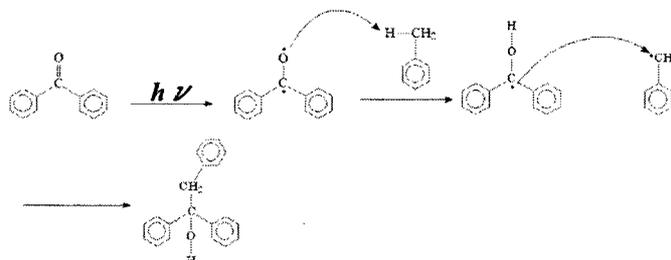


ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物の光反応性を利用したゾル-ゲル法によるポリイミド-シルセスキオキサン複合体の作製

茨城大院理工○濱 和夏菜・森川 敦司

【要旨】ベンゾフェノンを含むポリイミド酸の NMP 溶液中で *p*-トリルトリエトキシシランのゾル-ゲル反応を行い、超高压水銀灯で光照射した後、イミド化し、シルセスキオキサンを 30wt%~60wt%含有するポリイミド-シルセスキオキサン複合フィルムを作製した。SEM 観察によれば、ポリイミド中にシルセスキオキサンが数 μm の粒子として分散していることが確認できた。シルセスキオキサンの粒径及び、複合フィルムの動的粘弾性特性の照射時間に対する依存性を検討した結果、2.5 時間照射して得られたものが、粒径が最も小さく、高温において最も高い弾性率を示した。

【緒言】ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (BTDA) 型のポリイミドは光照射するとベンゾフェノンカルボニル基が励起三重項状態をとり、ベンジル位などの安定にラジカルを生成するような型から水素を引き抜き、生じたケチルラジカルとベンジルラジカルの再結合により分子間に架橋ができることが知られている (Scheme 1.)¹⁾。

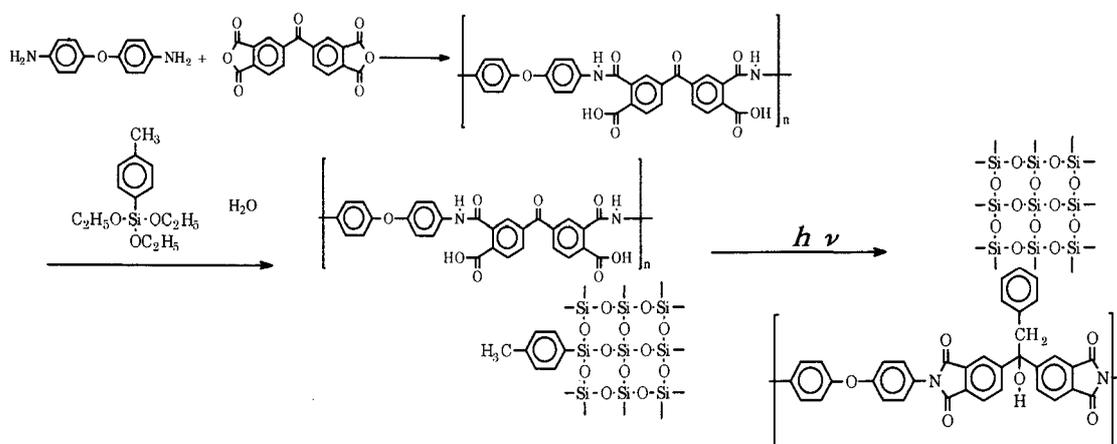


Scheme 1. Photoreaction of benzofenone

本研究では、BTDA 型のポリイミドの前駆体ポリイミド酸の NMP 溶液中で、*p*-トリルトリエトキシシラン

(PTES)のゾル-ゲル反応を行い、その溶液を光照射してポリイミドのベンゾフェノン部とトリル基との化学結合を有することが期待できるポリイミド-シルセスキオキサン複合体を作製した。このように、ベンゾフェノンの光反応特性、ゾル-ゲル反応の二つの反応を利用することによって従来の複合体よりも、より微細なシルセスキオキサンの複合体中への分散が可能になると考える。

【実験】4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル (ODA) と BTDA からポリイミド酸を合成した。このとき溶媒に用いたのは NMP であり、このポリイミド酸溶液中にあらかじめ合成しておいた PTES と水を加え、約 12 時間攪拌した。最初は反応溶液は不透明であったが、ゾル-ゲル反応を進行するにつれて、透明になった。こうして得られた溶液を少量ガラスセルにとり、超高压水銀灯により光照射した後ガラス板上にキャストしフィルムとする。減圧下で 100°C1h→200°C1h→300°C1h で熱処理することによって目的とするポリイミド-シルセスキオキサン複合フィルムが得られると考えた。



Scheme2. Preparation of polyimide-silsesquioxanes hybrid films

作製した複合体フィルム中のシルセスキオキサン含有率は、30~60wt%である。比較のため、光照射を行わずにフィルム化したものも作製した。光照射時間は2.5時間と5時間であり、光照射時間依存性、シルセスキオキサン含有量の違いによる物性変化を調べた。

Table1. Preparation of polyimide-silsesquioxanes hybrid films

Sample No.	Polyamic acid [g]	H ₂ O [ml]	PTES [ml]	Silsesquioxane ^a content[wt%]	Photoirradiation ^b time[h]
1	5.22 (60ml) ^c	1.01	4.76	30	0
2	5.22 (60ml) ^c	1.01	4.76	30	2.5
3	5.22 (60ml) ^c	1.01	4.76	30	5
4	5.22 (50ml) ^c	1.58	7.40	40	0
5	5.22 (50ml) ^c	1.58	7.40	40	2.5
6	5.22 (50ml) ^c	1.58	7.40	40	5
7	5.22 (40ml) ^c	2.36	11.11	50	0
8	5.22 (40ml) ^c	2.36	11.11	50	2.5
9	5.22 (40ml) ^c	2.36	11.11	50	5
10	5.22 (40ml) ^c	3.54	16.66	60	0
11	5.22 (40ml) ^c	3.54	16.66	60	2.5
12	5.22 (40ml) ^c	3.54	16.66	60	5

^a Silsesquioxane (wt%) in final product.

^b Photoirradiation was carried out with a super ultrahigh-pressure mercury lamp.

^c ml of NMP used as solvent

【結果・考察】得られたフィルムは、シルセスキオキサン含有率が高いものほど、見かけ上は従来のポリイミドフィルムに比べて、柔軟性、透明性の点で劣っているように見えた。複合フィルムの機械的性質、熱的性質を調べるために動的粘弾性測定とSEM観察を行った。これにより光照射による効果、シルセスキオキサン含有量の違いによる複合体の物性への影響を考察した。

シルセスキオキサン含有効果 すべての複合体フィルムの貯蔵弾性率は、光照射の有無に関わらず、シルセスキオキサンを含まないポリイミドに比べて、ガラス転移温度以上の温度領域における貯蔵弾性率低下の抑制が見られた。一般に、有機-無機複合体をつくる目的のひとつに、変形しやすい有機物が無機物との複合化によって硬くなり、変形しにくくなるということが挙げられるが、本研究で作製した複合体フィルムの場合も、シルセスキオキサンの含有によってその特性が補われ、弾性率低下の抑制が見られたものとする。また、無機物の耐熱性を与えられたことにより、シルセスキオキサン含有率の高い複合体ほど若干ではあるがガラス転移温度は上昇した。しかし、シルセスキオキサン含有率を高くするほど、無機物の脆さの影響が強くなり、従来のポリイミドフィルムの持つ柔軟性が失われてしまった。50wt%以上のシルセスキオキサン含有のフィルムは大変脆く、扱いが困難なものであった。有機、無機物のそれぞれの優れた性質を保持したまま、相手の短所を補うことができる複合比を見つけることが課題である。

光照射による効果 光照射における貯蔵弾性率への影響はガラス転移点以前の温度領域で観測された。SEM 観察によれば、光照射をしない複合体フィルム中のシルセスキオキサンの粒径が $4.0\ \mu\text{m}$ だったのに対して、光照射を 2.5 時間、5.0 時間行った複合体フィルム中のシルセスキオキサンの粒径はそれぞれ $2.8\ \mu\text{m}$ 、 $3.2\ \mu\text{m}$ となり、いずれの場合も微細化が確認された。この結果より、光照射をすることでシルセスキオキサンとポリイミド間に化学結合が生じ、ポリイミド中にシルセスキオキサンが均一に分散されやすくなったのではないかと考えられる。

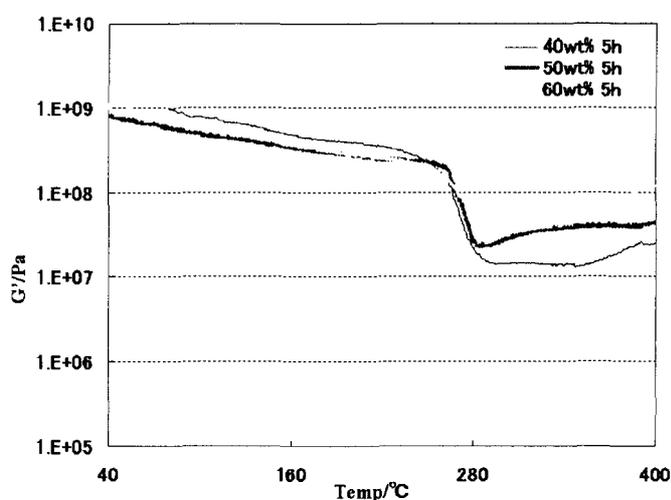


Figure.1 Storage elasticity modulus curves of polyimide-silsesquioxane hybrid films (silsesquioxane 40~60wt%).
*Photoirradiation time:5h

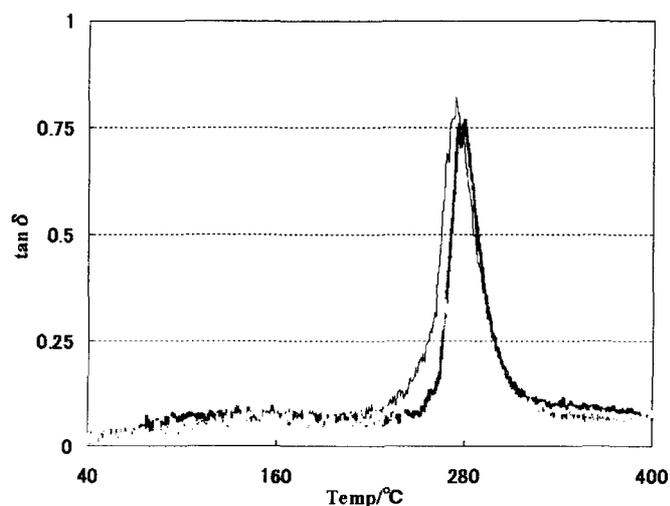


Figure.2 $\tan \delta$ curves of polyimide-silsesquioxane hybrid films (silsesquioxane 40~60wt%).
*Photoirradiation time:5h

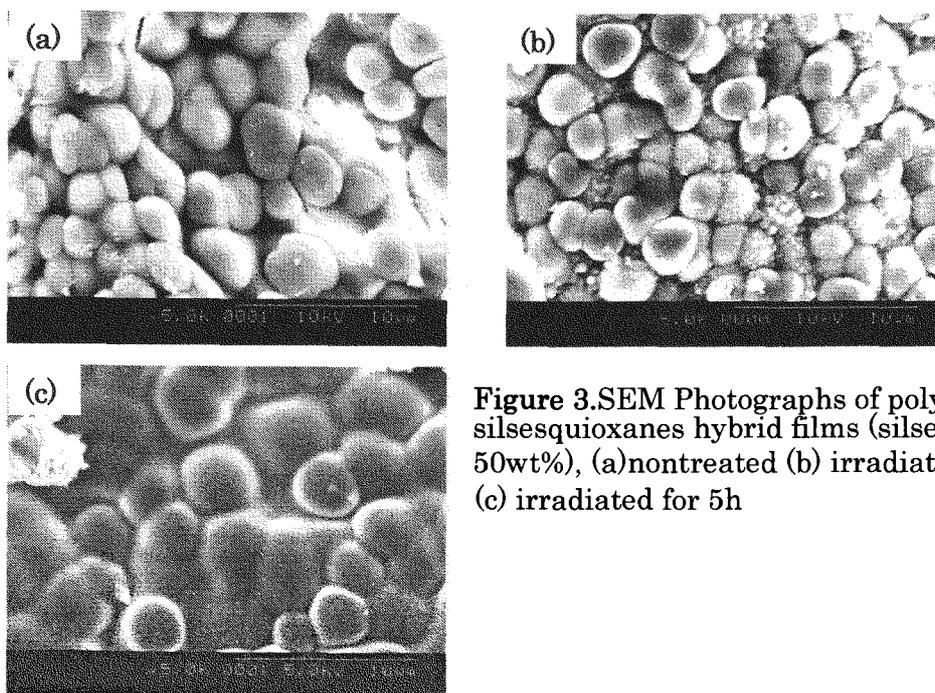


Figure 3. SEM Photographs of polyimide-silsesquioxanes hybrid films (silsesquioxane 50wt%), (a) nontreated (b) irradiated for 2.5h and (c) irradiated for 5h

しかしながら、2.5 時間から 5.0 時間へと照射時間を増やすことでさらなる微細化を期待したが、その粒径はわずかに大きくなってしまった。

動的粘弾性測定でも同様に、照射の効果により貯蔵弾性率の上昇が確認されたが、照射時間を 5.0 時間と長くすると、かえって貯蔵弾性率は低下してしまった。今回の研究結果では、照射を行うことによるポリイミド-シルセスキオキサン間の化学結合の形成が示唆され、照射は、本シルセスキオキサンをより微細に、ベンゾフェノン骨格を有するポリイミド中に分散させるのに効果的であると考えられる。しかし、シルセスキオキサン含有率の調整も含め今後もさらなる検討の余地がある。

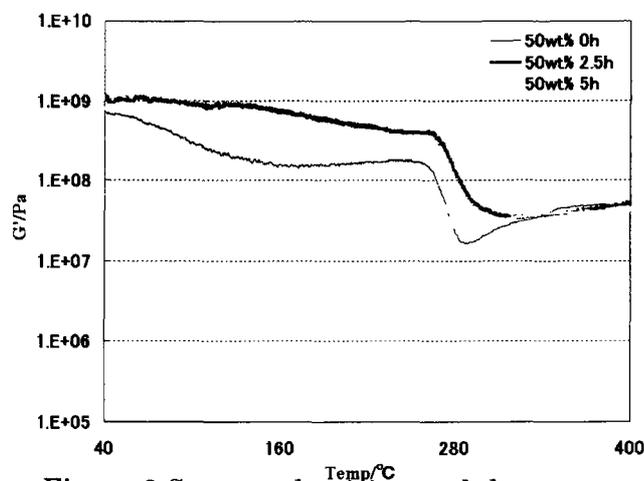


Figure.3 Storage elasticity modulus curves of polyimide-silsesquioxane hybrid films (silsesquioxane 50wt%).

*Photoirradiation time: 0h, 2.5h, 5h

【参考文献】

- 1) Higuchi, H., Yamasita, T., Horie, K. and Mita., I, *Chem. Mater.* 3, 188 (1991).