

# ゾルーゲル法によるポリ（フェニルシルセスキオキサン）-ポリイミド複合体の作製とその性質

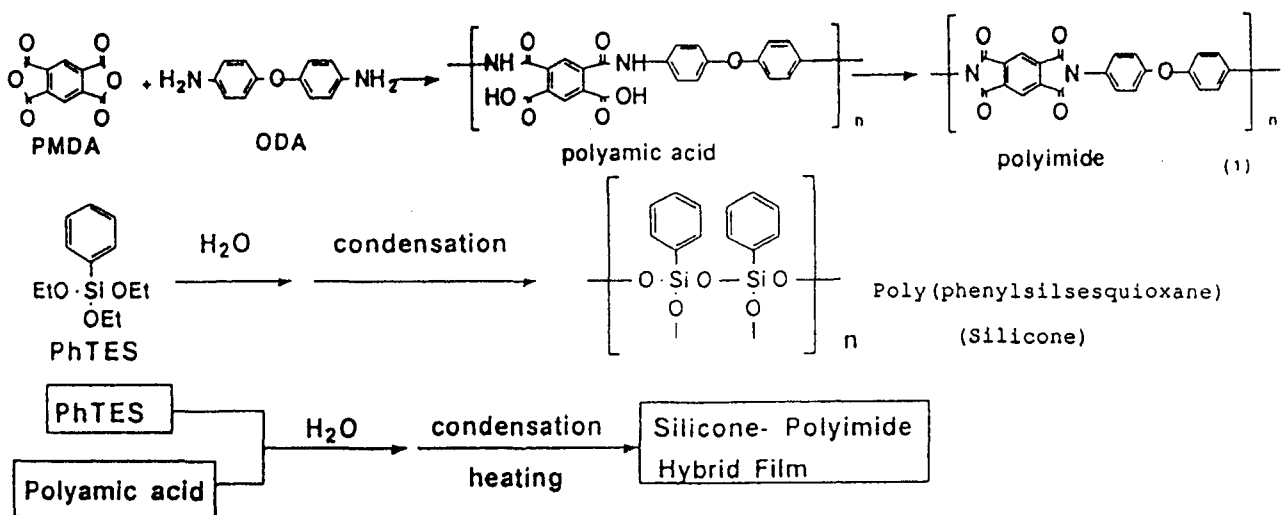
（東工大工） ○伊与久義武・柿本雅明・今井淑夫

## 1) 要旨

出発物質としてフェニルトリエトキシシラン（PhTES）を用いて、PhTESのゾルーゲル反応をポリイミド前駆体であるポリアミド酸のDMAc溶液中で行なうことによりシリコン-ポリイミド複合体を作製した。得られた複合体はシリコン含有率が45wt%のものまで黄色透明であったがそれ以上のシリコン含有率の複合体は黄色半透明であった。また、得られた複合体の機械的性質は出発物質としてメチルトリエトキシシラン（MTES）を用いた場合とほぼ同等であったが、シリコン含有率が高い場合に引張強度が改善された。

## 2) 緒言

我々はすでに、耐熱性高分子であるポリイミドの前駆体であるポリアミド酸の有機溶液中で、メチルトリエトキシシランの加水分解・重縮合を行なうことにより、シリコン-ポリイミド複合体が作製できることを明らかにし、その性質について報告してきた<sup>1, 2)</sup>。一方、シリコンの機械的性質や熱的性質を改善するために、一部あるいは全部のメチル基をフェニル基に置き換える方法が知られている。今回我々は出発物質としてPhTESを用い、これをポリアミド酸のDMAc溶液中で反応させることによりフェニル基を有するシリコンとポリイミドとの複合体を作製し、メチル基を有する複合体と比較したので報告する。



### 3) 実験

ビス(4-アミノフェニル)エーテル(ODA)と、無水ピロメリト酸(PMDA)より合成したポリアミド酸のDMAc溶液に、水を所定量加え、溶液が均一になるまで30分攪拌し、さらにPhTESを所定量加えて溶液が均一になるまで3~8時間攪拌した。得られた均一溶液をガラス板上に流延し、60℃に保った乾燥器で12時間乾燥した。さらに真空中100℃、200℃、300℃で1時間ずつ熱処理を行なうことによりシリコーン-ポリイミド複合体を得た。

### 4) 結果と考察

仕込んだPhTESの量を種々に変化させて、種々のシリコーン含有率を持つ複合体を作製した。結果を表1に示す。ここに示したシリコーン含有率は仕込んだPhTESが完全に反応したと仮定して計算した値である。シリコーン含有率が75wt%まで自立フィルムとして複合体が得られた。また、シリコーン含有率が45wt%の複合体までは黄色透明なフィルムが得られたが、それ以上のシリコーン含有率の複合体は黄色半透明なフィルムが得られた。MTESを用いて複合体を作製した場合、シリコーン含有率が10wt%を越えるとフィルムが半透明となることから考えて、PhTESを出発物質として用いた場合には得られる複合体の透明性が改善されることが明らかになった。

Table.5-1 Preparation of Silicone-Polyimide Hybrid Films

NO.	Polyamic acid <sup>1)</sup> (g)	H <sub>2</sub> O (ml)	PhTES (ml)	Silicone <sup>2)</sup> (%)	Remarks <sup>3)</sup>
1	10.0	1.0	0.00	0	TP
2	10.0	1.0	0.15	8	TP
3	10.0	1.0	0.31	15	TP
4	10.0	1.0	0.74	30	TP
5	10.0	1.0	1.42	45	TP
6	10.0	1.0	2.60	60	TL
7	10.0	1.0	5.19	75	TL

1) 10% DMAc solution.

2) Wt% Silicone in the final product.

3) TP; transparent film, TL; translucent film.

得られた複合体の固体<sup>29</sup>Si-NMRスペクトルを図1に示す。シリコーン含有率は75wt%である。今回の実験で得られたシリコーン成分中には縮合の進行度によって3種類のケイ素原子の環境が考えられる。これらを図式1のようにQ1~Q3と定義すると、得られた複合体中のシリコーン成分の多くはQ3種であり、わずかにQ1とQ2を含むことが明らかになった。

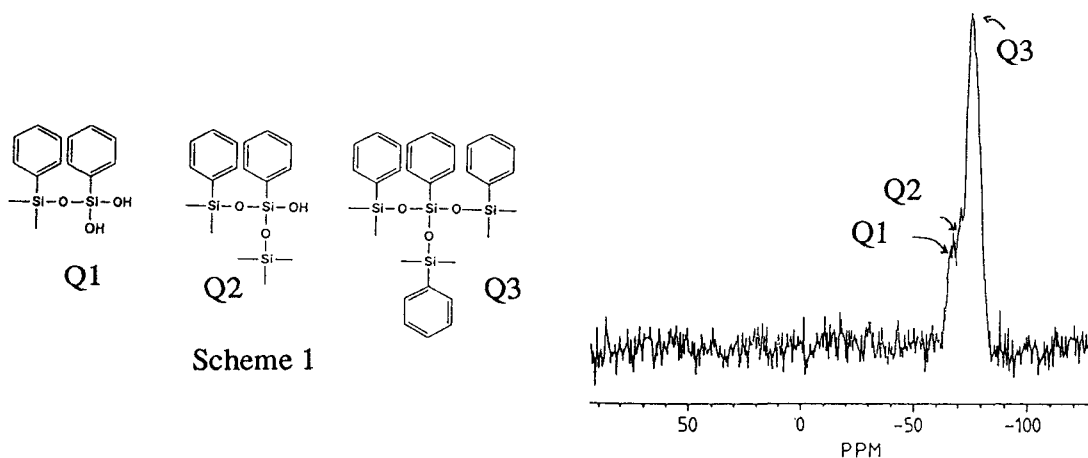


Fig. 1  $^{29}\text{Si}$ -NMR Spectrum of Silicone-Polyimide Hybrid Film

次に、得られた複合体の破断面をSEMにより観察した結果を図2に示す。比較のために同じシリコン含有率のMTESからの複合体の断面も示した。PhTESからの複合体の場合、シリコン含有率が45wt%のフィルムまでは透明であり、断面からシリコン粒子を確認することができなかった。SEMの解像度から考えて、分散シリコンの粒子径は100nm以下であると考えられる。一方、シリコン含有率が75wt%のフィルムからは約 $1\mu\text{m}$ のシリコン粒子が分散している様子が観察された。同じシリコン含有率を有するMTESからの複合体の場合には分散シリコンの粒子径は約 $10\mu\text{m}$ であったことより、フェニル基の導入によって分散シリコンの粒子径は小さくなることが明らかになった。



Fig. 2 SEM Photographs of Silicone-Polyimide Hybrid Films

続いて、得られた複合体の動的粘弾性を測定した。貯蔵弾性率曲線を図3に示す。貯蔵弾性率はシリコン含有率が増加すると低下した。これは導入したシリコン成分がポリイミドに対して柔らかい成分として作用していることを示している。次に、 $\tan\delta$ 曲線を図4に示す。 $420^\circ\text{C}$ 付近にポリイミドのガラス転移によるピークが見られた。 $\tan\delta$ のピークの強度はシリコン含有率が増加すると低下した。これはシリコン成分の導入によって、ポリイミド成分のガラス転移温度付近での分子運動が制限されていることを示している。従って、シリコンとポリイミドとの界面では相互作用が働いていると考えられる。

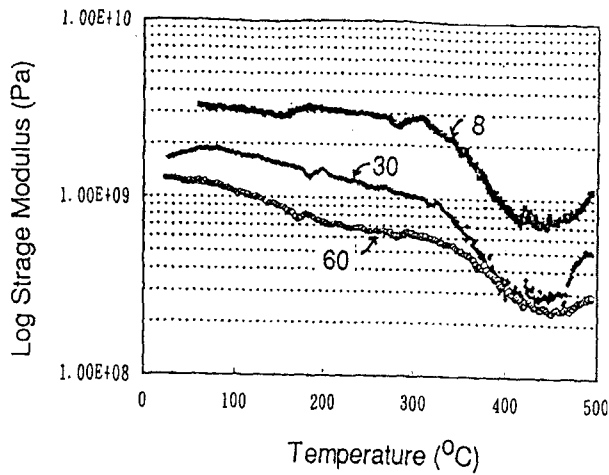


Fig. 3 Storage Modulus Curves of Silicone-Polyimide Hybrid Films

次に、引張試験を行なった結果を図5に示す。まず引張強度に関しては、シリコン含有率が増加するに従って低下する傾向があった。しかしながらMTESを用いた場合と比較してPhTESを用いた場合にはシリコン含有率が45wt%の時点で、強度は2倍となった。これはPhTESを用いた場合には小さなシリコン粒子が均一に分散しているためであると考えられる。続いて破断伸び、引張弾性率であるが、これらはシリコン含有率が増加するに従い低下した。また、PhTES、MTESいずれの出発物質を用いた場合にもほぼ同様の傾向を示した。以上よりポリイミドにシリコン成分を導入することによって、複合体の弾性率は低下するが同時に引張強度、破断伸びも低下することが明らかになった。しかしながらPhTESを出発物質として用いることにより、複合体中のシリコン粒子は小さくなり引張強度が改善されることが明らかになった。

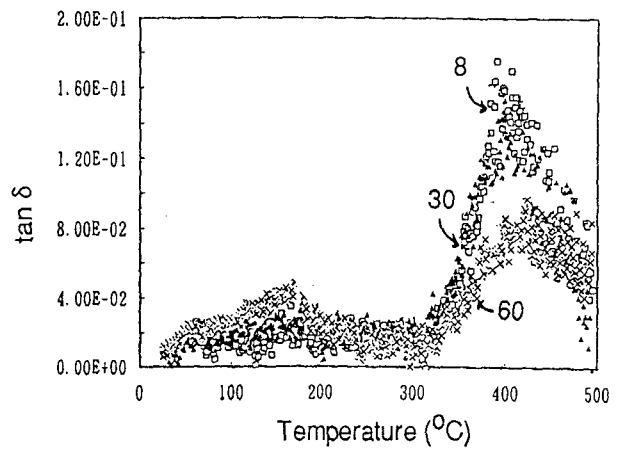


Fig. 4 Tan  $\delta$  Curves of Silicone-Polyimide Hybrid Films

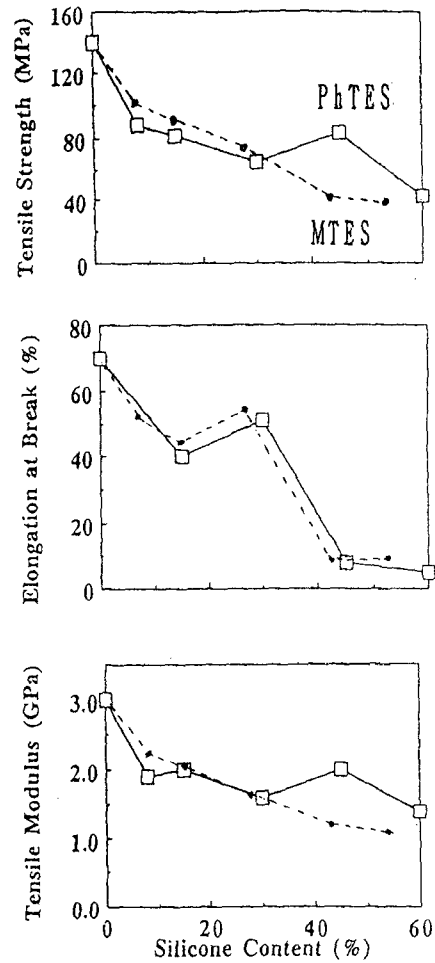


Fig. 5 Tensile Properties of Silicone-Polyimide Hybrid Films