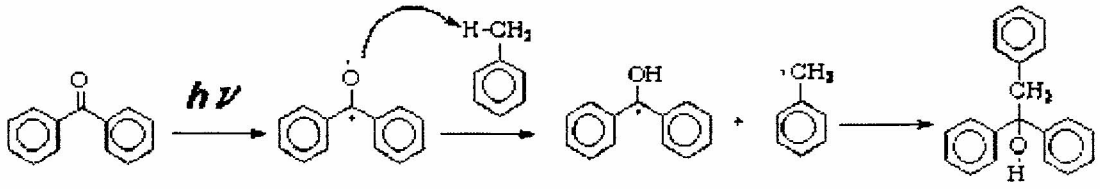
ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物の光反応性を利用したゾルーゲル法によるポリイミドポリ（p－トリルシルセスキオキサン）複合体の作製とその性質

茨城大工　○森川敦司、濱和夏菜

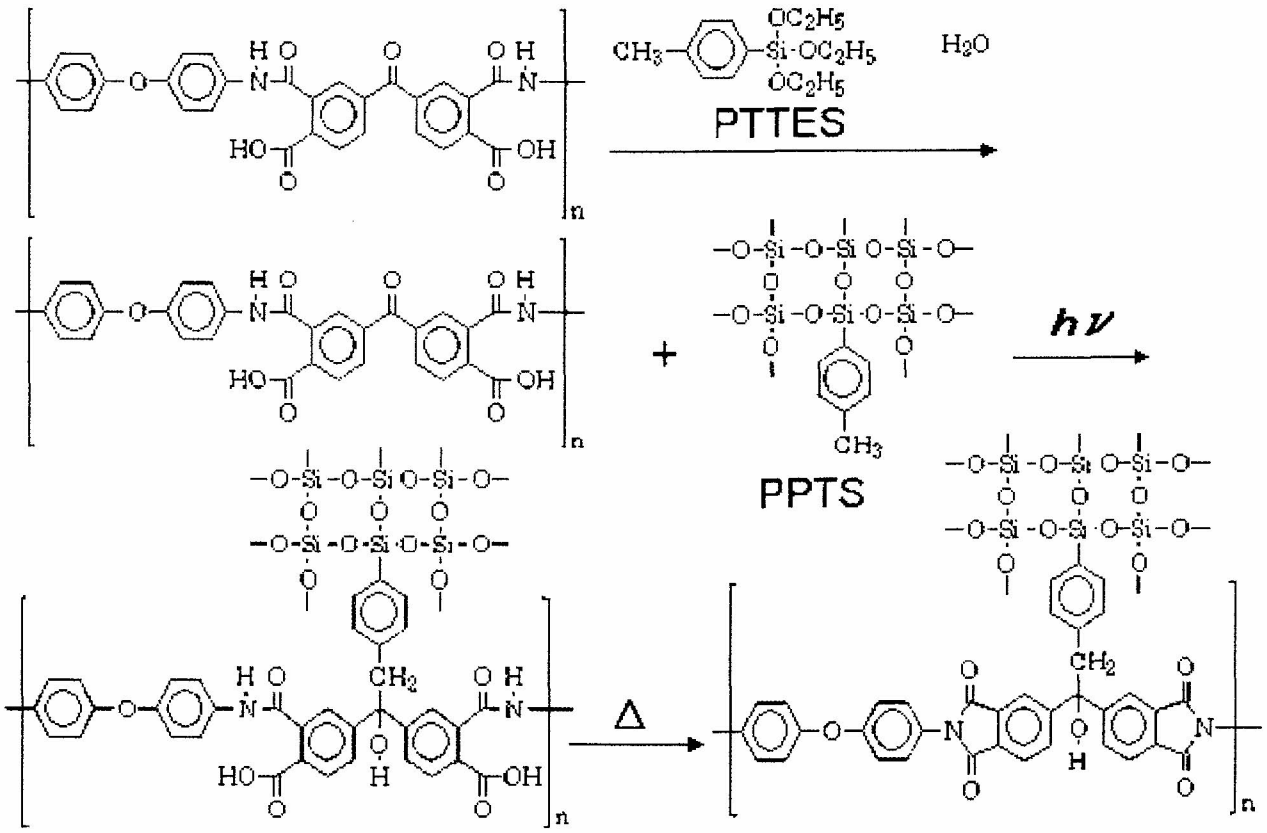
【要旨】ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物から合成したポリアミド酸の溶液中で、pトリルトリエトキシシラン（ＰＴＴＥＳ）のゾル-ゲル反応を行い、光照射後、熱処理して、ポリイミドーポリ（p－トリルシルセスキオキサン）（ＰＰＴＳ）複合体フィルムを作製した。ポリイミド中のベンゾフェノンの光反応により、ポリイミドとＰＰＴＳの間に化学結合が存在する複合フィルムを作製した。

【緒言】ポリアミド酸溶液中に、テトラエトキシシランと水を加えゾル - ゲル反応を行い、乾燥後、熱処理して、ポリイミド - シリカ複合体フィルムが得られている。しかしながら、ポリイミドとシリカの密着性は低く、得られた複合体フィルムは、脆くなってしまうことがある[1)]。この低い密着性を改善するのに、ポリイミドとシリコンオキシド化学的に結合させることが有効であることが知られている[2)]。そこで、本研究では、ベンゾフェノン骨格を有するポリイミドをマトリックスとして用い、ＰＴＴＥＳのゾルーゲル反応を行うことにより、ポリイミドーＰＰＴＳ複合体を作製した。ポリイミド中の光励起されたベンゾフェノンが、ＰＰＴＳ中の水素ドナーであるメチル基から水素原子を引き抜き、その結果生じたラジカル同士のカップリング反応[3)]（Scheme 1）により、ポリイミドとＰＰＴＳの間への化学結合の導入を検討した。



Scheme 1

【実験】ビスー（4ーアミノフェニル）エーテルと 3,3',4,4'ーベンゾフェノンテトラカルボン酸からのポリアミド酸のNーメチルー２ーピロリジノン（ＮＭＰ）の溶液に、ＰＴＴＥＳと水を加え、均一になるまで室温で攪拌した。この反応溶液に365nmの光（365ｎｍ）を2.5時間または5.0時間、照射した後、ガラス板上にキャストし、ポリアミド酸ーＰＰＴＳ複合体フィルムを得た。この複合体フィルムを減圧下、100℃で１時間、200℃で１時間、300℃で１時間熱処理して、ポリイミドーＰＰＴＳ複合体フィルムを得た（Scheme 2）。光照射時間とポリイミドマットリックス中のＰＰＴＳ粒子の大きさ、複合体フィルムの性質の関係を検討した。



Scheme 2

【結果と考察】Table 1にＰＴＴＥＳの仕込み比と光照射時間を変えて、さまざまなポリイミドーＰＰＴＳ複合体フィルムを作製した結果を示す。ＰＰＴＳの含有率が 30ｗｔ％のものまで作製した。得られた複合体フィルムは、ＰＰＴＳの 20ｗｔ％以下のものは、透明であったが、30ｗｔ％のものはわずかに不透明であった。

Table 1. Preparation of polyimide-poly(*p*-tolylsilsesquioxane) hybrid Films.

Polyamic acid (g)[a]	PTTES (g)	H_2O (g)	Photoirradiation time (h)	Poly(*p*-tolylsilsesquioxane) content (wt%)
5.22	0.96	0.20	0, 2.5, 5.0	8
5.22	1.23	0.26	0, 2.5, 5.0	10
5.22	2.78	0.59	0, 2.5, 5.0	20
5.22	4.76	1.01	0, 2.5, 5.0	30

a) 11wt% NMP solution

ＰＰＴＳ含有率 30ｗｔ％の複合体フィルムの走査型電子顕微鏡観察（SEM）の結果を Figure 1 に示す。SEM 観察は、ＰＰＴＳを観測しやすくするために、複合体フィルムを 900℃で熱処理して、ポリイミド成分を完全に消失させたものを用いて行った。ＰＰＴＴＥＳは、0.5－1.0μｍの粒子として観測され、その粒径は作製時の光照射時間が増すほどわずかに減少し、ＰＰＴＳを 30ｗｔ％含むものでも、５時間照射して作製したものは、0.5μｍとかなり小さい粒径であった。この傾向は、全てのＰＰＴＳ含有率

のもので観測され、光照射が複合体フィルムに影響を及ぼしていることが示唆された。また、光照射時間が同じ複合体フィルムでは、その粒径はＰＰＴＳ含有率にほとんど依存せず（Figure 2)、テトラエトキシシランを用いるポリイミドーシリカ複合体の系と対照的であった。

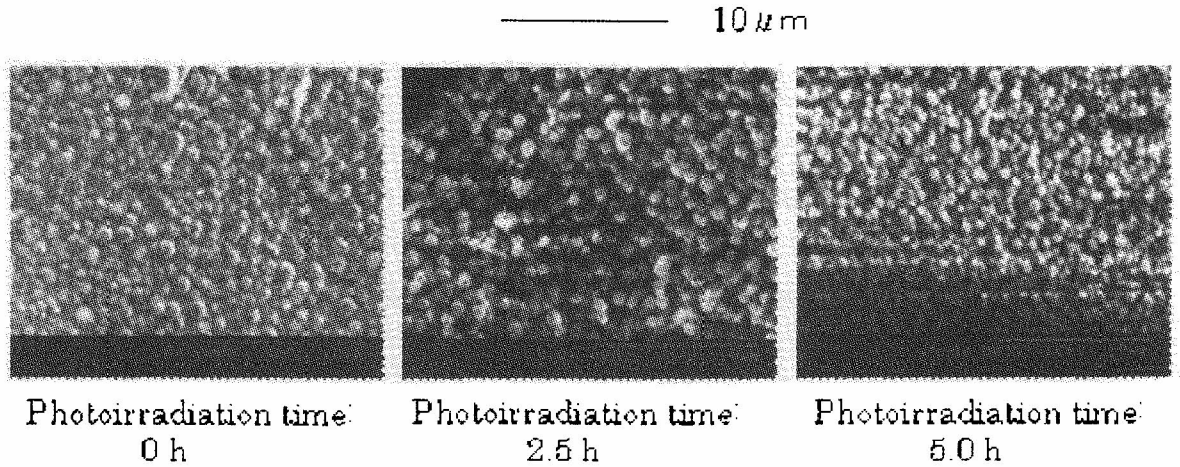


Figure 1. SEM Photographs of Polyimide-PPTS hybrid films containing 30wt% PPTS.

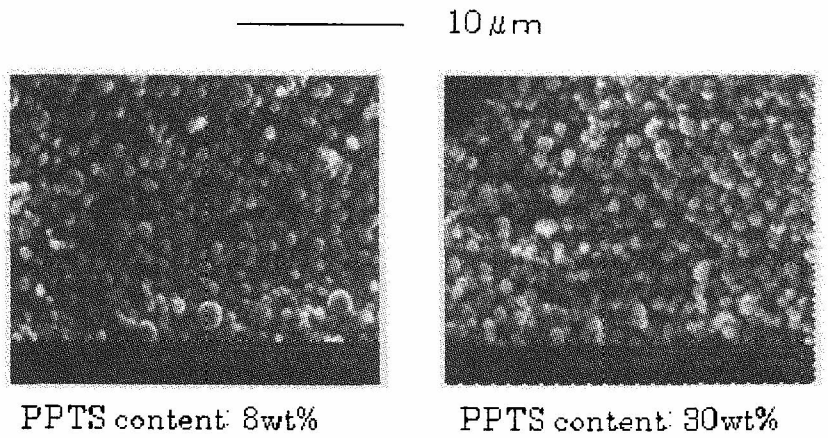


Figure 2.SEM Photographs of Polyimide-PPTS hybrid films irradiated for 2.5 h.

次に、動的粘弾性（ＤＭＡ）による複合体フィルムの性質を検討した。Figure 3 にＰＰＴＳ含有率 30ｗｔ％の複合体フィルムのＤＭＡの結果を示す。Tan δにおいて270℃付近においてポリイミドのガラス転移温度（*Tg*）に起因するピークが観測された。全ての複合体フィルムにおいて、ピークを示す温度（*Tg*）での Tan δの値は、光照射時間の増加するにつれ減少した。この結果は、光照射によりポリイミド分子鎖の運動の抑制が誘発されていることを示し、光照射によりポリイミドとＰＰＴＳの間に化学結合が生成することが暗示された。また *Tg* 以下では、光照射時間を増すにつれ、貯蔵弾性率の増加が観測された。しかしながら *Tg* の値や、*Tg* 以上での貯蔵弾性率の値は、光照射時間にほとんど依存しなかった。

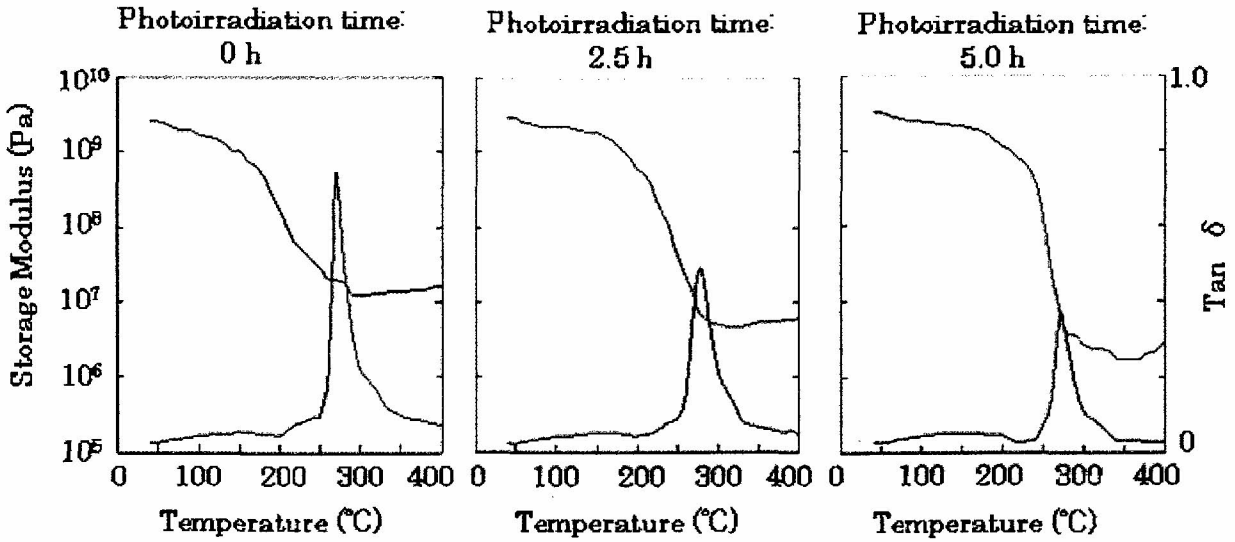


Figure 3.Effect of irradiation time on thermal mechanical properties of hybrid films containing 30wt% of PPTS.

Figure 4にＰＰＴＳを30ｗｔ％含む複合体フィルムのＩＲスペクトルを示すcm^{-1}付近のベンゾフェノンのカルボニル基に関する吸収が、光照射時間が増すにつれ、減少することが確認され、光照射によりScheme 1に示したような反応がおこり、ポリイミドとＰＰＴＳの間に化学結合が形成したことが示唆された。

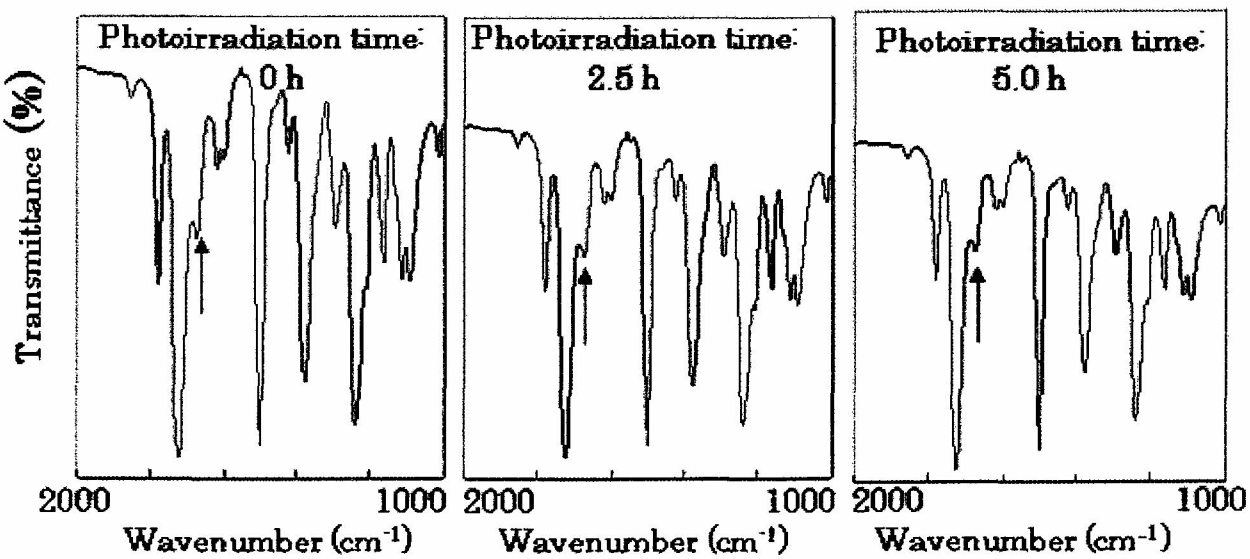


Figure 4.IR spectra of hybrid films containing 20wt% of PPTS.

【結論】*p*トリルトリエトキシシランを出発物質とするゾル - ゲル反応の際、ポリイミド内のベンゾフェノンを光励起することにより、ポリイミドとポリ（*p*－トリルシルセスキオキサン）間に化学結合が形成した複合体を作製した。

1) Morikawa, A., Iyoku, Y., Kakimoto, M., and Imai, Y., *Polym. J.*, **24**, 107 (1992).
2) Morikawa, A., Iyoku, Y., Kakimoto, M., and Imai, Y., *J. Mater. Chem.*, **2**, 679(1992).
3) Higuchi, H., Yamashita, T., Horie, K., and Mita, I., *Chem. Mater.*, **3**, 188 (1991).