

# 芳香族ポリイミドの合成と機能化の新展開 —ポリイミド—シリカハイブリッド材料を中心として—

東京工業大学工学部有機材料工学科

柿本 雅明

## 1. はじめに

芳香族ポリイミドが、その耐熱性と機械特性をかわれて大いに発展したのは周知の通りである。表1にポリイミドの特性と機能の概略を示す。機能面を見てもみると、液晶配向膜やフォトレジスト材料はすでに商品化され、最近では真空蒸着ポリイミド薄膜やフッ素化ポリイミドが次の機能性ポリイミドとして出発しようとしている。ポリイミドは機械特性や電気特性ばかりでなく、化学的にも興味ある反応性を示し、種々の方法で機能化が可能である。ポリイミドは不溶、不融であるため、可溶性前駆体高分子であるポリアミド酸の段階でフィルム等に成形され、300℃の熱処理によりポリイミドとされる。このプロセスは煩雑であるが、逆にこれによりポリイミドの高性能化が可能となったと言える。本稿ではポリイミドの機能化の一例としてゾルーゲル法を応用したポリイミド—シリカハイブリッド材料の作製について述べる。

表1 ポリイミドの特性と機能

<b>1. Performance</b>
High Tg, Tm, and Td
High Strength and Modulus
Low Crystallinity
<b>2. Functionality</b>
Low Dielectric Constant
Photoresists
Ultra Thin Films
Composites

## 2. ポリイミド—シリカハイブリッド材料の作製

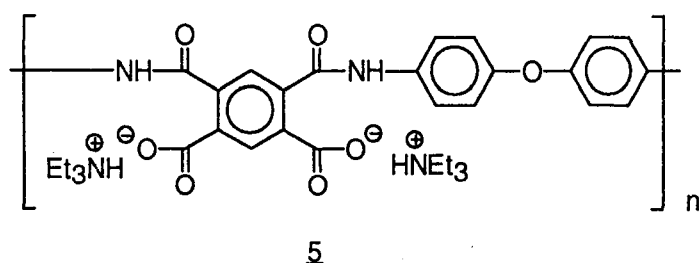
ゾルーゲル法は金属アルコキシドから出発し、加水分解と縮合反応を経て無機物である金属酸化物を合成する方法で(式1)、純粋な金属酸化物が比較的低温で得られることから注目されている。金属がシリカの場合には、ガラスの機能化という観点から、有機物とガラスのハイブリッドの作製に応用されてきた。たとえばホールバーニング効果を示す有機材料の固定化が報告されている。

高分子同士は容易に相溶しないが有機の低分子化合物である金属アルコキシドと高分子は相溶する可能性が高い。そこで、高分子と金属アルコキシドを溶液中で混合し、ゾルーゲル反応を進行させながら成形するという方法で、高分子



とした（スキーム1の上段）。<sup>1)</sup> 得られたハイブリッドフィルムの走査型電子顕微鏡（SEM）写真（図1）によれば、生成したシリカの粒径は2～8 μmで、マトリックスであるポリアミドとは大きく相分離しており、シリカ含量が8%を越えると不透明になった。熱重量測定においてポリアミドの分解温度以前にも重量減少が観察されたが、これは、ハイブリッドフィルム中のシリカ相で完結していなかったゾルーゲル反応が進行し、生成した水が蒸発したためと考えられる。機械特性は比較的良好で、70%のシリカを含有したフィルムでも自己支持性を有していた。

ポリアミド酸-シリカハイブリッドフィルムを作製するときに使用した溶媒であるDMAcはポリアミド酸には良溶媒であるが、TEOSやそれから生成するシリカ成分にとっては貧溶媒となる。そこで、スキーム1の下段に示すように、溶媒をシリカ成分にとって良溶媒であるメタノールにかえて同様の実験を行った。<sup>2)</sup> ここで、ポリアミド酸自身はメタノールには溶解しないので、ポリアミド酸のかわりにそのトリエチルアミンの塩 $\underline{5}$ を使用した。



得られたハイブリッドは、50%のシリカ含量のものであっても見た目に透明であった。ところが、空气中800℃でポリアミド成分を分解し、

残ったシリカ成分のSEM写真によると、0.2 μmの粒径の均一な粒子が連続しているモルホロジーが観察された（図2）。同じモルホロジーがハイブリッドフィルムをヒドラジン処理してポリアミド成分を除去したときにも観察されることから、300℃での熱処理により発生したモルホロジーではないことがわかる。

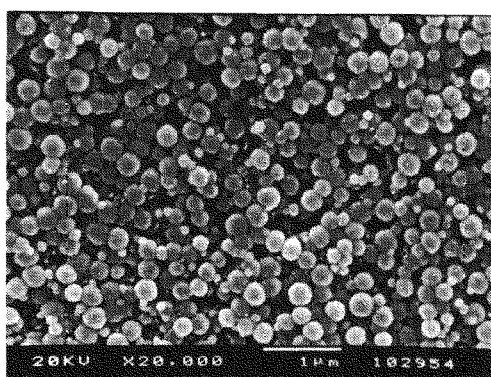
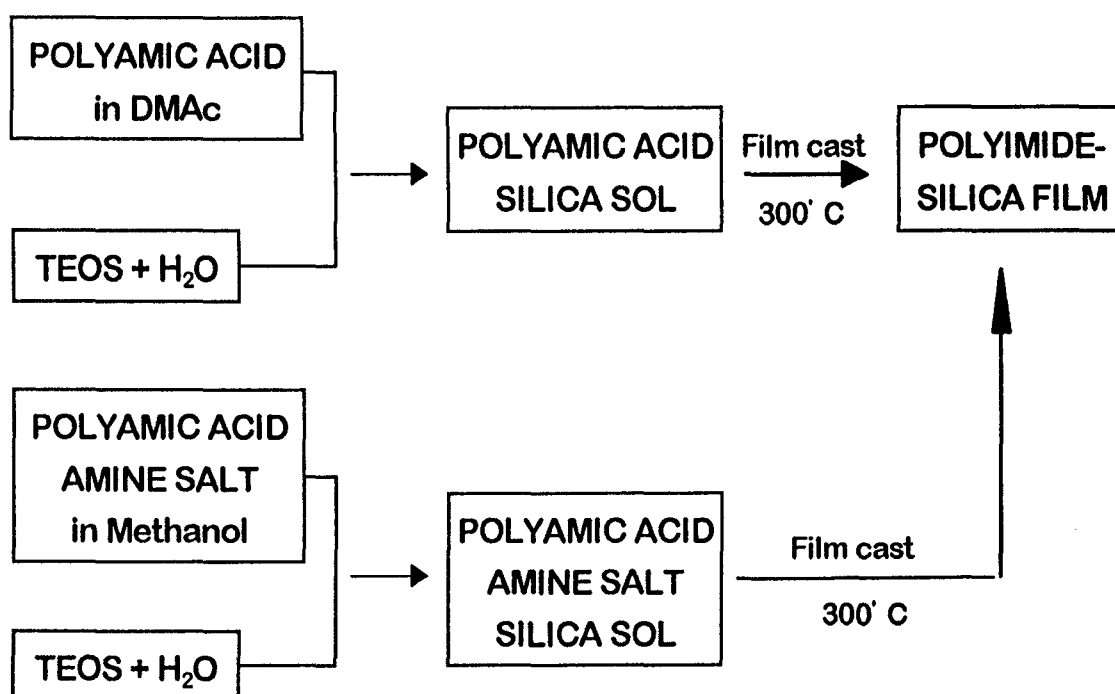


図2. メタノール法により作製したポリアミド-シリカハイブリッド材料（シリカ含量40w%）の破断面のSEM写真

一方、光学顕微鏡によりスピノーダル分解による相分離構造が観察され、粒子の連続構造がSEM写真に見られることとも考え合わせると、ハイブリッドのモルホロジーは「反応誘起相分離」<sup>3)</sup>により生成したものと考えられる。すなわち、ポリアミド酸トリエチルアミン塩 $\underline{5}$ とTEOSは溶液状態で相溶しているがゾルーゲル反応の進行に伴いシリカ成分の分子量が大きくなり相分離を起こす。このとき、スピノーダル型

Scheme 1



の相分離を起こし、その後、シリカ成分は球形化してゆく。相分離がスピノーダル型であるため、最終的に得られた球状のシリカは連続相となる。また、相分離した後のシリカ相で球形化するため、粒径がそろふこととなる。一方DMAc法の場合には、SEM写真では大きく相分離しており、反応誘起相分離の機構ではないように思われるが、この場合にも光学顕微鏡によりスピノーダル分解による相分離構造が観察されたことから、メタノール法と同じ機構による相分離であると思われる。

さて、溶媒の違いによりこれだけ大きなモルホロジーの差がでる理由であるが、均一溶液からシリカ成分の分子量の増大により相分離が起こる点は、溶媒がDMAcでもメタノールでも同じスピノーダル分解であると思われる。DMAcが溶媒の場合には、DMAcがシリカ相にとって貧溶媒であるため、相分離がシリカ成分の分子量があまり大きくないところで起こる。この状態では、TEOSもしくは低分子量のシリカ成分が多く存在しており、相分離したシリカを核に成長し、結果的に数 $\mu\text{m}$ 径のシリカに成長したものであると思われる。一方、メタノールはシリカ成分の良溶媒であるため、シリカ成分は高分子量化し、スピノーダル分解が十分に進行した後に球形化すると考えられ、DMAcの場合と比べて球形が小さくしかも連続したモルホロジーが出現したものと考えられる。

このようにして得られたポリイミド-シリカハイブリッドの動的機械特性を

図3に示す。貯蔵弾性率はシリカ成分が増加すると大きくなり、固いものを混入した効果がよく分かる。また、 $\tan \delta$ のピークがポリイミドのガラス転移温度で観察された。この大きさは、DMA c法の場合、シリカ成分が増加してもあまり大きくは変化しないが、メタノール法の場合には大きく減少する。これは、固いシリカ成分が粒子の連続した緻密なネットワークを形成して、ポリ

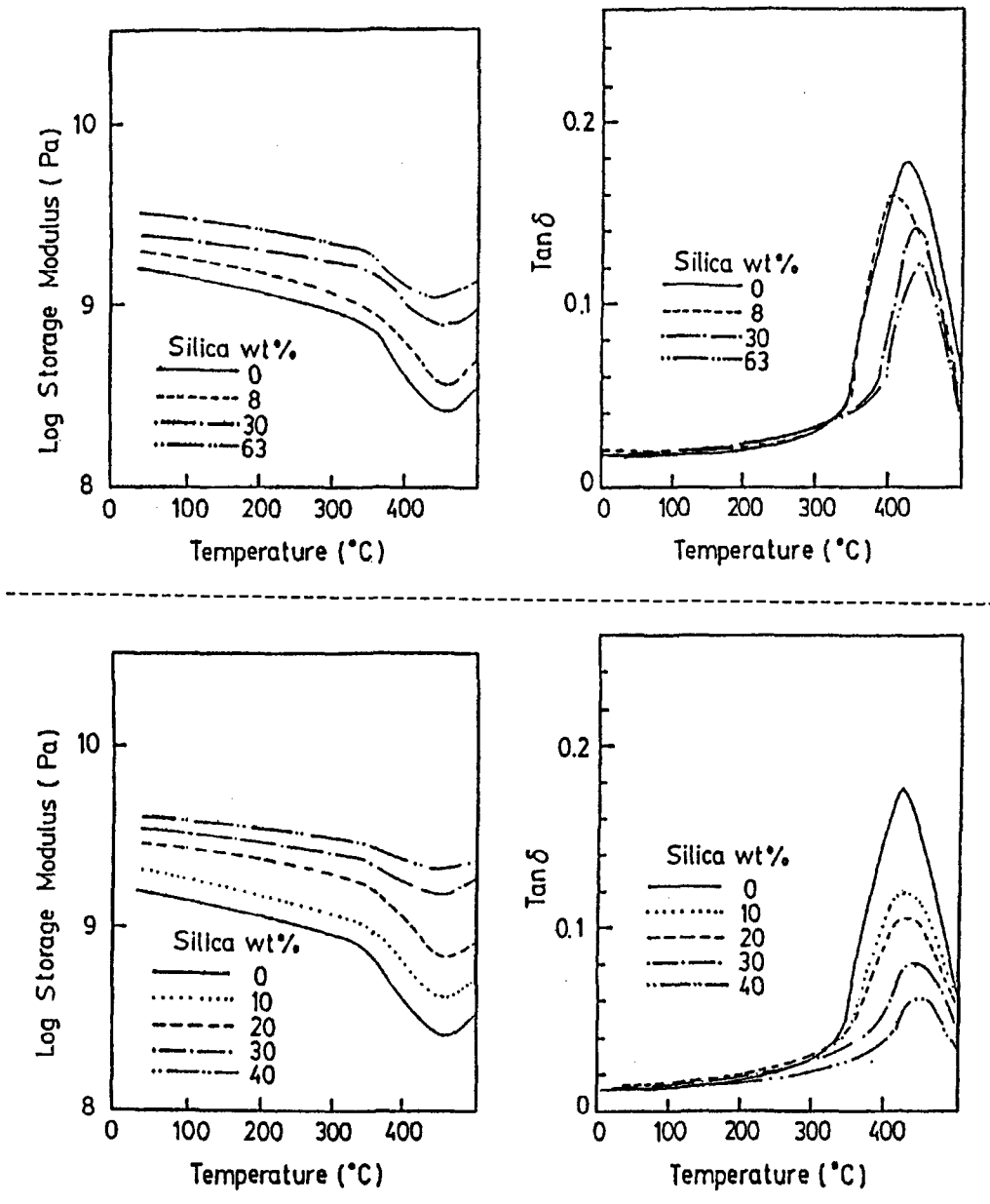
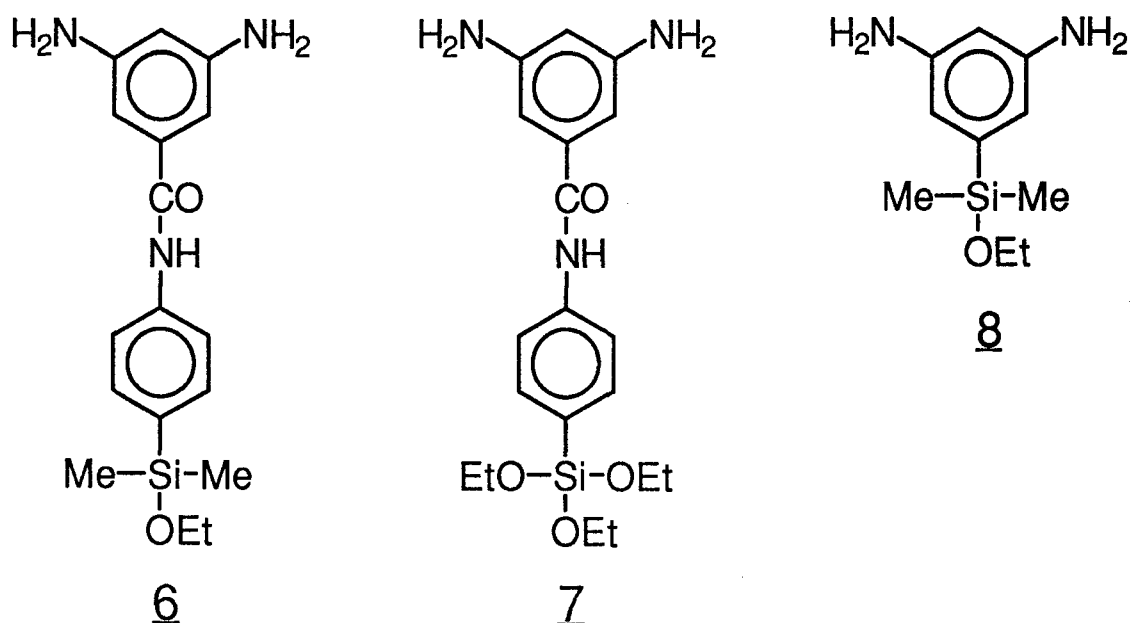


図3. ポリイミド-シリカハイブリッドフィルムの動的機械特性  
 上半がDMA c法、下半がメタノール法

イミド分子の運動が制限されているためと考えられる。メタノール法で作製したハイブリッドフィルムはDMA c法で作製したものよりも脆く、シリカ含量50%のフィルムしか作製できなかった。この事実もシリカ相のネットワーク形成を支持しているとともに、DMA c法で作製されたハイブリッドでは、ポリイミド相が連続相になっていることを示している。

つぎに、シリカの粒径を制御する目的でポリイミドにエトキシシリル基をペンドラント型で導入することを試みた、<sup>4)</sup>エトキシシリル基を有するジアミン6, 7, 8を合成し、ピロメリト酸無水物に対して4,4'-ジフェニルエーテルと共重合する形でポリアミド酸を得た。このジアミン成分はシリカ相とポリイミド相とを連結し、相溶剤として働くはずである。共重合ポリアミド酸を使用してDMA c溶媒中、前述の操作によりポリイミド-シリカハイブリッドフィルムを作製した。ポリアミド酸中のエトキシシリル基の量と得られたハイブリッドフィルムの外観を比べてみると、エトキシシリル基の量が多いほど透明なフィルムが得られる。これらのSEM写真では、シリカは独立した粒で存在しているものの、エトキシシリル基の量が多くなると粒径は減少し、マトリックスのポリイミドに包まれた状態で存在することが明らかとなった。図4に示すSEM写真で、BEIは後方散乱(Back Scattered)法、SEIは2次イオン電子(Secondary Electron's Image)法により測定されたもので、SEIの像の方がより表面を観察している。このようにして作製されたハイブリッドフィルムの動的粘弾性を図5に示すが、エトキシシリル基の量が増加するにつれ $\tan \delta$ の値は減少し、ポリイミドの運動が制限されていくのがわかる。



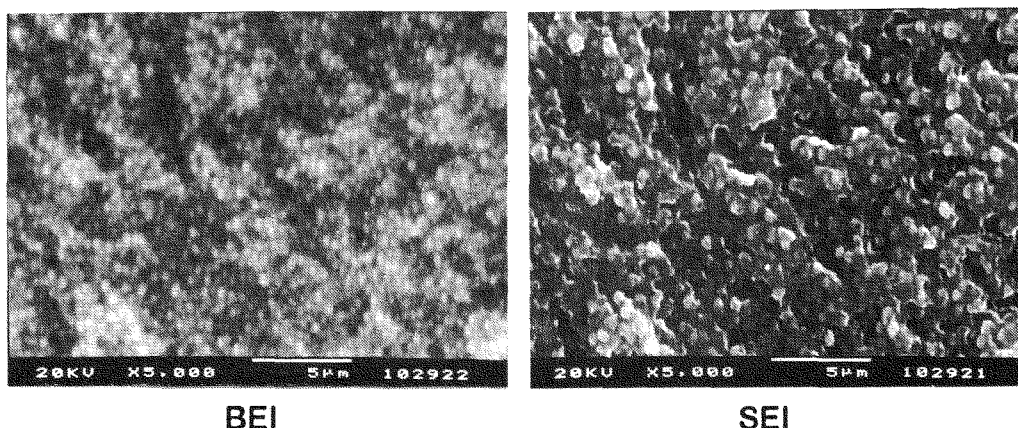


図4. ジアミン7 (20%) とジアミン2 (80%) から合成されたポリイミドとシリカとのハイブリッドフィルム (シリカ含量69wt%) の破断面のSEM写真

TEOSを使用すると理想的には無機物であるシリカが生成する。しかし、メルトリメトキシシランをTEOSの代わりに使えば、メチル基が導入されたゲルが生成するはずで、これはシリコンゴムとして知られているものである。ポリイミドとのハイブリッドはTEOSを使用したときと同じ方法で作製でき、<sup>5-7)</sup> DMAc 溶媒で作製した場合、シリカとのハイブリッドと同じようなモルホロジーが観察された。大きく異なるのは機械特性で、シリカとのハイブリッドの場合には弾性率は増大し、硬い成分の導入が特徴づけられたが、シリコンとのハイブリッドにおいては、弾性率は減少しむしろタフな材料としての性質が観察された。

### 3. おわりに

以上、ポリイミド-シリカハイブリッド材料の作製について述べた。総じて言えることは、ハイブリッドの形成が単にシリカの粒をポリアミド酸の溶液中で混合した場合とは大きく異なるという点である。つまり、ゾルーゲル法で作製した場合にはより多量のシリカを均一な粒径で導入することができる。これによりハイブリッドの機械特性は向上する。この点は大変興味深く、ゾルーゲル法におけるシリカ粒の生成が相分離過程を経由しており、無機高分子ではあるが、有機高分子同士の相分離の理論が応用できそうである。最近、我々は高圧下でポリイミドを重合させる方法を開発したが、これを応用してハイブリッド材料を作製している。

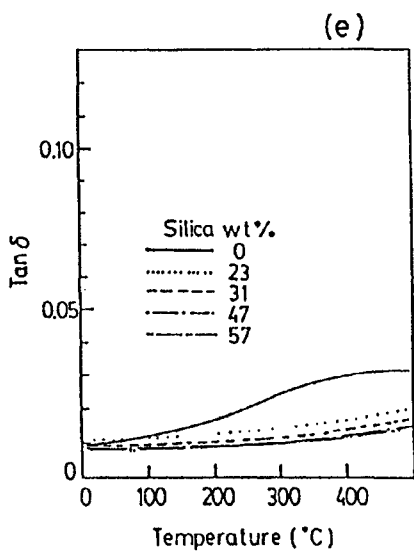
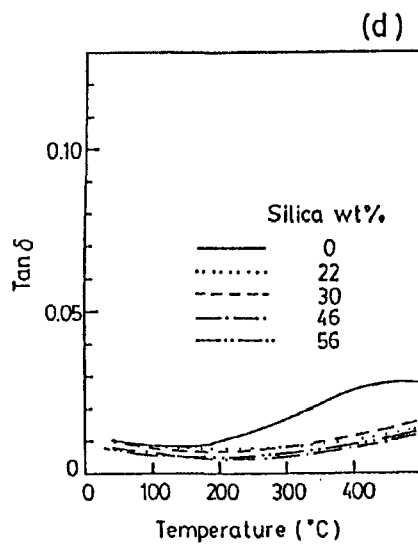
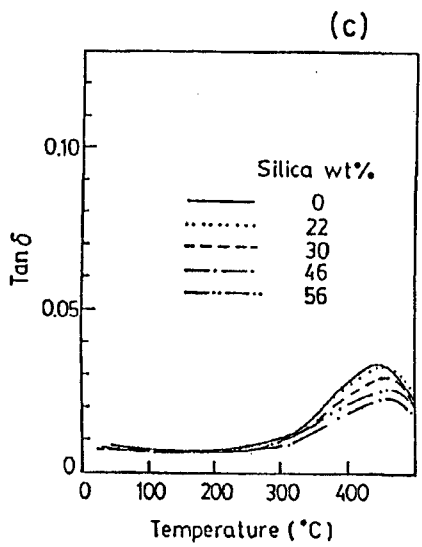
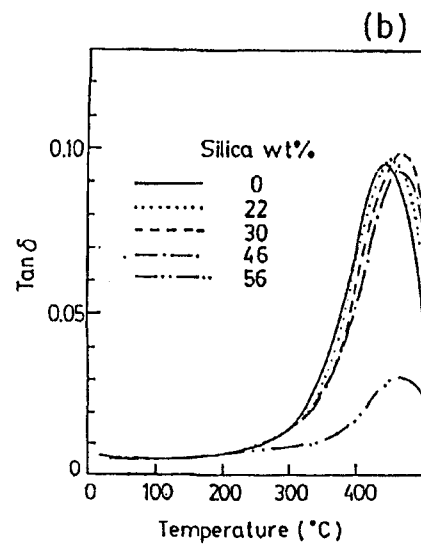
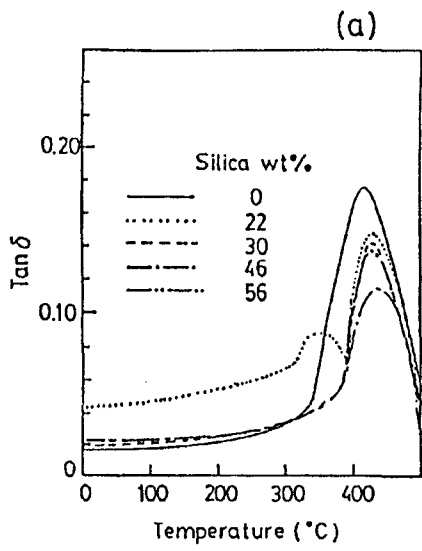


図5. ポリイミド-シリカハイブリッド材料の動的粘弾性における  $\tan \delta$  カーブ. a) ジアミンとして 2 のみ使用, b) 6 : 2 = 10 : 90, c) 6 : 2 = 20 : 80, d) 7 : 2 = 20 : 80, e) 8 : 2 = 20 : 80



さて、つぎにケイ素以外の金属の酸化物とポリイミドとのハイブリッドを作製したいところであるが、これがなかなか困難であることがわかった。たとえば、チタンの場合を考えてみると、まずアルコキシチタンのゲル化速度がアルコキシシランのそれと比べ非常に早く、制御が難しいことがあげられる。また、ケイ素の場合とは異なりチタンはカルボキシル基と反応して塩を形成するため、ポリアミド酸とアルコキシチタンを混合するだけでゲル化するという問題もある。いくつかの安定化剤を添加して検討しているが今のところ成功していない。より機能性の大きい無機酸化物と高分子とのハイブリッドの作製を考えると、基礎技術として多くの金属酸化物とのハイブリッドが可能であるようにしておきたいと考えている。

#### 文献

- 1) A. Morikawa, Y. Iyoku, M. Kakimoto, and Y. Imai, *Polym. J.*, **24**, 107 (1992).
- 2) A. Morikawa, H. Yamaguchi, M. Kakimoto, and Y. Imai, *Chem. Mater.*, **6**, 913 (1994).
- 3) Y. Nakayama, T. Inoue, *Polymer*, **30**, 662 (1989).
- 4) A. Morikawa, Y. Iyoku, M. Kakimoto, and Y. Imai, *J. Mater. Chem.*, **2**, 679 (1992).
- 5) Y. Iyoku, M. Kakimoto, and Y. Imai, *High Performance Polym.*, **6**, 43 (1994).
- 6) Y. Iyoku, M. Kakimoto, and Y. Imai, *High Performance Polym.*, **6**, 53 (1994).
- 7) Y. Iyoku, M. Kakimoto, and Y. Imai, *High Performance Polym.*, **6**, 95 (1994).