

側鎖にアミノ基を有するポリイミドを用いたゾル-ゲル法による ポリイミド-シリカ複合体の作製

茨城大学工・椎名美克 森川敦司

Abstract: The new polyimide-silica hybrid materials were prepared using the polyamic acid synthesized by copolycondensation of 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride (BTDA), 4,4'-oxydianiline (ODA) and A₂A'-type trifunctional amine, 1,1-bis [4-(aminophenoxy)phenyl] -1-[4-(4-amino-2-trifluoromethylphenoxy)phenyl] ethane (1). (BTDA:ODA:1=7:6:1 in the molar). 3-(triethoxysilyl)propyl succinic anhydride (TESSA) was reacted with amino group in the polyamic acid to introduce ethoxysilyl group which was connection site with silica. The polyimide-silica hybrid films were prepared by sol-gel reaction of tetraethoxysilane (TEOS) in the polyamic acid solution, followed by thermal imidation. Self standing films were obtained up to 50wt% of silica, and transparent films were obtained up to 40wt% of silica. The dynamic-mechanical and mechanical analysis were carried out to examine the properties of hybrid films.

1. 緒言 ゾル-ゲル法によるポリイミド-シリカ複合体の作製において、相分離を抑制しポリイミド中にシリカを均一に分散させるには、側鎖にエトキシシリル基を有するポリアミド酸を用いポリイミドとシリカ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。しかしながら、そのようなポリアミド酸を合成するには、多段階な合成ステップが必要となる[1]。今回、側鎖にアミノ基を有するポリアミド酸を用い、市販の(3-トリエトキシシリル)プロピル無水コハク酸 (TESSA) を作用させ、トリエトキシシリルを導入し、ポリイミドとシリカが化学結合した複合体を多段階な合成ステップを要することなく作製した[2]。

2. 実験 ポリイミド-シリカ複合体の作製

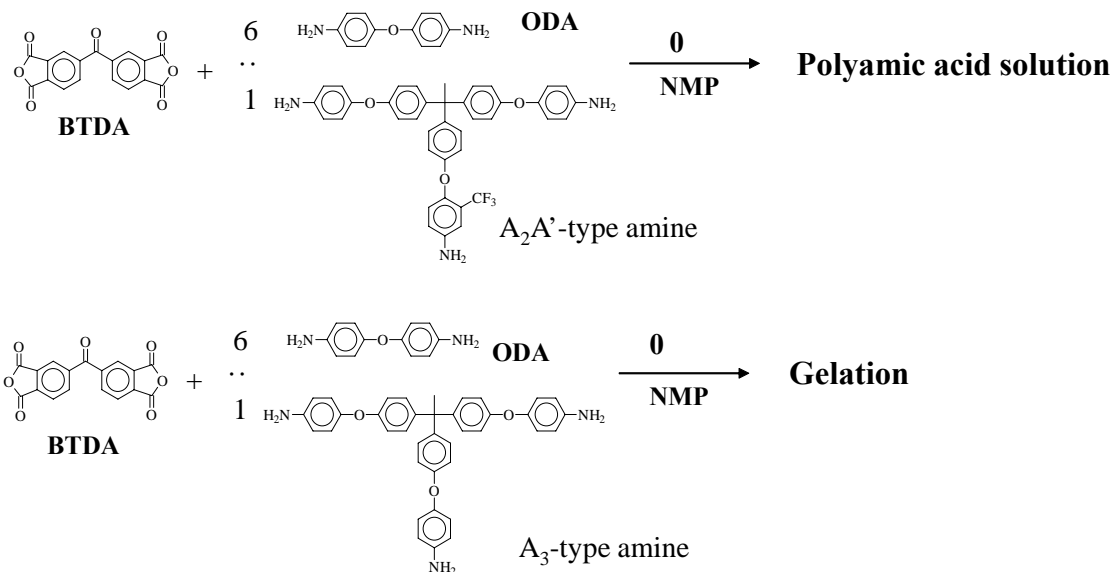
0.300g(1.5mmol)の ODA と 0.161g(0.25mmol)の A₂A'型アミンを 15ml の NMP に溶解し、この混合溶液に 0 で 0.563g(1.75mmol)BTDA を加え、この温度で 6 時間撹拌した。得られたポリアミド酸 ($\eta_{inh}=0.95$ dl/g) の溶液に、0.076g(0.25mmol)の TESSA を加え、室温で 1 時間撹拌した。さらに、0.861g(4.14mmol)の TEOS と 0.312g(17.3mmol)の水を加え、室温で 1 時間撹拌し、シリカ含有ポリアミド酸溶液を得た。

このシリカ含有ポリアミド酸溶液をガラス板上にキャストした後、乾燥してポリアミド酸フィルムとし、減圧下で 100 で 1 時間、200 で 1 時間、300 で 1 時間熱処理することにより、ポリイミド-シリカ複合体フィルム(シリカ含有率 20wt%)を得た。

3. 結果と考察 側鎖にアミノ基を有するポリアミド酸を合成するため、三官能性の A₂A'型アミンを用いて重縮合を行った。この際、架橋するのを防ぐため、一つのアミノ基(A')の *m* 位に電子吸引性のトリフルオロメチル基が存在するものを用いた。他の二つのアミノ基 A が優先的に酸無水物との重合反応使われ、アミノ基 A' はトリフルオロメチル基の電子吸引効果のため反応性が低く、重合の際に反応せずに側鎖に残ったと考えられ、ゲル化することなくポリアミド酸を合成することができた(Scheme 1)。A₂A'型アミンの ¹H - NMR スペクトルでは、アミノ基 A のシグナルは 4.9ppm に観測されたのに対し、アミノ基 A' のシグナルは 5.4ppm と低磁場側に観測され、アミノ基 A よりも反応

性が低いことが示唆された。

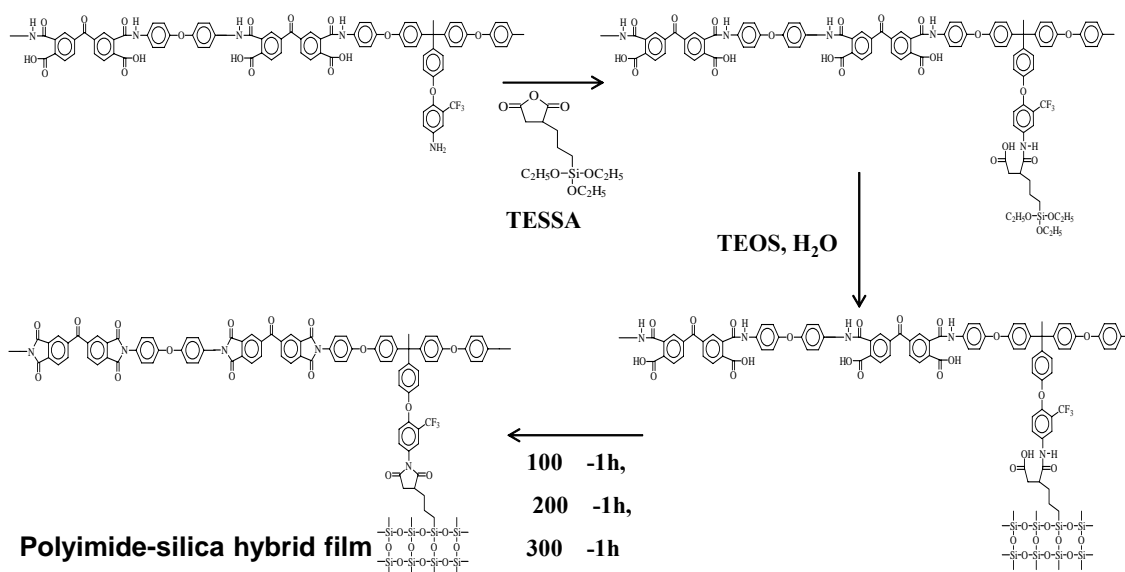
一方，三官能性の A₃ 型のアミンを用いて同様の重縮合を行った場合には，ゲル化を防ぐことができなかった(Scheme 1)。



Scheme 1

得られたポリアミド酸の NMP 溶液に TESSA を作用し，シリカとの結合点となるトリエトキシシリル基を導入し，テトラエトキシシラン (TEOS)，水をこの順に加え，均一になるまで攪拌した後，ガラス板にキャストし，熱処理することによりポリイミド・シリカ複合体(PIS-10 ~ 60)を得た(Scheme 2)。比較のため，側鎖にアミノ基を持たないポリアミド酸を用いて，同様の方法でシリカ含有量が 20wt% の複合体 (PIS-20') を作製した。

Table に複合体フィルムの作製結果を示す。シリカ含有量が 50wt% のもの (PIS-50) まで，フィルムとして作製することができ，シリカ含有量が 40wt% のもの (PIS-40) まで透明であった。



Scheme 2

Table. Preparation of polyimide-silica hybrid films.

Code	Polyamic acid / g	TESSA / g (mmol)	H ₂ O / g (mmol)	TEOS /g (mmol)	Silica / wt%	Remarks
PI	16.0	-	-	-	-	T
PIS-0	16.0	0.0761(0.25)	0.0135(0.75)	-	-	T
PIS-10	16.0	0.0761 (0.25)	0.146 (8.12)	0.383(1.84)	10	T
PIS-20	16.0	0.0761 (0.25)	0.312 (17.3)	0.861 (4.14)	20	T
PIS-30	16.0	0.0761 (0.25)	0.525 (29.2)	1.477 (7.10)	30	T
PIS-40	16.0	0.0761 (0.25)	0.809 (44.9)	2.297 (11.0)	40	T
PIS-50	16.0	0.0761 (0.25)	1.206 (67.0)	3.445 (16.6)	50	O
PIS-60	16.0	0.0761 (0.25)	1.800 (100)	5.169 (24.9)	60	O
PIS-20'	16.0	-	0.289 (16.0)	0.835 (4.01)	20	O

a) 6.4wt% NMP solution. b) Calculated silica content in the hybrid films. c) T: Transparent, O: Opaque.

Fig.1 に複合体フィルムの断面のSEM写真を示す。化学結合が存在しない複合体フィルム PIS-20'では、約2 μ mのシリカ粒子が観測されたのに対して、同じシリカ含有量のPIS-20では、シリカ相がより小さく均一に分散しているため、シリカ相を観測することができなかった。シリカ含有率の高い複合体フィルムで、直径が約0.6 μ m (PIS-50)、0.8 μ m (PIS-60)の大きさのシリカ粒子が観測された。ポリイミドとシリカの間に形成した化学結合により、ポリイミドとシリカの相分離を抑制することができた。

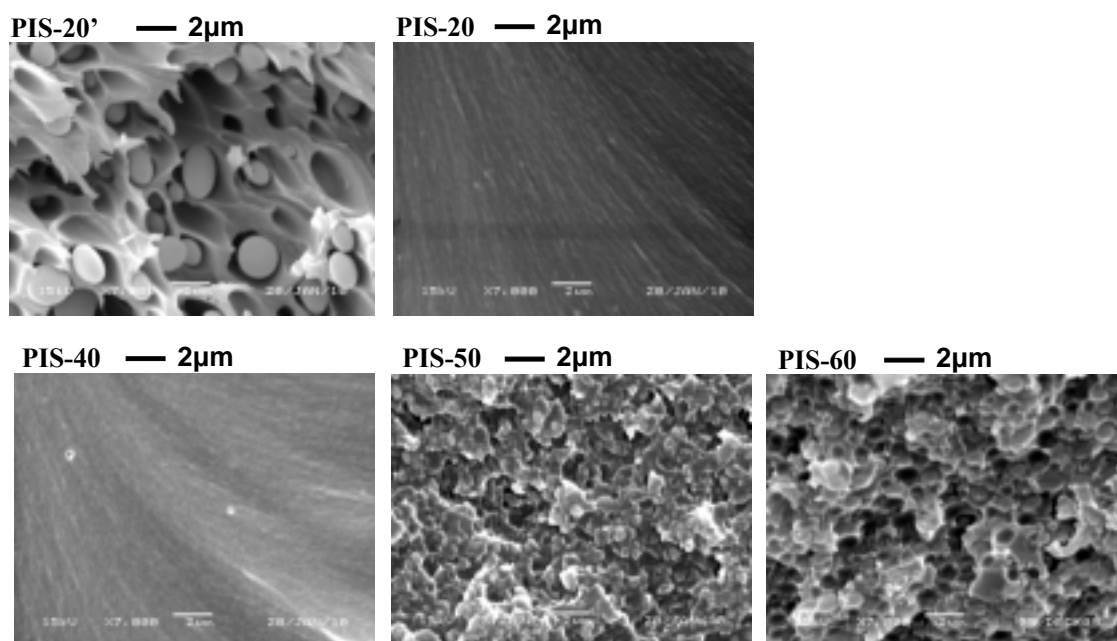


Figure1. SEM photograph of the hybrid films (PIS-20', PIS-20, PIS-40, PIS-50, and PIS-60).

複合体フィルムの動的力学性質を動的粘弾性により測定した。化学結合が存在しない複合体フィルム PIS-20'では、Tan のピークとして定めた複合体中のポリイミドのガラス転移温度 (T_g) は 280 であるのに対し、同じシリカ含有量の PIS-20 では 298 と高く、また T_g 以上での貯蔵弾性率の値も大きく、ポリイミドの熱運動が抑制されており、ポ

リイミドとシリカの間に化学結合が形成されていることを再確認することができた (Fig.2)。シリカ含有率が増加するにつれて、複合体中に形成した化学結合の割合が大きくなるため、複合体中のポリイミドの T_g の値、 T_g 以上での貯蔵弾性率の値はともに増加した。

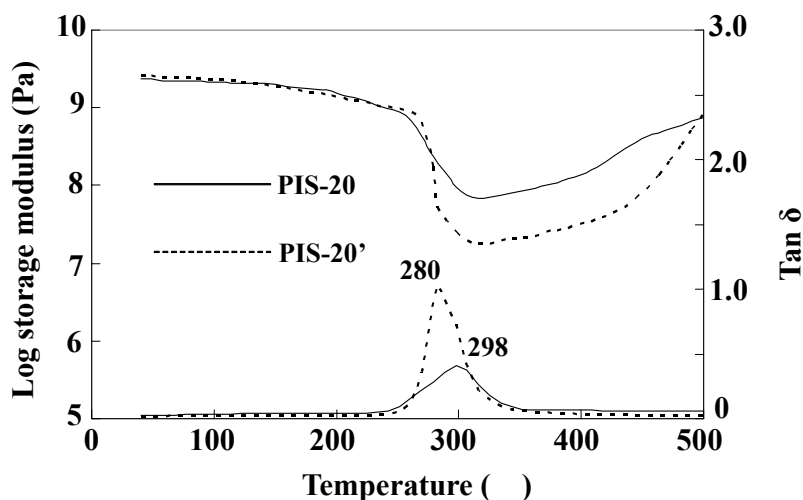


Figure2. DMA results of the hybrid films (PIS-20 and PIS-20').

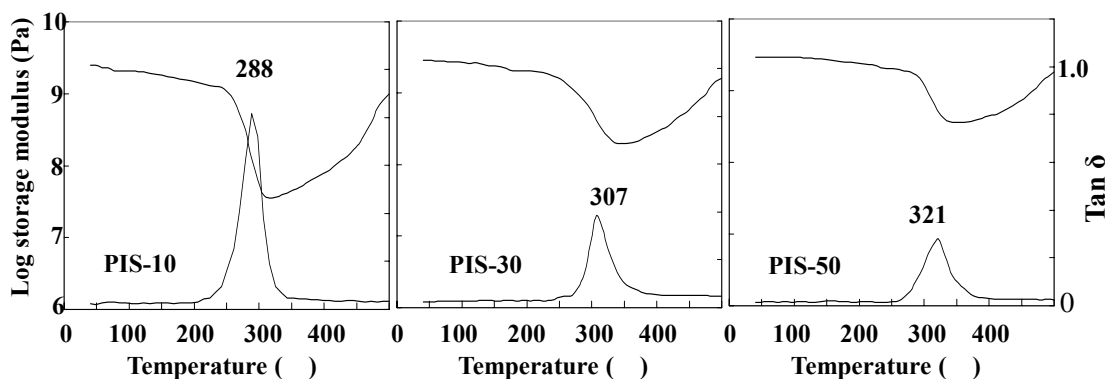


Figure3. DMA results of the hybrid films (PIS-10, PIS-30 and PIS-50).

4 . 結論 A_2A' 型アミン (アミノ基 A' はアミノ基 A よりも反応性が低い) を用い、側鎖にアミノ基 A' を有するポリアミド酸を合成し、そのアミノ基に 3-(トリエトキシシリル) プロピル無水コハク酸を作用させ、トリエトキシシリル基を導入し、テトラエトキシシランとのゾル - ゲル法により、ポリイミドとシリカの間に化学結合が形成した複合体を作製した。本方法では、ポリイミドにシリカとの反応点となるエトキシシリル基を多段階な合成ステップを要することなく導入することができた。

5 . 参考文献

- [1] Morikawa A., Iyoku Y., Kakimoto M., and Imai Y., *Journal of Materials Chemistry*, **2**, 679-690 (1992).
- [2] Shiina Y., and Morikawa A., *Reactive and Functional Polymers*, **71**, 85-94 (2011).