

側鎖にカルボキシル基を有するポリイミドへの酸化チタンの添加効果

茨城大工 程塚結葵・森川敦司

【要旨】

Polyimide-TiO₂ hybrid films, **PICOOH-TiO₂s**, were prepared by the synthesis of polyamic acid having carboxylic acid group sidechains in the presence of TiO₂. TiO₂ and benzophenonetetracarboxylic dianhydride (BTDA) were added to a solution of 3,5-diaminobenzoic acid and 4,4'-oxydianiline (ODA) in NMP and stirred at room temperature for 24 h, 220 h, and 410 h. The NMP solutions were cast on to a glass plate and dried at 70 °C, and thermal cyclodehydration of the polyamic acid was performed by successive heating at 100 °C for 1 h, 200 °C for 1 h, and 300 °C for 1 h. *T_g* values of polyimides in the polyimide-TiO₂ hybrid films, **PICOOH-TiO₂-24**, prepared by stirring for 24 h after the addition of TiO₂ and BTDA, **PICOOH-TiO₂-220** prepared by stirring for 220 h, and **PICOOH-TiO₂-410** prepared by stirring for 410 h, were 284 °C, 361 °C, and 377 °C, respectively. The *T_g* values became higher with increased stirring time after the addition of TiO₂ and BTDA, exhibiting stirring time dependence.

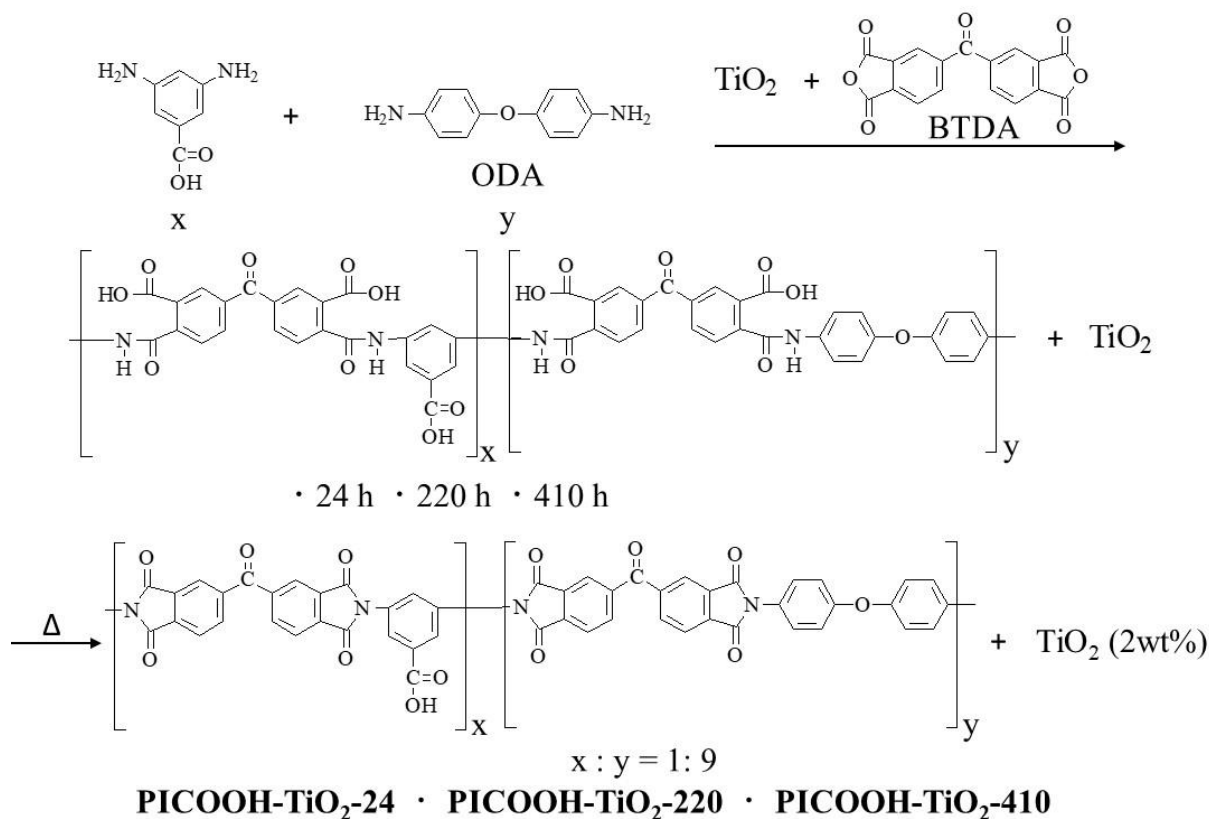
【緒言】側鎖にエトキシシリル基を有するポリアミド酸の溶液中でテトラエトキシシランのゾルーゲル反応を行い、ポリイミドとシリカが化学結合で結びつきシリカがより均一に分散した複合材料が作製されている^{1,2)}。今回ゾルーゲル法ではなく、酸化チタンナノシート (TiO₂) (アート科学社製)³⁾の存在下で、3, 5 - ジアミノ安息香酸, ODA, BTDA から側鎖にカルボキシル基を有するポリアミド酸を合成し、乾燥、熱イミド化して、ポリイミド-TiO₂複合フィルムを作製した。

安息香酸は、Ti-O 結合と反応してエステルを形成することが報告されている⁴⁾。ポリイミド側鎖のカルボキシル基と TiO₂ がエステル化反応を起こせば、TiO₂ には反応点が多数あるので、ポリイミド分子鎖は架橋により抑制される。TiO₂ とカルボキシル基が衝突しエステル化が進行し、ポリイミド分子鎖が抑制され *T_g* は高くなる。エステル化反応は TiO₂ とカルボキシル基の接触時間が長くなるほど進行するので、複合フィルム中のポリイミドの *T_g* (ポリイミド分子鎖の抑制) とポリアミド酸溶液中での TiO₂ の攪拌時間 (TiO₂ とカルボキシル基の接触時間) の関係を検討した。

【実験】 0.902 g (4.5 mmol)の ODA と 0.0745g (0.5 mmol)の 3,5 - ジアミノ安息香酸の NMP 溶液 20 ml の溶液に、0.051 g の TiO₂を加えた後、室温で 1.611 g (5.0 mmol)の BTDA を加え攪拌した。TiO₂ と BTDA を加えてから、24 時間 (約 1 日)、220 時間 (約 9 日)、410 時間 (約 17 日) 攪拌して得られた TiO₂ を含むポリアミド酸溶液をガラス板上にキャストし乾燥後、減圧下、100 °Cで 1 時

間, 200 °Cで1時間, 300 °Cで1時間熱処理することにより, ポリイミド - TiO₂ 複合フィルム (TiO₂ 含有率 2wt%) **PICOOH-TiO₂-24**, **PICOOH-TiO₂-220**, **PICOOH-TiO₂-410** を得た (Scheme 1)。

ガラス転移温度 (T_g) は, 複合フィルムの動的粘弾性特性の $\tan \delta$ ピーク温度とした。



Scheme 1. Preparation of polyimide-TiO₂ hybrid film.

【結果と考察】 ODA と 3,5 - ジアミノ安息香酸の NMP 溶液中に TiO₂ を加えた後, BTDA を加えて攪拌し, TiO₂ の存在下で側鎖にカルボキシル基を有するポリアミド酸を合成した。BTDA を加えてから約5時間攪拌すると粘度の高い ($\eta = 1.10$) ポリアミド酸の溶液になり TiO₂ の存在はポリアミド酸の生成反応に影響を及ぼしていないと考えられた。本研究は, ポリアミド酸溶液中での TiO₂ の攪拌時間と複合フィルム中のポリイミドの T_g の関係を検討することを目的としたため, TiO₂ と BTDA を加えてから 24 時間, 220 時間, 410 時間攪拌して, ガラス板上にキャスト後, 乾燥, 熱イミド化して, それぞれポリイミド - TiO₂ 複合フィルム (TiO₂ 含有率 2wt%), **PICOOH-TiO₂-24**, **PICOOH-TiO₂-220**, **PICOOH-TiO₂-410** を得た。ナノシート状の TiO₂ を用いたので, フィルム中で TiO₂ の形状を確認することはできなかった。

Figure 1 にポリイミド - TiO_2 複合フィルムの動的粘弾性特性を示す。比較のため TiO_2 を含まないポリイミドフィルムの動的粘弾性特性も示す。 TiO_2 を含まないポリイミドのガラス転移温度(T_g)は、274 °C であったが、PICOOH- TiO_2 -24, PICOOH- TiO_2 -220, PICOOH- TiO_2 -410 の T_g は、それぞれ 284 °C, 361 °C, 377 °C と、 TiO_2 と BTDA を加えてから長時間攪拌したもの、ポリアミド酸溶液中に TiO_2 が存在する時間が長くなるほど、ポリイミド - TiO_2 複合フィルム中のポリイミドの T_g は高くなった。

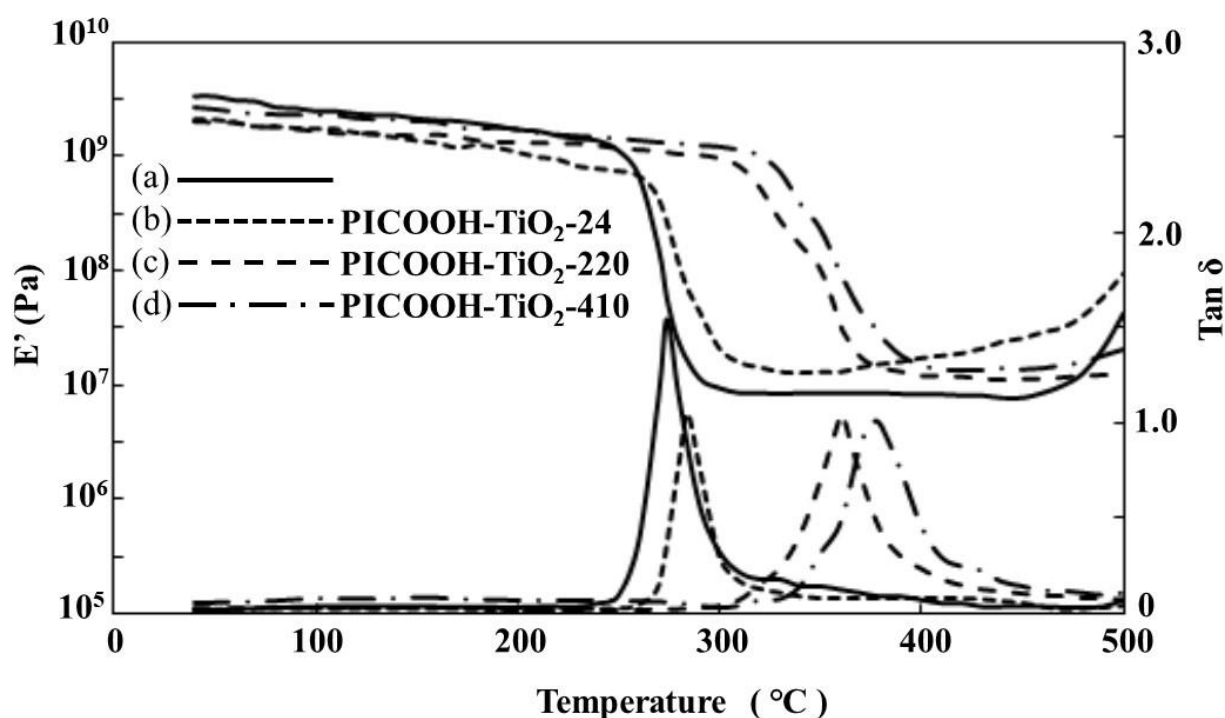
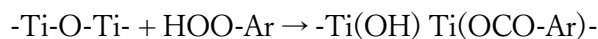
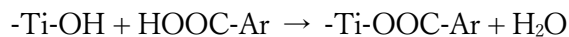


Figure 1. Dynamic mechanical behaviors of (a) the polyimide having carboxylic acid group sidechain and (b) (c) (d) Polyimide- TiO_2 hybrid film.

ODA の溶液に TiO_2 と BTDA を加えてから 220 時間攪拌して作製したカルボキシル基を持たないポリイミドとの複合フィルム BTDA-ODA - TiO_2 の T_g は 274 °C と PICOOH- TiO_2 -220 よりはるかに低かった。側鎖にカルボキシル基を有するポリアミド酸の溶液中での TiO_2 の攪拌時間が長くなるほどポリイミドの T_g が高くなるのは、側鎖のカルボキシル基が影響しているためである。側鎖のカルボキシル基は、 TiO_2 表面と次のように反応



することが報告されており⁵⁾、側鎖にカルボキシル基を有するポリアミド酸の溶液中での TiO_2 の攪拌時間が長くなるほど、Scheme 2 に示すようにカルボキシル基と TiO_2 表面との反応が進行し、 TiO_2 を介して架橋構造が形成され、ポリイミド - TiO_2 複合フィルム中のポリイミドの T_g は高くなると考えられる。

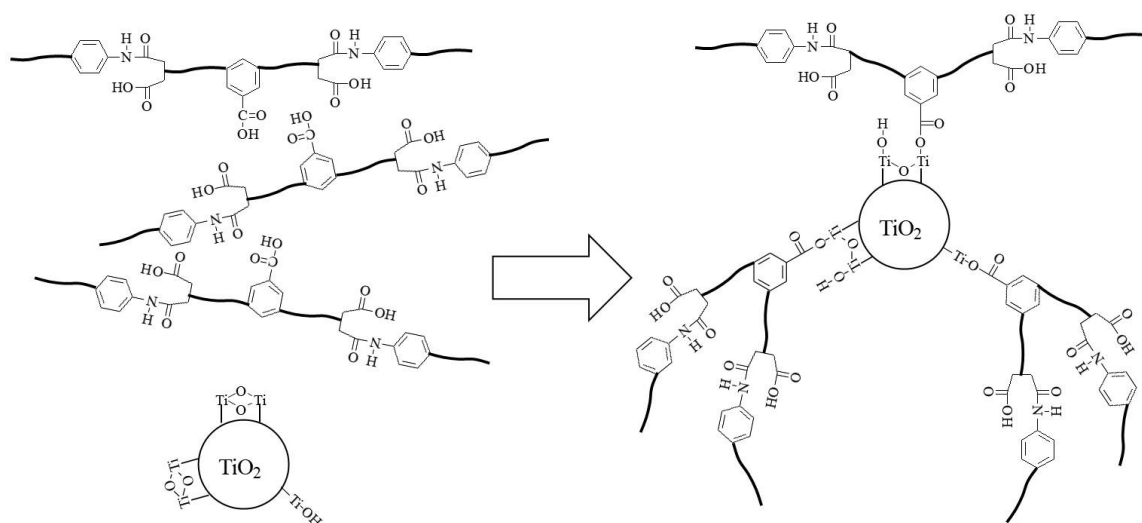


Figure 6. Reaction between carboxylic acid group sidechains and TiO_2 .

【結論】 ODA, 3,5 - ジアミノ安息香酸の溶液に TiO_2 と BTDA を加える TiO_2 の存在下でポリアミド酸を重合して、ポリイミド - TiO_2 複合フィルムを作製した。複合フィルム中のポリイミドの T_g はポリアミド酸溶液中での TiO_2 の攪拌時間が長くなるほど高くなり、24 時間のものは 284°C であったが 410 時間のものは 377°C と、 TiO_2 含有率がわずか 2wt%でも、 TiO_2 を側鎖にカルボキシル基を有するポリアミド酸中で長時間攪拌することにより、高い T_g を示す複合フィルムを作製することができた。

【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] The website of Industry-academia-government collaboration results presentation.
<http://www.artkagaku.co.jp/pdf/siryoku2.pdf> (citr 2022. November 02)
- [4] H. Nishikiori, Y. Kato, *Journal of Flux Growth*, **6**, 12-16 (2011).
- [5] 岡崎進, 倉持勝義, 日本化学会誌 (7) 1141 (1982).