

2, 4, 4'-トリアミノジフェニルエーテルからの側鎖にアミノ基を有するポリアミド酸を用いたゾルーゲル法によるポリイミド-シリカ複合体の作製

(茨城大工) ○森川敦司・大貫翔太

【要旨】

New polyimide-silica hybrid materials were prepared using the polyamic acid synthesized by copolymerization of 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride (BTDA), 4,4'-oxydianiline (4,4'-ODA) and triamine, 2,4,4'-triaminodiphenyl ether (BTDA: 4,4'-ODA: triamine =10:9:1 in the molar). 3-(triethoxysilyl)propyl succinic anhydride (TESSA) was reacted with the amino group in the polyamic acid to introduce triethoxysilyl group which was connection site with the 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 and transparent films were obtained up to 30wt% of silica. The dynamic-mechanical analysis was carried out to examine the properties of hybrid films.

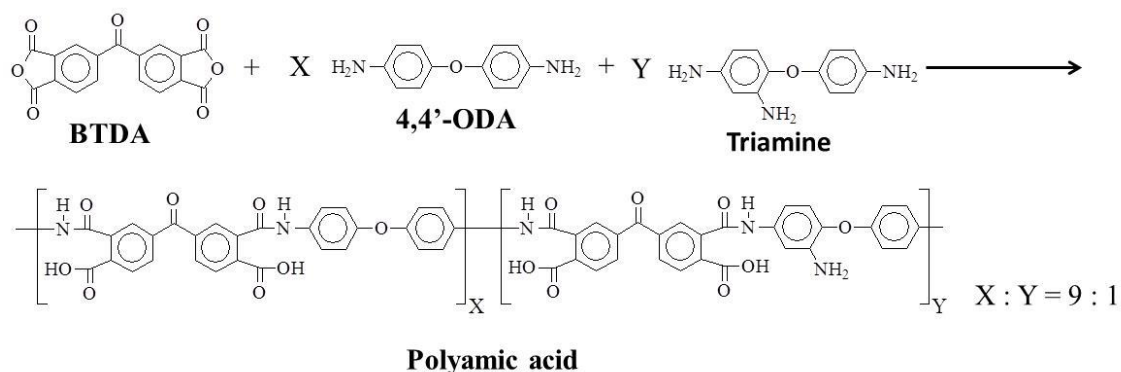
【緒言】側鎖にエトキシシリル基を有するポリアミド酸の溶液中でテトラエトキシシラン (TEOS) のゾルーゲル反応を行い、ポリイミドとシリカが化学結合で結びついたシリカがより均一に分散した複合材料が作製されている[1-2]。今回、Triamineである2, 4, 4'-トリアミノジフェニルエーテル、4,4'-ODA, BTDA から得られる側鎖にアミノ基を有するポリアミド酸に(3-トリエトキシシリル)プロピル無水コハク酸 (TESSA) を作用させ、トリエトキシシリル基を導入し、ポリイミドとシリカが化学結合した複合体を作製した。

トリアミン、2, 4, 4'-トリアミノジフェニルエーテルの2位のアミノ基のDBOPを用いるアミド化の反応性は4, 4'位のアミノ基よりも低く、ジカルボン酸との重合では側鎖にアミノ基を有する分岐度が低いポリアミドが得られると報告されている[3]。

【実験】 0.45g (2.25 mmol)の4,4'-ODAと0.054g (0.25 mmol)のTriamineのNMP溶液10 mlに室温で0.806g (2.5 mmol)のBTDAを加え、6時間攪拌した。得られたPolyamic acid溶液に0.076g (0.25 mmol)のTESSAを加え、1時間攪拌した。さらに1.12g (5.38 mmol) TEOSと0.39gの水を加え、室温で1時間攪拌し、均一な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20 wt%)を得た。

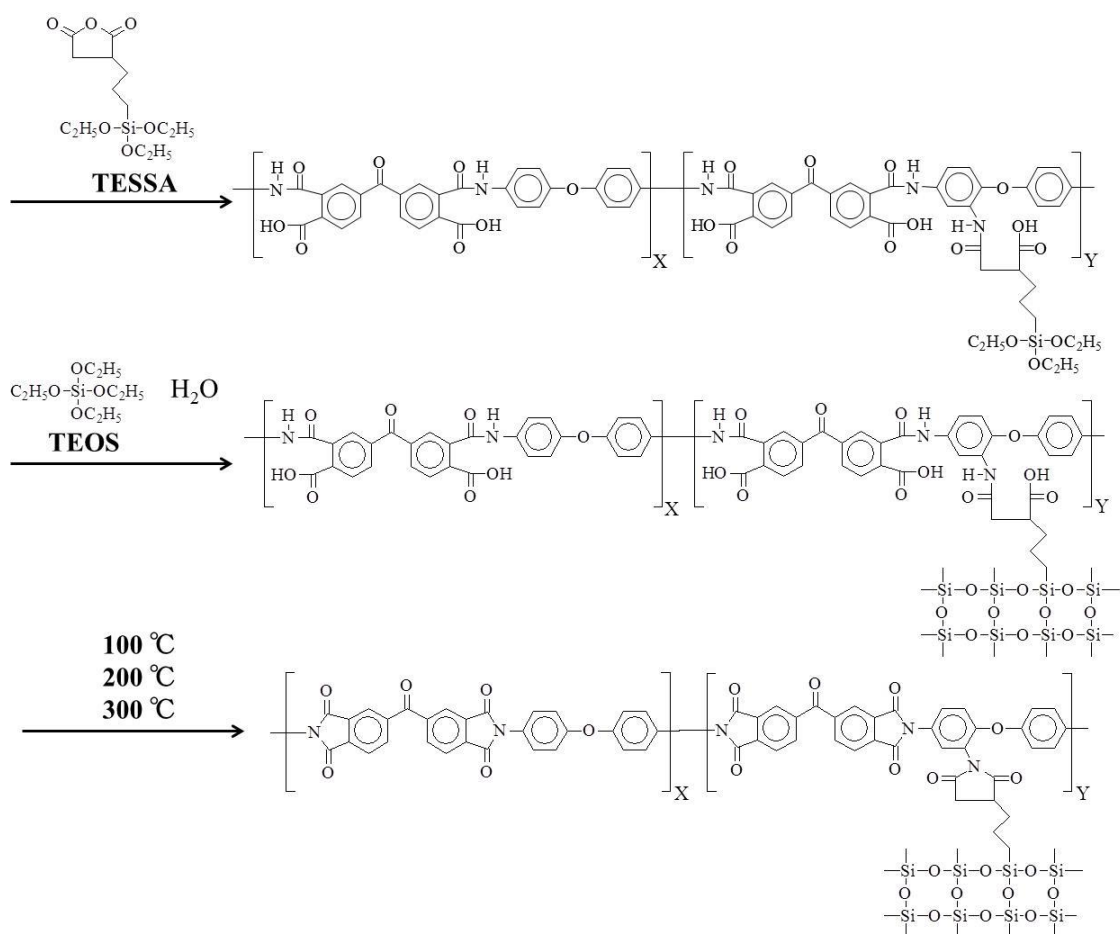
【結果と考察】Triamineを用いて、側鎖にアミノ基を有するポリアミノ酸を合成した。架橋によるゲル化を防ぐため、アミノ基の反応性が異なる非対称なトリアミンを用いた。4, 4'位が優先的にBTDAとの重合反応に使われ、ゲル化することは少なく、2位のア

ミノ基が側鎖に残ったと考えられる **Polyamic acid** を合成することができた (Scheme 1)。



Scheme 1. Preparation of polyamic acid from triamine.

得られた **Polyamic acid** 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、TEOS、水を加え、均一になるまで攪拌した後、ガラス板上にキャストし、熱処理して、ポリイミド-シリカ複合体 (PIS-10~30) を作製した (Scheme 2)。比較のため、TESSA を用いないでシリカ含有量が 20 wt % の複合体 (PIS-20') も作製した。



Scheme 2. Preparation of polyimide-silica hybrid material by sol-gel process.

Table. Preparation of polyimide-silica hybrid films.

Code	Polyamic acid ^a / g	TESSA/ g (mol)	TEOS/ g	H ₂ O/ g (mol)	Silica ^b / wt%	Remarks ^c
PIS-0	11.3	0.076 (0.25)	0	0.1	0	T
PIS-10	11.3	0.076 (0.25)	0.5	0.17	10	T
PIS-20	11.3	0.076 (0.25)	1.12	0.39	20	T
PIS-30	11.3	0.076 (0.25)	1.92	0.66	30	T
PIS-20'	11.3	0	1.12	0.39	20	O

a) 4 wt% NMP solution. b) Calculated silica content in the hybrid films. C) T: Transparent, O: Opaque.

Table に複合体フィルムの作製結果を示す。シリカ含有量 30wt%(PIS-30)まで透明で均一なフィルムとして作製することができた。

Figure. 1 に複合体フィルム PIS-20 と PIS-20'の断面の SEM 写真を示す。シリカ粒子の直径は PIS-20'では約 1 μm, PIS-20 では約 0.5 μm と TESSA を用いた方が小さく、ポリイミドとシリカの間に化学結合が形成していることが示唆された。

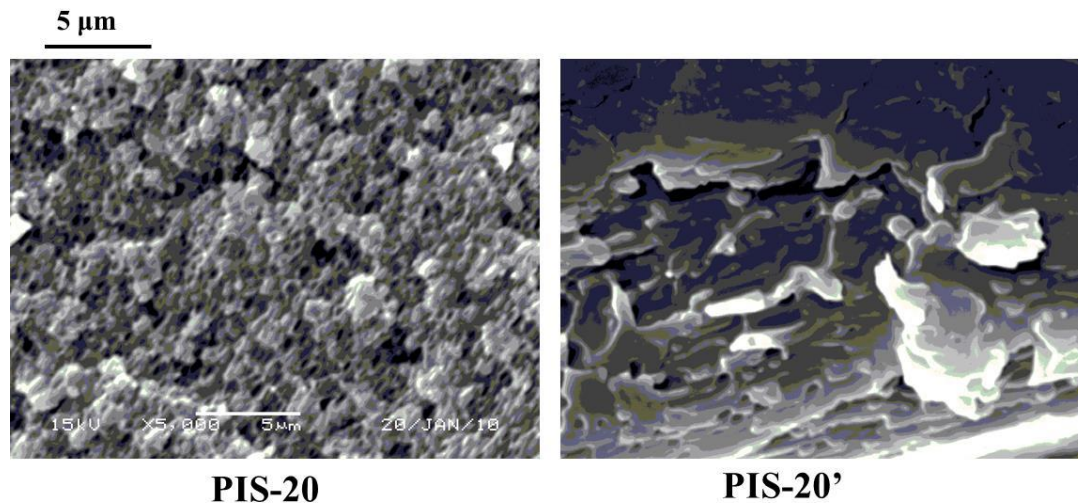


Figure 1. SEM photograph of the hybrid films PIS-20 and PIS-20'.

Figure. 2 に複合体フィルムの動的粘弾性特性を示す。ポリイミドとシリカの間に化学結合が存在しない複合体フィルム PIS-20'では Tan δ ピークである複合体中のポリイミドのガラス転移温度 (T_g) は 285 °C であるのに対し、同じシリカ含有率の PIS-20 では 300 °C と高く、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。シリカ含有率が増加するにつれて、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。

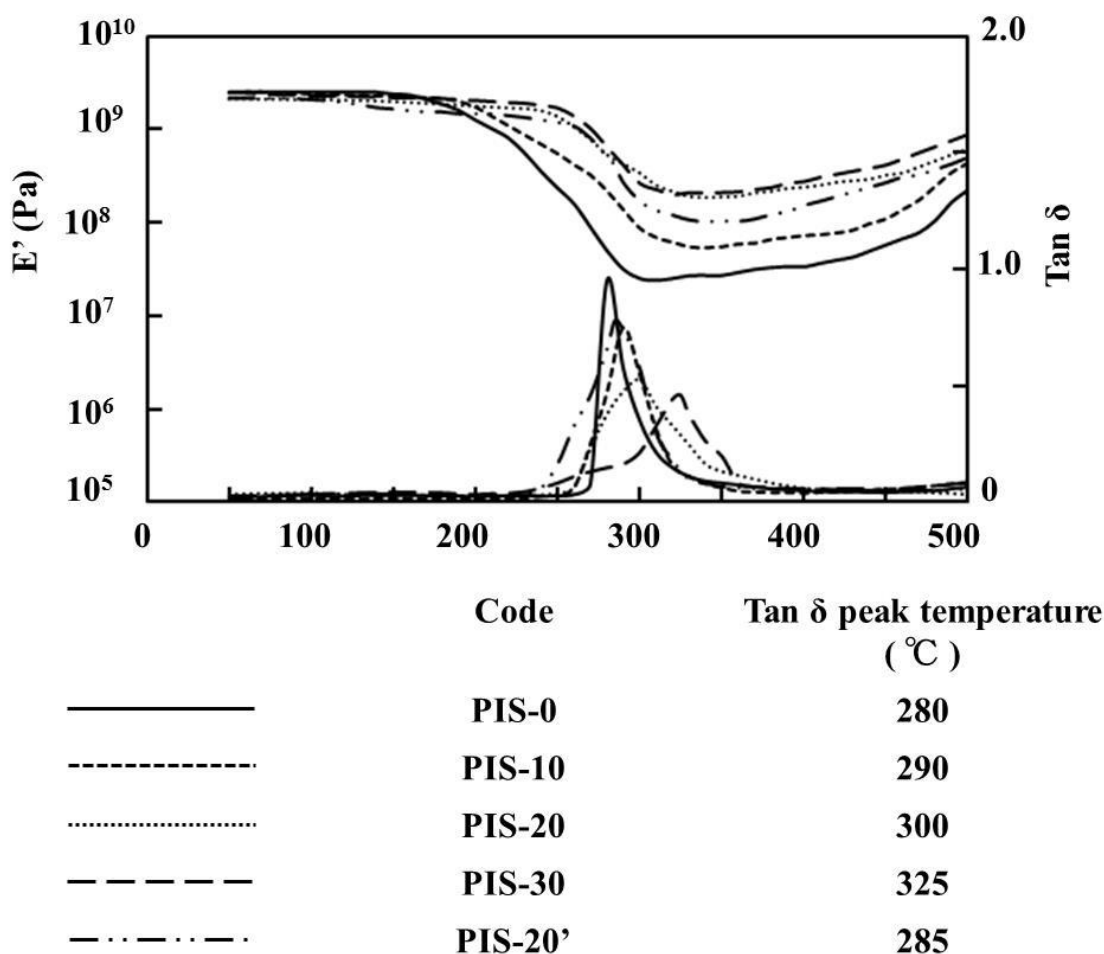


Figure 2. Dynamic mechanical behaviors of the hybrid films.

【結論】 アミノ基の反応性が異なる非対称なトリアミンを用い、側鎖にアミノ基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との間に化学結が形成した複合材料を作製した。本方法では、ポリイミドとシリカの間に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。

【参考文献】

[1] A. Morikawa, Y. Iyoku, M. Kakimoto, and Y. Imai, Journal of Materials Chemistry, **2**, 679 (1992).
 [2] Y. Shiina and A. Morikawa, Reactive and Functional Polymers. **71**, 85 (2011).
 [3] K. Wang, M. Kakimoto, and M. Jikei, High Perform. Polym., **17**, 225 (2005).