis in hexane.

6-3-6 PAA/PI-*b*-P2VP 複合膜のオゾン分解とイミド化

複合膜作製後の各プロセスにおけるマイクロ相分離構造の秩序性とイミド化の進行について明らかにするために、複合膜 PAA7/PI-*b*-P2VP3 の SAXS 測定、IR 測定、TEM 観察を行った。SAXS プロファイル(Figure 6-12)から、100 °Cでの熱アニーリングの時点で、マイクロ相分離構造秩序性が低下していることが見て取れる。また、オゾン分解に際して SAXS プロファイルのピークがわずかに明瞭になった。これは、オゾン分解により、ポリイソプレン成分が分解し、多孔化された際に電子密度の差が上昇したことに由来すると考えられる。この結果から、ヘキサン中でのオゾン分解は有機鋳型法を用いてポリイミドに対して細孔を形成する際に有用な手法であることが示唆された。150 °Cおよび200 °Cでのイミド化後は、SAXS プロファイルの高次のピークが消失したことから、細孔の秩序性が低下し、恒等周期長も約36 nmに増大していることが示唆された。

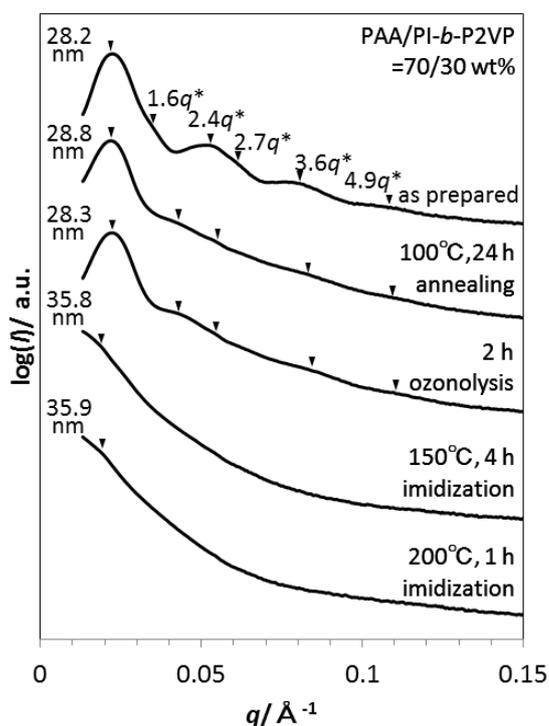


Figure 6-12. SAXS profiles of PAA7/PI-*b*-P2VP3 composite films at each step.

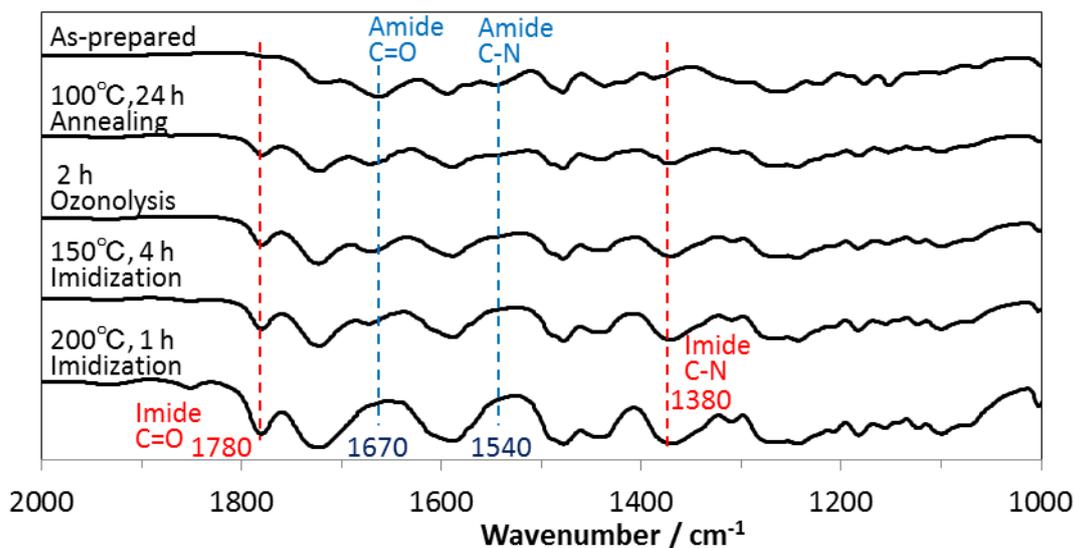


Figure 6-13. FT-IR spectra of PAA7/PI-*k*-P2VP3 composite films at each step.

IR スペクトル (Figure 6-13)から、200 °Cで 1 時間のイミド化の時点でアミド由来の 1670 cm^{-1} , 1540 cm^{-1} のピークが完全に消失し、イミド由来のピーク 1780 cm^{-1} , 1380 cm^{-1} が出現しているため、十分なイミド化が進行したことが示唆された。

オゾン分解後、および各温度におけるイミド化後の断面 SEM 像を示した (Figure 6-14)。オゾン分解後の膜表面付近においては、細孔が観察されなかった。オゾンによって分解した低分子量体が除去できていない可能性が考えられる。オゾン分解後の膜内部においては細孔の周期性は乏しいが、細孔径は処理前の形態を保っていると考えられる。150°Cおよび 200°Cでのイミド化後の SEM 像からは、細孔のサイズが増大し不均一になり 50~100 nm 程度のポーラス膜を形成していることが明らかとなった。

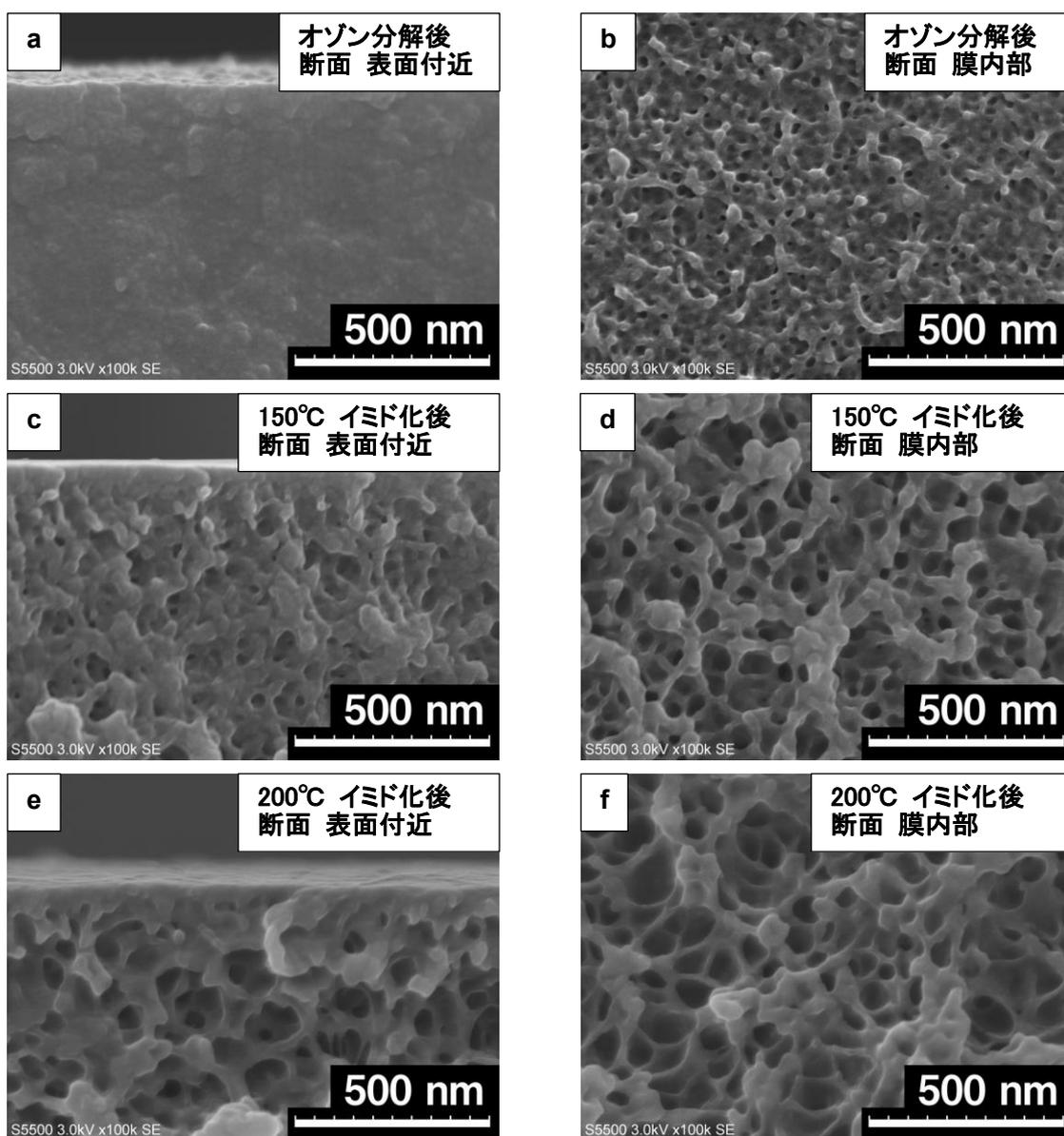


Figure 6-14. SEM images of PAA7/PI-*b*-P2VP3 composite films after ozonolysis in hexane. (a),(b), after ozonolysis, (c),(d), after imidization at 150°C for 4 h,(e),(f), after imidization at 200°C for 1h

6-3-7 PAA/PI-*b*-P2VP/Resol 複合膜のオゾン分解とイミド化

複合膜 PAA6/PI-*b*-P2VP3/R1 作製後の各プロセスにおけるマイクロ相分離構造の秩序性とイミド化の進行について明らかにするために、SAXS 測定、IR 測定、SEM 観察を行った。SAXS プロファイル(Figure 6-15)より、成膜時点から 200°Cでのイミド化の時点まで、恒等周期長およびピーク位置にほぼ変化がなかったことから、製膜時の構造が保たれていることが示唆された。レゾールを添加したサンプルにおいても、オゾン分解は有用な多孔化手法であることが示唆された。

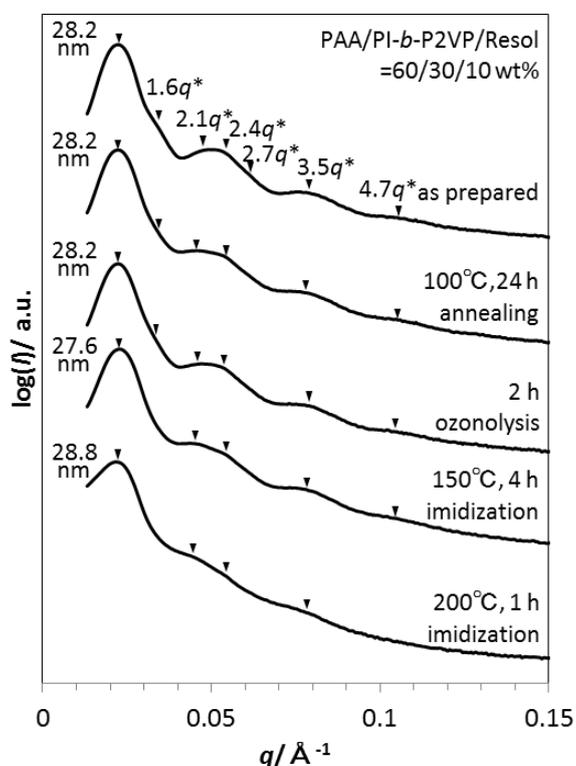


Figure 6-15. SAXS profiles of PAA6/PI-*b*-P2VP3/R1 composite films at each step.

200 °Cで1時間のイミド化を行った膜のIR スペクトル(Figure 6-16)では、アミド基由来の 1670 cm^{-1} , 1540 cm^{-1} のピークが完全に消失し、イミド基由来のピーク 1780 cm^{-1} , 1380 cm^{-1} が出現しており、定量的にイミド化が進行したことが示唆された。

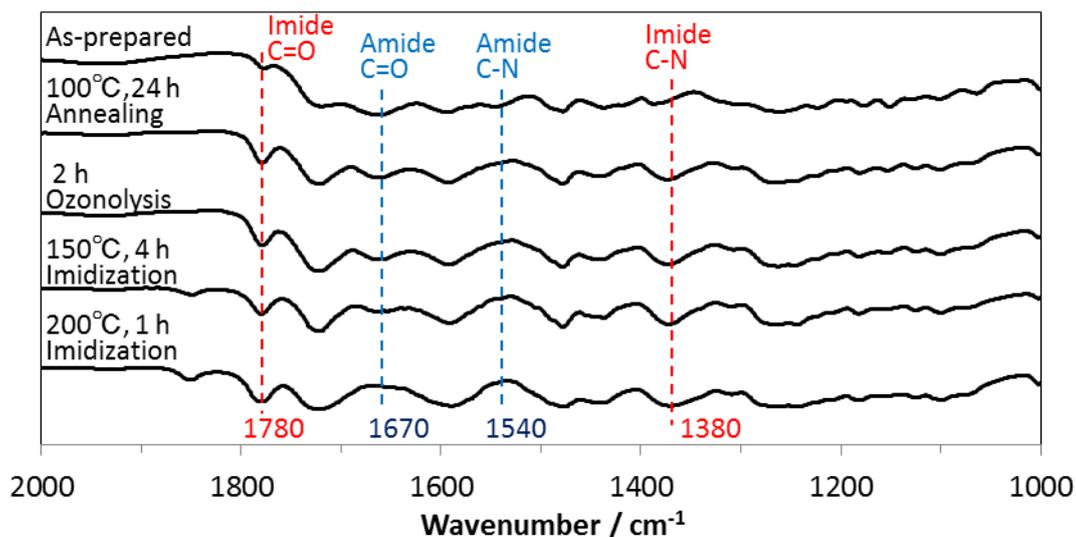


Figure 6-16. FT-IR spectra of PAA6/PI-*b*-P2VP3/R1 wt% composite films at each step.

オゾン分解後、および各温度におけるイミド化後の断面 SEM 像を示した (Figure 6-17). オゾン分解後の像からは、膜表面、膜断面の表面付近、膜の内部の全てにおいて、マイクロ相分離構造に由来する秩序性の高い細孔が全体に形成されていることが分かる。150 °Cでのイミド化後の像からは、膜の最表面では細孔が塞がり、平滑化された様子見受けられる。膜の内部はオゾン分解後と同様に秩序性の高いナノ構造が形成されていることが分かる。200 °Cにおけるイミド化後の SEM 像からも、150 °Cまでの像と比較すると秩序性が低下しているものの、鋳型ブロック共重合体に由来する秩序性の高い多孔構造が膜全体に形成されていることが分かる。得られたポーラスポリイミド膜は自己支持性を有しており、折り曲げ可能な柔軟性を有していた (Figure 6-18).

以上の結果から、構造安定化剤としてレゾールを 10 wt% 添加することで、形成されたマイクロ相分離構造の熱的安定性が改善され、200 °C でイミド化を行った後において、鋳型ブロック共重合体のマイクロ相分離構造に由来する秩序性の高い細孔径約 20 nm, 周期長 約 30 nm の細孔構造を膜全体に有するポリイミド複合膜を作製することに成功した。

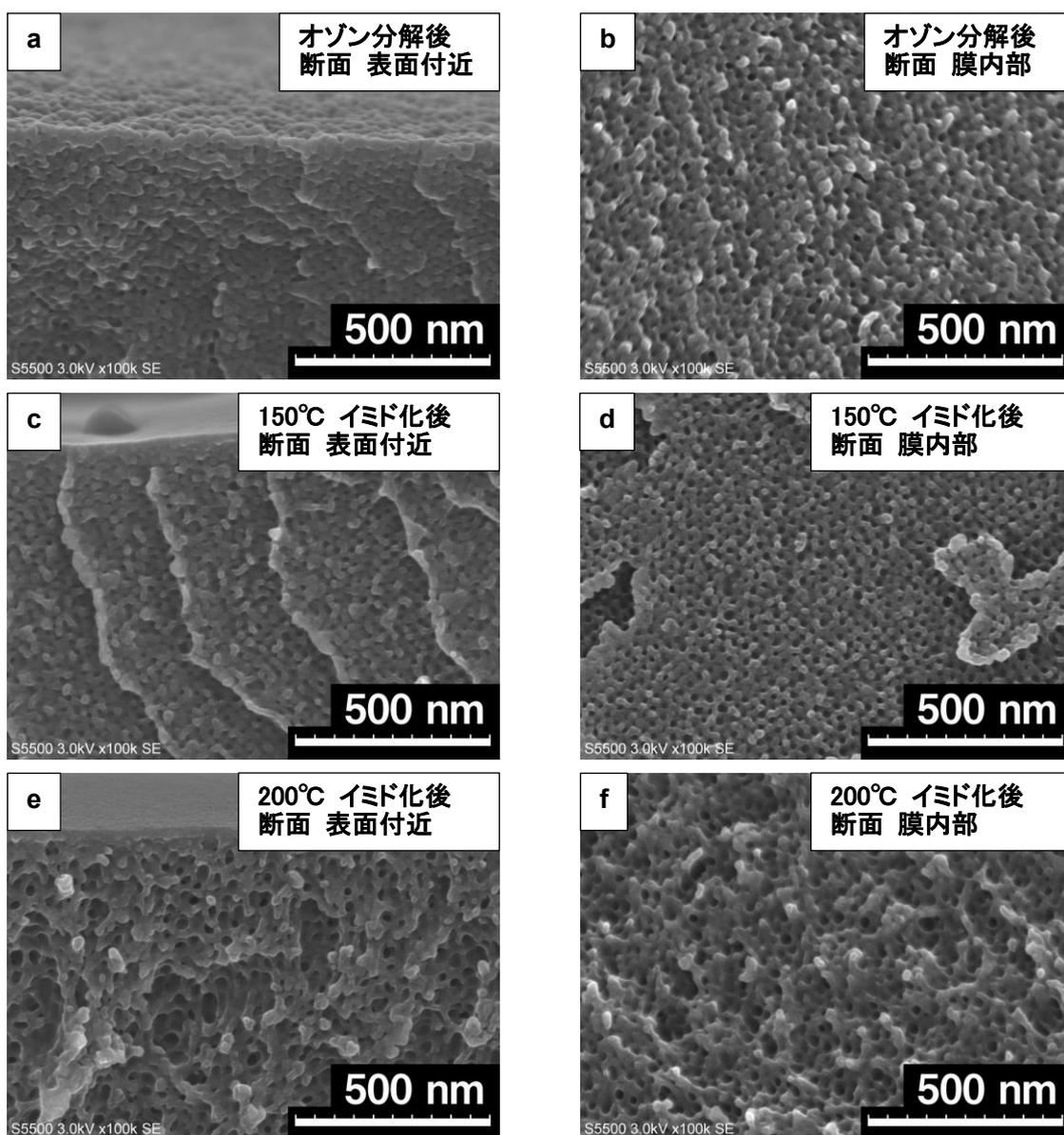


Figure 6-17. SEM images of PAA6/PI-*b*-P2VP3/R1 composite films at each process. (a),(b), after ozonolysis, (c),(d), after imidization at 150°C for 4 h, (e),(f), after imidization at 200°C for 1h



Figure 6-18. Porous polyimide film based on PAA6/PI-*b*-P2VP3/R1.

6-4 結論

本章では、有機鋳型法においてオゾン分解を鋳型ブロック共重合体の分解に用いることで、従来法である熱分解よりも穏やかな条件で多孔化を施し、膜全体に細孔を有するメソポーラスポリイミド膜の作製を行った。

はじめに、PI-*b*-P2VP 膜および PAA/PI-*b*-P2VP 複合膜を作製し、SAXS 測定および TEM 観察によりマイクロ相分離構造の評価を行った。PI-*b*-P2VP は周期長 38.6 nm の P2VP シリンダー構造を示し、複合膜 PAA7/PI-*b*-P2VP3 は周期長 28.2 nm の PI スフィア構造を示した。マイクロ相分離構造の恒等周期長および形態が変化したことから、PAA が鋳型ブロック共重合体の P2VP 成分に選択的に相溶した上で、マイクロ相分離構造を形成していることが示唆された。

第 5 章の結果より、熱イミド化の際の細孔秩序性の低下が危惧されたため、構造安定化剤としてレゾール前駆体を 10~30 wt% 添加した複合膜 PAA/PI-*b*-P2VP/R を作製し、マイクロ相分離構造を SAXS 測定により評価した。SAXS 測定の結果、複合膜 PAA/PI-*b*-P2VP/R はレゾールの添加割合に関わらず PAA/PI-*b*-P2VP と同様のマイクロ相分離構造を形成しており、レゾールが PAA と同様にブロック共重合体の P2VP 成分に選択的に相溶することが示唆された。

次に、作製した PAA/PI-*b*-P2VP 複合膜に対してオゾン分解を実施し、多孔化条件の検討を行った。ヘキサン中で 2 時間のオゾン分解を行った結果、膜表面および膜断面の SEM 観察により、膜表面および膜内部においてマイクロ相分離構造に由来する細孔の形成が示された。細孔径は約 20 nm、細孔中心間隔は約 30 nm であった。

複合膜 PAA7/PI-*b*-P2VP3 と複合膜 PAA6/PI-*b*-P2VP3/R1 それぞれについて、メソポーラスポリイミド作製プロセスにおけるマイクロ相分離構造の秩序性の変化とイミド化の進行に関する知見を得るために、SAXS 測定、IR 測定および SEM 観察を行った。

レゾールを含まない複合膜 PAA7/PI-*b*-P2VP3 は 100°Cでの熱アニーリング

の時点で、マイクロ相分離構造の秩序性が低下し、150°Cでのイミド化の時点でマイクロ相分離構造由来の細孔構造が崩壊し、200°Cでのイミド化後には細孔径が50 nm~100 程度の不均一なポーラス膜を形成していることが明らかとなった。しかし、このサンプルのオゾン分解による多孔化処理の過程においては、ナノ構造の秩序性は保たれており、ヘキサン中におけるオゾン分解は穏やかな条件でのナノ構造創出に有用な手法であることが明らかとなった。

レゾールを10 wt%添加した複合膜 PAA6/PI-*b*-P2VP3/R1 は、製膜時のマイクロ相分離構造が200 °Cでのイミド化後まで保たれていることが明らかとなった。最終的に、複合膜をヘキサン中で2時間オゾン分解した後、200°Cで1時間イミド化することで、ブロック共重合体のマイクロ相分離構造に由来する、細孔径約20 nm、細孔中心間隔約30 nmのポーラスポリイミド複合膜を得ることに成功した。また、得られたメソポーラスポリイミドは自己支持性を有しており、折り曲げ可能な柔軟性を有していた。

今後の課題として、第5章と同様に今回用いたPAAはイミド化時の加熱でマイクロ相分離構造の秩序性が低下してしまうため、鋳型ブロック共重合体との相溶性と耐熱性を併せ持つようなPAAの一次構造の最適化を図ることが挙げられる。また、メソポーラスポリイミド膜のスケールアップを行い、窒素吸着やガス分離透過、引張試験など定量的な評価を行うことが課題となる。

6-5 References

- (1) Lee, J. S.; Hirao, A.; Nakahama, S. Polymerization of Monomers Containing Functional Silyl Groups. 5. Synthesis of New Porous Membranes with Functional Groups. *Macromolecules* **1988**, *21* (1), 274–276. <https://doi.org/10.1021/ma00179a057>.
- (2) Lee, J. S.; Hirao, A.; Nakahama, S. Polymerization of Monomers Containing Functional Silyl Groups. 7. Porous Membranes with Controlled Microstructures. *Macromolecules* **1989**, *22* (6), 2602–2606. <https://doi.org/10.1021/ma00196a010>.
- (3) Lu, S. Y.; Chang, C. H.; Yu, C. H.; Chen, H. L.; Lo, Y. H. Titania Nano-Network Film Templated from Microphase-Separated Block Copolymer and Its Photocatalysis in Fractured Form. *J. Mater. Res.* **2005**, *20* (6), 1523–1528. <https://doi.org/10.1557/JMR.2005.0190>.
- (4) Avgeropoulos, A.; Chan, V. Z. Z. H.; Lee, V. Y.; Ngo, D.; Miller, R. D.; Hadjichristidis, N.; Thomas, E. L. Synthesis and Morphological Behavior of Silicon-Containing Triblock Copolymers for Nanostructure Applications. *Chem. Mater.* **1998**, *10* (8), 2109–2115. <https://doi.org/10.1021/cm970682y>.
- (5) Harrison, C. Lithography with a Mask of Block Copolymer Microstructures. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **1998**, *16* (2), 544. <https://doi.org/10.1116/1.589860>.
- (6) Collins, S.; Hamley, I. W.; Mykhaylyk, T. An Atomic Force Microscopy Study of Ozone Etching of a Polystyrene/Polyisoprene Block Copolymer. *Polymer (Guildf)*. **2003**, *44* (8), 2403–2410. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00113-7](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00113-7).
- (7) Ren, L.; Zhang, J.; Hardy, C. G.; Ma, S.; Tang, C. Cobaltocenium-Containing Block Copolymers: Ring-Opening Metathesis Polymerization, Self-Assembly and Precursors for Template Synthesis of Inorganic Nanoparticles. *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33* (6–7), 510–516. <https://doi.org/10.1002/marc.201100732>.

第7章 総括

本論文では、膜の柔軟性と細孔の秩序性を併せ持つメソポーラスポリイミド膜を得ることを目的に、「架橋方法の改善」と「従来法よりも穏やかな鑄型分解法の利用」という二つのアプローチにより、有機鑄型法におけるメソポーラスポリイミドの作製手法の改良と発展に取り組んだ。以下、各章で得られた結果について総括するとともに今後の展望について述べる。

第2章「三官能アミンを用いた架橋型ポリアミド酸に基づくメソポーラスポリイミド膜の作製」では、有機鑄型法においてポリイミド含有率の低下を伴わない新たな架橋手法を確立することを目的に、三官能芳香族アミン TAPB を用いた架橋型ポーラスポリイミド膜を作製し、その細孔構造について評価を行った。TAPB による架橋構造の導入は、ポリイミド含有率を低下させることなく複合膜に形成されるマイクロ相分離構造の熱的安定性を向上させることが明らかとなった。また、鑄型高分子の熱分解後において、マイクロ相分離構造に由来する幅約 50 nm のスリット状の空隙と約 40 nm の連続孔からなる細孔構造を有するポーラスポリイミド膜を作製することに成功した。

第3章「犠牲的光架橋部位を有するポリアミド酸エステルに基づくメソポーラスポリイミド膜の作製」では、架橋の開始反応を制御可能かつ、ポリイミド含有率の低下を伴わない新たな架橋手法を確立することを目的として、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル (HEMA) を側鎖に有するポリアミド酸エステル (PAAE) を用いてポーラスポリイミド膜を作製し、その細孔構造について評価を行った。PAA(ODPA-BAPB) の塩素化と、その後のエステル化による二段階の高分子反応により、側鎖に HEMA が 7.5 % 導入された PAAE(ODPA-BAPB-HEMA) を合成することに成功した。作製した PAAE/F127 複合膜には周期長 15.0 nm のシリンダー状のマイクロ相分離構造が形成されていることが明らかになった。複合膜に紫外線を照射し HEMA 側鎖のメタクリル基の重合を行った後、

熱処理を行うことで作製したポーラスポリイミド膜からは、熱処理前に形成されていたマイクロ相分離構造が消失したことが分かった。このことから、合成した PAAE は HEMA 側鎖の導入率が低く、PAAE の架橋が十分ではなかった可能性が示唆された。

第 4 章「犠牲的光架橋部位を有するポリアミド酸-アミン塩に基づくメソポーラスポリイミド膜の作製」では、第 3 章の架橋手法を改善し、メタクリル酸 2-(ジメチルアミノ)エチル (DMAEMA) をアミン塩としてポリアミド酸に導入した PAA-DMAEMA 塩を調製し、有機鋳型法を用いることでメソポーラスポリイミドの作製を行った。NMR 測定と粘弾性測定の結果から、鋳型ブロック共重合体 F127 の存在下においても、DMAEMA は PAA と塩を形成した上で紫外線による重合反応が進行し、有機鋳型法における PAA の架橋手法として用いることができることが示された。PAA-DMAEMA 塩/F127 複合膜は周期長 15 nm 程度のマイクロ相分離構造を形成していることが明らかとなった。PAA-DMAEMA 塩/F127 複合膜に対して紫外線を照射して架橋を行った後、熱処理を施してメソポーラスポリイミド膜を作製した。紫外線照射を行った PAA2-DMAEMA 塩/F127 に基づくポーラスポリイミド膜において直径 100 nm 程度の細孔が観察された。DMAEMA 塩による光架橋が有効に働き、熱処理前に形成されていた周期的なマイクロ相分離構造に由来する細孔構造が得られた可能性が示唆された。

第 5 章「反応性イオンエッチングを用いたメソポーラスポリイミド膜の作製」では、有機鋳型法において従来法よりも穏やかな多孔化手法を用いてポーラスポリイミド膜を作製することを目的に、反応性イオンエッチングを利用したポーラスポリイミド複合膜の作製を行った。PAA/P2VP-*b*-PMMA 複合膜をイミド化した後に表面研磨を行い、反応性イオンエッチングを行うことにより、選択的に鋳型ブロック共重合体の PMMA 成分を選択的に除去することに成功した。反応性イオンエッチングは常温でポリイミド膜表面を多孔化し、マイクロ相分離構造由来のメソポーラス構造を膜表面に創出することができることを示した。

得られた細孔の直径は約 25nm, 細孔の中心間隔は約 50 nm であった。

第 6 章「オゾン分解を用いたメソポーラスポリイミド膜の作製」では, 穏やかな多孔化手法を用いて膜全体に細孔を有するポーラスポリイミド膜を作製することを目的に, オゾン分解を利用したポーラスポリイミド複合膜の作製を行った。ヘキサン中における PAA/PI-*b*-P2VP 複合膜のオゾン分解は, ミクロ相分離構造の秩序性を低下させることなく, 常温で厚さ 100 μm の膜全体に対しメソポーラス構造を創出することが可能であることを明らかにした。PAA/PI-*b*-P2VP/resol 複合膜をオゾン分解した後にイミド化することで, 直径約 20 nm, 周期長 28.8 nm の孔を膜全体に有するメソポーラスポリイミドの作製に成功した。得られたメソポーラスポリイミド膜は折り曲げ可能な柔軟性を有していた。

本研究で得られた知見をもとに検討を続けていくことで, 柔軟性, 機械的強度, 熱的安定性を兼ね備えた精密なメソポーラスポリイミド膜を得ることが期待される。有機鋳型法により作製されるポーラス膜の特長である, 細孔形状を制御することが可能であること活かし, 特定の材料への応用を指向した膜を選択的に作製可能になることが期待される。例えば, 低誘電材料に求められるような閉孔かつ空孔率の高い膜や, 濡れ性・接着性の改質を求められる表面のみ細孔を有する膜などが考えられる。あるいは高度に配向制御されたシリンダー状細孔をナノスケールの反応場として用いるなど, 様々な応用が期待できる。さらに, 本研究で展開された有機鋳型法の手法はポリイミドのみならず, 他のナノ構造の形成が困難な縮合系高分子への展開も見込まれることから, 本研究で得られた知見が高分子ポーラス材料分野の発展の一助となることが期待される。

原著論文

- (1) Komamura, T.; Okuhara, K.; Horiuchi, S.; Nabaе, Y.; Hayakawa, T. Fabrication of Well-Ordered Mesoporous Polyimide Films by a Soft-Template Method., *ACS Appl. Polym. Mater.* **2019**, *1* (5), 1209–1219. <https://doi.org/10.1021/acsapm.9b00211>.
- (2) Komamura, T.; Hayakawa, T. Surface Fabrication of Block Copolymer-Templated Polyimide Films by Reactive Ion Etching., *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2017**, *30* (2), 173–176. <https://doi.org/10.2494/photopolymer.30.173>.
- (3) Komamura, T.; Azuma, K.; Nabaе, Y.; Hayakawa, T. Fabrication of Mesoporous Polyimide Composite Films by a Soft-Template Method Followed by Ozonolysis., *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2020**, *33* (5), 573–582. <https://doi.org/10.2494/photopolymer.33.573>.
- (4) Komamura, T.; Nabaе, Y.; Hayakawa, T. Self-assembly of Crosslinked Polyimides Templated by Block Copolymers for Fabrication of Porous Films, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, in preparation.
- (5) Komamura, T.; Spiering, G.; Nabaе, Y.; Moore, R. B.; Long, T. E.; Hayakawa, T. Fabrication of Porous Polyimide Films Based on Photo-Crosslinkable Poly(amic acid) Salt by a Block Copolymer Template., in preparation.

学会発表

1. Japan-Korea Joint Symposium 2015, (Poster, October 28th~31st, 2015, Fukuoka, Japan), “Polymer Self-assembly For Porous Polymer Membranes”, Takahiro Komamura, Kenta Okuhara, Yuan Liu, Ryohei Kikuchi and Teruaki Hayakawa.
2. 高分子学会 第4回東京23区地区懇話会, (ポスター, 2016年3月11日, 東京), “有機鋳型法を利用した架橋型ポリイミドのナノ構造制御”, 駒村貴裕, 早川晃鏡.
3. 第30回 エレクトロニクス実装学会春季講演大会, (口頭, 2016年3月22日~24日, 東京), “ポリイミドの自己組織化多孔質膜の創成”, 駒村貴裕, 奥原健太, 菊地良平, 早川晃鏡.
4. 第65回 高分子学会年次大会, (口頭, 2016年5月25日~27日, 兵庫), “Creation of Periodic Porous Films Based on Crosslinked Polyimides”, 駒村貴裕, 奥原健太, 菊地良平, 早川晃鏡.
5. The 8th Multidisciplinary International Student Workshop (MISW 2016), (Oral, October 8th~9th, 2016, Tokyo, Japan), “High-performance Polyimide Films: A Novel Approach to Periodic Nanoporous Structures”, Takahiro Komamura, Teruaki Hayakawa.
6. 252nd ACS National Meeting, (Poster, October 21st~25th, 2016, Philadelphia, USA), “Creation of periodic nanostructure based on crosslinked polyimide by soft-template method”, Takahiro Komamura, Kenta Okuhara, Ryohei Kikuchi, Teruaki Hayakawa.
7. 第65回 高分子討論会, (口頭, 2016年9月14日~16日, 神奈川), “ブロック共重合体テンプレートによる架橋型ナノ周期性ポリイミド膜の創製”, 駒村貴裕, 菊地良平, 早川晃鏡.
8. 第6回 CSJ 化学フェスタ 2016, (ポスター, 2016年11月14日~16日, 東京), “ブロック共重合体のマイクロ相分離を利用したナノ周期性を有する架橋型ポリイミドフィルムの創製”, 駒村貴裕, 菊地良平, 早川晃鏡.
9. 第26回日本MRS年次大会, (ポスター, 2016年12月19日~22日, 神奈川), “ポリイミド膜におけるブロック共重合体テンプレートに基づく周期的ナノ構造の創製”,

駒村貴裕, 菊地良平, 早川晃鏡.

10. 第 66 回 高分子学会年次大会, (口頭, 2017 年 5 月 29 日~31 日, 千葉), “反応性イオンエッチングを用いるポリイミド膜表面における周期的ナノ構造の創製”, 駒村貴裕, 早川晃鏡.
11. 第 66 回 高分子学会年次大会, (ポスター, 2017 年 5 月 29 日~31 日, 千葉), “オゾン分解を利用する多孔質ポリイミド膜の創製”, 駒村貴裕, 早川晃鏡.
12. The 34th International Conference of Photopolymer Science and Technology, (Oral, June 26th~29th, 2017, Chiba, Japan), “Surface Fabrication of Block Copolymer-Templated Polyimide Films by Reactive Ion Etching”, 駒村貴裕, 早川晃鏡.
13. IUMRS-ICAM 2017, (Poster, August 27th~September 1st, 2017, Kyoto, Japan), “Periodic Nanostructures on Polyimide Film Surfaces Based on Block Copolymer Templates and Reactive Ion Etching”, Takahiro Komamura, Teruaki Hayakawa.
14. Japan-Taiwan Bilateral Polymer Symposium 2017, (Poster, September 5th~7th, 2017, Yamagata, Japan), “Fabrication of Nanostructures on Polyimide Film Surfaces by Soft-Template Method and Reactive Ion Etching”, Takahiro Komamura, Teruaki Hayakawa.
15. 第 7 回 CSJ 化学フェスタ, (ポスター, 2017 年 10 月 14 日~16 日, 東京), “有機鋳型法によるポリイミド膜の形成と反応性イオンエッチングを利用した表面微細構造の創出”, 駒村貴裕, 早川晃鏡.
16. 精密ネットワークポリマー研究会第 11 回若手シンポジウム, (ポスター, 2018 年 3 月 19 日, 東京), “有機鋳型法によるポリイミド複合膜の形成とオゾン分解を利用した微細構造の創出”, 駒村貴裕, 難波江裕太, 早川晃鏡.
17. 第 67 回 高分子学会年次大会, (口頭, 2018 年 5 月 23 日~25 日, 愛知), “有機鋳型法を用いたポリイミド複合膜の作製とオゾン分解によるナノ構造の形成”, 駒村貴裕, 難波江裕太, 早川晃鏡.
18. Polycondensation2018, (Poster, October 14th~17th, 2018, Alexandria, Virginia, USA), “Surface Fabrication of Block Copolymer-Templated Polyimide Films Using Oxygen Reactive Ion Etching”, Takahiro Komamura, Yuta Nabae, Teruaki Hayakawa.

19. 2019 Southeast Polymer Forum, (Poster, July 11st ~ 12nd, 2019, Oak Ridge, Tennessee, USA), “Fabrication of Well-ordered Mesoporous Polyimide Films using Block Copolymer Self-Assembly Template”, Takahiro Komamura, Yuta Nabae, Teruaki Hayakawa.
20. 2019 MII Technical Conference and Review, (Poster, November 4th-6th, 2019, Blacksburg, Virginia, USA), “Fabrication of Well-ordered Mesoporous Polyimide Films and 3D objects using Block Copolymer Self-Assembly Template and Additive Manufacturing”, Takahiro Komamura, Kenta Okuhara, Glenn Spiering, Viswanath Meenakshisundaram, Robert B. Moore, Christopher B. Williams, Yuta Nabae, Teruaki Hayakawa, Timothy E. Long.
21. 259th ACS National Meeting, (Oral, March 22nd-26th, 2020, Philadelphia, USA), “Fabrication of Mesoporous Polyimide Films Through Block Copolymer Templates Under Mild Temperature and Application to Additive Manufacturing”, Takahiro Komamura, Glenn Spiering, Viswanath Meenakshisundaram, Robert B. Moore, Christopher B. Williams, Timothy E. Long, Yuta Nabae, Teruaki Hayakawa.
<https://doi.org/10.1021/scimeetings.0c05097>
22. The 37th International Conference of Photopolymer Science and Technology, (Oral, May 18th-21st, 2020, Makuhari, Chiba, Japan), “Fabrication of Mesoporous Polyimide Composite Films by a Soft-Template Method Followed by Ozonolysis”, Takahiro Komamura, Koei Azuma, Yuta Nabae, Teruaki Hayakawa.

謝辞

本研究を進めるにあたり、実験手法やデータ解析からディスカッション、学会発表、論文執筆に至るまで、終始一貫して多大なるご指導とご鞭撻を賜りました、早川晃鏡 教授、難波江裕太 助教に深く感謝申し上げます。

本論文の審査を担当していただきました、扇澤敏明 教授、松本英俊 教授、戸木田雅利 准教授、道信剛志 准教授に厚くお礼申し上げます。

本研究の一部は、Virginia Polytechnic Institute and State University の Timothy Long 教授の研究室への留学中に実施されました。訪問研究員として快く受け入れてくださった Timothy Long 教授に深く感謝申し上げます。また、様々な実験指導を頂いた Philip Scott 氏、Clay Arrington 氏、Johanna Vandenbrande 氏、および SAXS 測定にご協力頂いた Robert Moore 教授、Glenn Spiering 氏に感謝を申し上げます。

研究室生活における物品の発注や学会参加の手続き等、様々な面で研究活動をサポートして頂きました、秘書の神戸ちさえ 様、三重野真衣 様にお礼申し上げます。第 6 章において一部ポリマーを御提供頂いた吾妻恒栄 氏をはじめとして、度重なるディスカッションに快く応じて頂きました早川研究室の皆様へ感謝を申し上げます。

また、SEM・TEM 観察における様々なサポートを頂きました菊地良平 様を始めとする東京工業大学 オープンファシリティセンター分析部門の皆様へ感謝を申し上げます。

金銭面でのご支援を賜りました、岩井久雄記念東京奨学育英基金、トビタテ！留学 JAPAN、日本学生支援機構に感謝を申し上げます。

最後に、日常生活を様々な面からサポートして頂いた父 駒村俊明、妹 駒村香織、そして友人達に深く感謝いたします。

令和 3 年 1 月 27 日
東京工業大学 物質理工学院
材料系 材料コース 早川研究室
駒村貴裕