

# 水酸基のエポキシ基への付加反応を利用したポリイミド-シリカ複合体の作製とその性質

茨城大工 ○椎名美克・森川敦司

## 【要旨】

側鎖に水酸基を持つポリイミドのNMP溶液中で、(3-グリシドキシプロピル) トリエトキシシランとテトラエトキシシランのゾルーゲル反応を行い、ポリイミドとエポキシ基を有するシリカの複合体を作製した。ゾルーゲル反応の際、ポリイミド側鎖の水酸基をエポキシ基と反応させ、ポリイミドとシリカが化学結合した複合体を作製した。

## 【緒言】

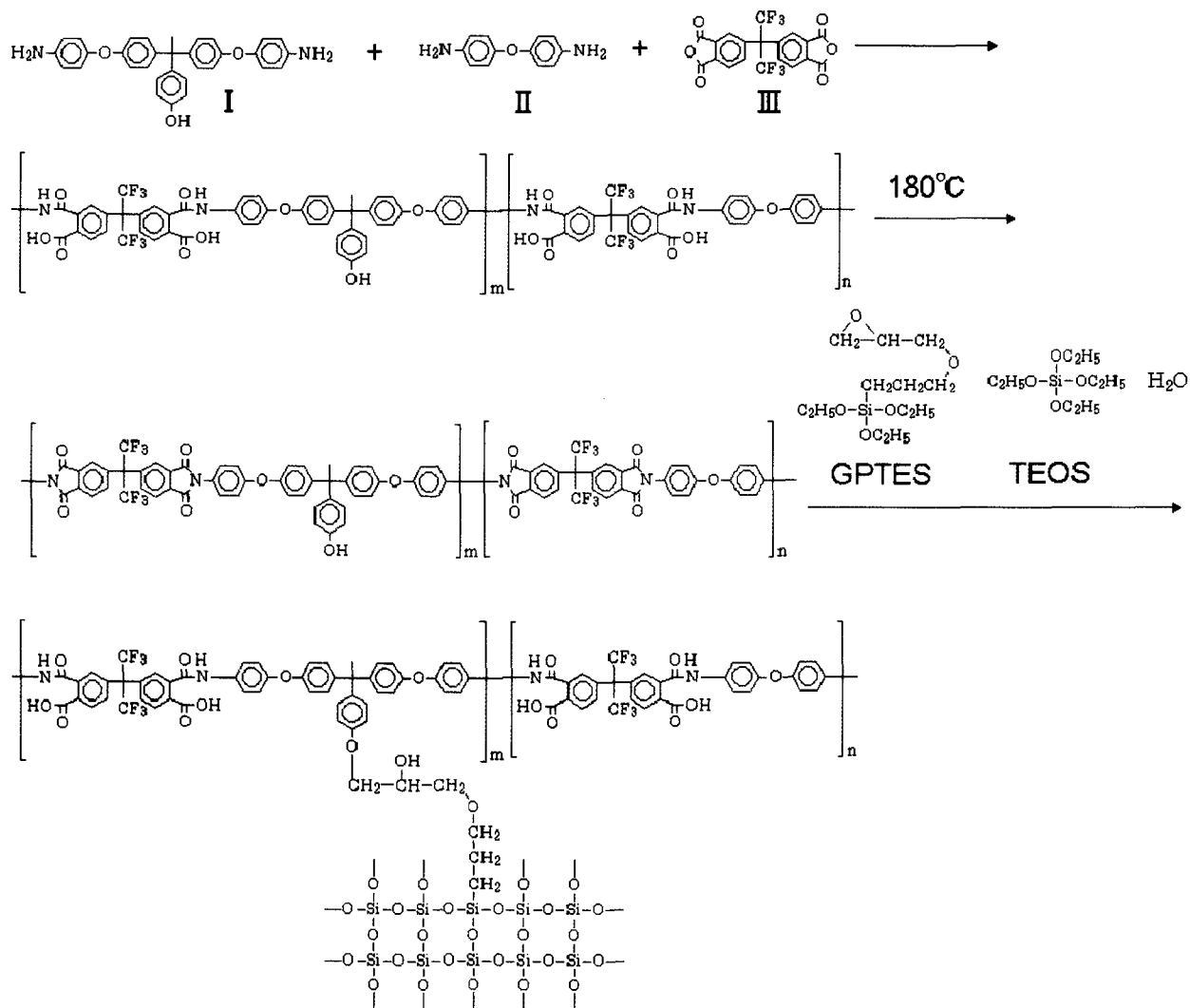
ゾルーゲル法とはアコキシシランを加水分解させ、一段階目の反応としてシラノール ( $(\text{RO})_3\text{SiOH}$ ) をつくり、2段階目の反応でシラノール同士が縮合反応してシロキサン結合を形成する。ゾルーゲル法による有機-無機複合体の作製において、有機層と無機層の密着性は低いため得られる複合体は脆くなってしまうことがある。そのため、有機層中に無機層を均一に分散させるには有機層と無機層を化学結合させることが効果的であることが知られている。

本研究では、1,1-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)-1-(4-ヒドロキシフェニル)エタンを用いて合成した側鎖に水酸基を有するポリイミド溶液中で 3-(グリシドキシプロピル) トリエトキシシランとテトラエトキシシラン (TEOS) のゾルーゲル反応を行い、ポリイミド-シリカ複合体を作製した。水酸基とエポキシ基の反応により、ポリイミドとシリカの間が化学結合が形成することが期待された。

また、その化学結合の形成の度合いの影響を検討するため、ゾルーゲル反応時間を変えて複合体を作製し、複合体中のポリイミドのガラス転移温度を比較した。

## 【実験】

1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンから合成した1,1-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)-1-(4-ヒドロキシフェニル)エタン (I)、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル (II) をN-メチル-2ピロリドノン(NMP) 溶媒に溶解させた後4,4'-(2,2-ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸二無水物(III)を加え、一晚攪拌させポリアミド酸溶液とした。ポリアミド酸溶液を、180°Cで4時間加熱還流し、ポリイミド溶液とした。このポリイミド溶液に3-(グリシドキシプロピル) トリエトキシシラン (GPTES)、TEOS、水を加え均一になるまで攪拌し、この反応溶液を硝子板にキャストし、密封下で保存した。この保存している間に、ポリイミド側鎖の水酸基とシリカに結合したエポキシ基が反応すると考えられた。その後、オープンに入れ80°Cに保ち溶媒を除去し、複合体フィルムを得た。このフィルムをセラミック炉に真空減圧させた状態で250°Cに保ち3時間乾燥させ、NMPを除去しポリイミド-シリカ複合体フィルムを得た (Scheme 1)。



### 【結果と考察】

ポリイミド中の水酸基の割合、密封下で保存した時間を変え、それぞれの条件で複合体フィルム作製した (Table 1)。(a)はシリカを含まないポリイミドフィルムであり、(b)~(d)は一定量のTEOSを用いて作製したシリカ含有率が20wt%である複合体である。(b)は、GPTESを用いないで作製した複合体であり、(c)、(d)は水酸基をもつジアミンIとGPTESのモル比が2:1で作製した複合体であるが、(d)は(c)の半分の割合しかIを含んでいない。Table 1には、動的粘弾性により測定した複合体中のポリイミドのガラス転移温度 (Tan δのピーク温度)を示す。

Table 1. Preparation of polyimide silica hybrid films and glass transition temperature ( $T_g$ ) of polyimides in the hybrid films.

Run	I (mmol)	II (mmol)	III (mmol)	TEOS(mol)	GPETE (mmol)	reaction time (h)	$T_g^{1)}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
(a)-0	1.0	3.0	4.0	0	0	0	272
(b)-48	1.0	3.0	4.0	0.11	0	48	282
(c)-16.5	1.0	3.0	4.0	0.11	0.5	16.5	283
(c)-24	1.0	3.0	4.0	0.11	0.5	24	286
(c)-48	1.0	3.0	4.0	0.11	0.5	48	290
(d)-24	0.5	3.5	4.0	0.11	0.25	24	295
(d)-48	0.5	3.5	4.0	0.11	0.25	48	300

<sup>1)</sup> Glass transition temperature of polyimides in the hybrid films measured by dynamic mechanical analysis.

Figure 1~3 に動的粘弾性測定 (DMA) により測定した  $\text{Tan } \delta$  と貯蔵弾性率の温度依存性を示す。複合体中のポリイミドの  $\text{Tan } \delta$  のピーク温度から求めたガラス転移温度 ( $T_g$ ) を比較すると (Table 1)、シリカを含む複合体(b)中のポリイミドの  $T_g$  はシリカを含まない (a) よりも  $10^{\circ}\text{C}$  高く、さらに GPETE を用いて作製した複合体((d)-48)では、(a) よりも  $30^{\circ}\text{C}$  高くなり、シリカとポリイミドの間に化学結合が形成していることが示唆された。

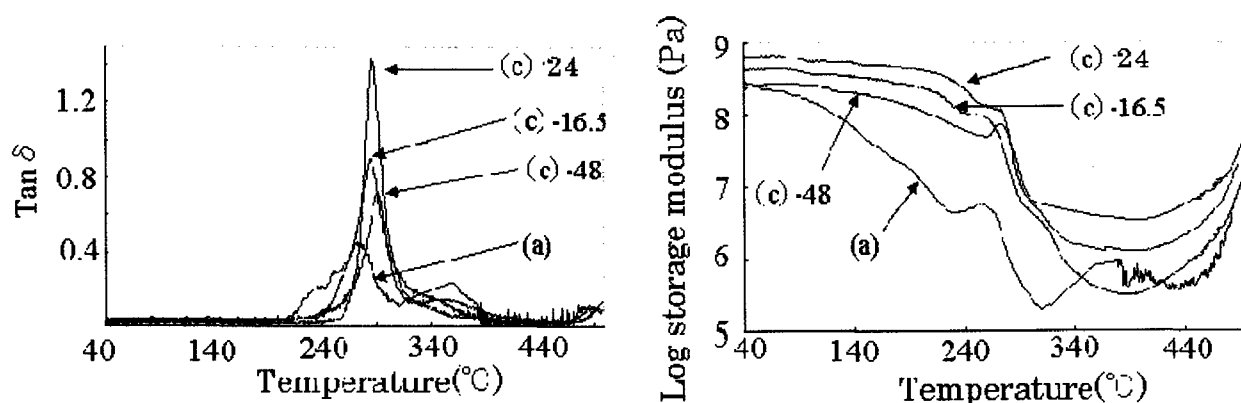


Figure 1. Dynamic Mechanical behavior of polyimide-silica hybrid films: (a), (c)-16.5, (c)-24 and (c)-48.

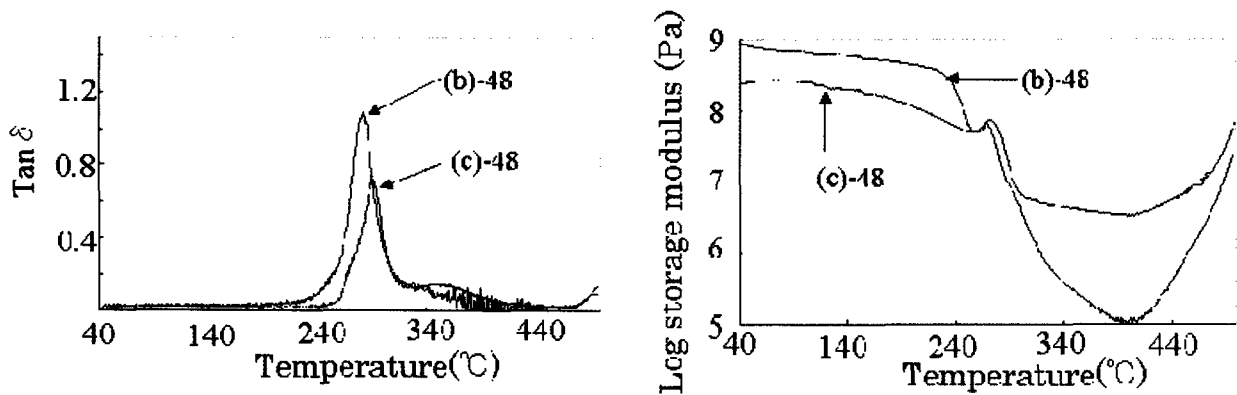


Figure 2. Dynamic Mechanical behavior of polyimide-silica hybrid films: (b)-48 and (c)-48 .

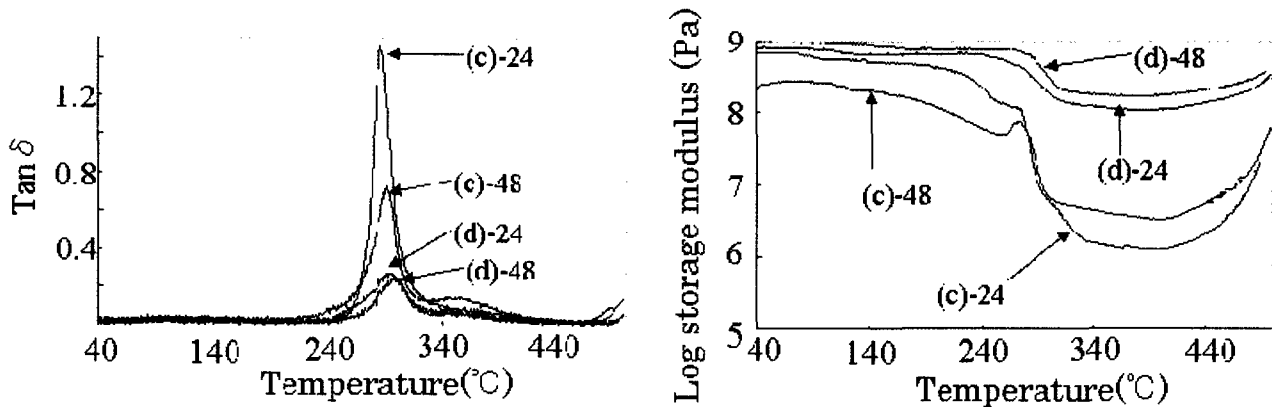


Figure 3. Dynamic Mechanical behavior of polyimide-silica hybrid films: (c)-24, (c)-48, (d)-24 and (d)-48.

また、(b)、(c)を比較すると GPTES を用いて作製した(c)の方が  $T_g$  の値は僅かに高いだけであったが、 $T_g$  以上での貯蔵弾性率の低下は著しく小さく、GPTES を加えた効果は、貯蔵弾性率の温度依存性に観測された (Figure 2)。

しかしながら、(c)と(d)を比較すると、化学結合の割合が少ないと考えられる (d)の方がポリイミドの  $T_g$  が高く、貯蔵弾性率の低下の度合いも小さかった (Figure 3)。

**【結論】**

側鎖に水酸基を持つポリイミドのNMP溶液中で、(3-グリシドキシプロピル) トリエトキシシランとテトラエトキシシランのゾルーゲル反応を行い、ポリイミドの水酸基とシリカに結合したエポキシ基が化学結合した複合体を作製した。この化学結合は複合体の動的粘弾性特性に大きな影響を及ぼした。