

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することによるポリイミド-TiO₂複合フィルムの作製（2）

（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, and suggested the formation of cross-linking by the condensation reaction among carboxylic acids and Ti-O.

【緒言】

我々は、3,5 - ジアミノ安息香酸と 4,4'-ODA (1:9) の NMP 溶液に、酸化チタン (TiO₂) (アート科学社製) [1]と BTDA を加え、数時間攪拌後、ガラス板上にキャストし、乾燥後、熱イミド化 (100°C - 1 時間, 200 °C - 1 時間, 300 °C - 1 時間) して、ポリイミド - TiO₂ 複合フィルム (TiO₂ 含有率: 2 wt%) を作製し (**Scheme 1**), TiO₂, BTDA を加えた後 24 時間攪拌して作製した複合フィルム **PICOOH-TiO₂-24** のガラス転移温度 (*T_g*) は 284 °C, 220 時間攪拌して作製した複合フィルム **PICOOH-TiO₂-220** の *T_g* は 361 °C, 410 時間攪拌して作製した複合フィルム **PICOOH-TiO₂-410** の *T_g* は 377 °C となることを報告している [2-3]。このように、TiO₂ の存在下でのポリアミド酸の重合時間が長くなるほど作製したポリイミド - TiO₂ 複合フィルムの *T_g* が高くなる理由を複合フィルム形成のメカニズムから考察した。

【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、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 (Scheme 1)。複合フィルムの動的粘弾性特性の tan δ ピーク温度をガラス転移温度 (*T_g*) とした。

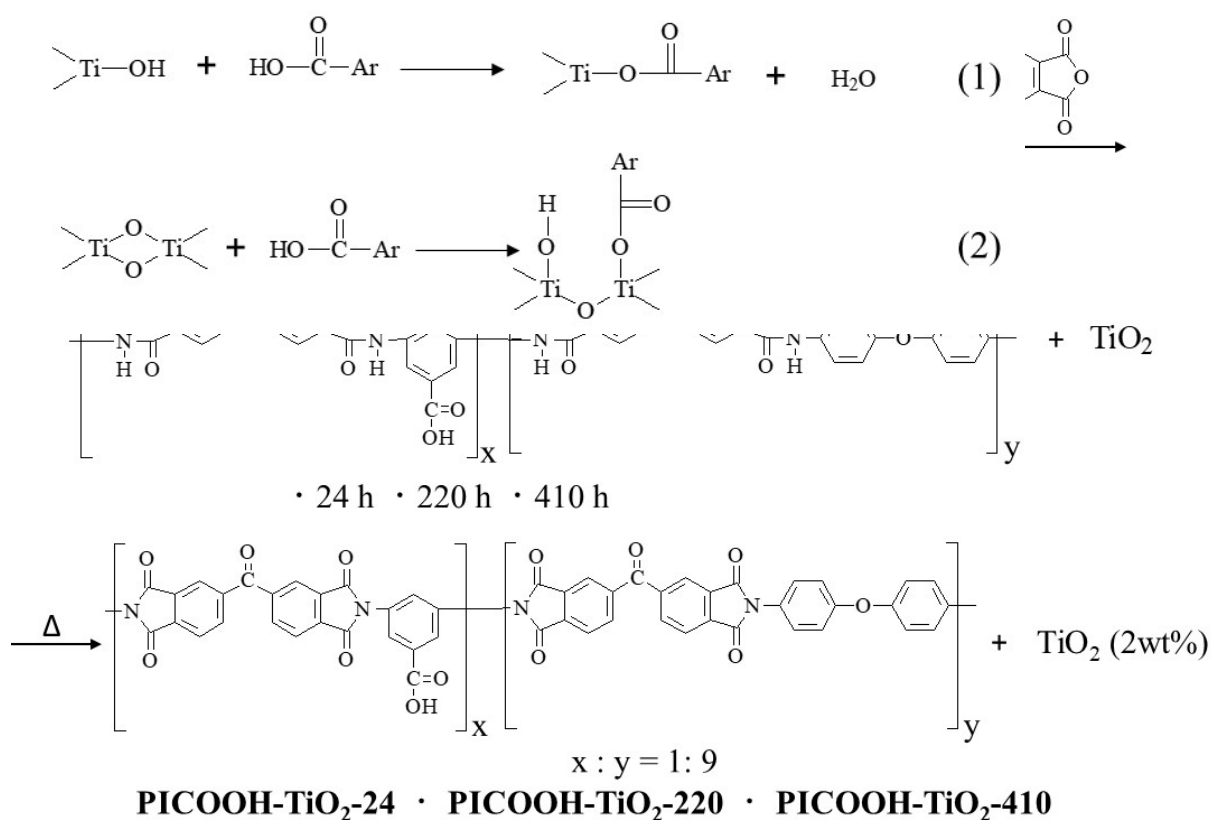
【結果と考察】

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

ミド酸の生成に影響を及ぼしていないと考えられた。その後の溶液の固有粘度は 24 時間後で 1.05 dLg^{-1} , 220 時間後で 1.03 dLg^{-1} , 410 時間後で 1.04 dLg^{-1} と大きな変動は観測されなかった。

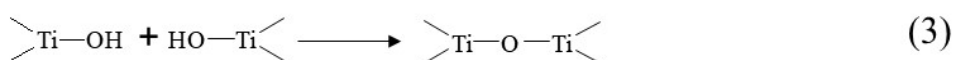
複合フィルム **PICOOH-TiO₂-24**, **PICOOH-TiO₂-220**, **PICOOH-TiO₂-410** の T_g は TiO₂ を含まない **BTDA-ODA** ポリイミドの T_g (274 °C) より高く, カルボキシル基と TiO₂ の相互作用が考えられる。カルボキシル基として, 3,5 - ジアミノ安息香酸の他にポリアミド酸中にも存在するため, 3,5 - ジアミノ安息香酸を用いずに作製した複合フィルム **BTDA-ODA polyimide- TiO₂-220** も作製した。その T_g は 274 °C と TiO₂ を含まない側鎖にカルボキシル基を有するポリイミドフィルムと同じだったので, 3,5 - ジアミノ安息香酸のカルボキシル基が TiO₂ と相互作用していると考えられた。

安息香酸は, Ti-OH 結合と脱水縮合反応 (1)や Ti-O-Ti 結合に付加反応 (2) 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, 複合フィルムの T_g は高くなる。



Scheme 1. Preparation of polyimide-TiO₂ hybrid film.

ポリアミド酸の溶液中では、3,5 - ジアミノ安息香酸のカルボキシル基と TiO_2 がエステル化反応を起こす。用いた 3,5 ジアミノ安息香酸は 0.5 mmol, TiO_2 は 0.64 mmol (0.051 g) であり、 TiO_2 は幾つかが会合した粒子であるため、カルボキシル基の方が多く存在すると考えられる。ポリアミド酸溶液中で TiO_2 粒子の攪拌中、溶液の固有粘度はほとんど変化していないことから、ポリアミド酸は溶液中では架橋しておらず、1 つの TiO_2 粒子はポリアミド酸中の 1 つのカルボキシル基と反応しているだけに過ぎない [Figure 1- (1)] と考えられる。攪拌を続けている (220 時間) とカルボキシル基とエステル化反応した TiO_2 同士が接近し [Figure 1- (2)], その後のイミド化の際にその接近した TiO_2 同士が縮合反応を起こして、最終的に架橋した複合フィルム [Figure 1- (5)] になると考えられる。さらに攪拌時間が長くなる (410 時間) と T_g が高くなるのは、 TiO_2 同士の接近の度合いが大きくなり [Figure 1- (3)], ポリイミド - TiO_2 複合フィルムの架橋度が高くなる [Figure 1- (6)] と考えられる。 TiO_2 は加熱すると縮合する (3) ことが報告されている[5]。



【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。 TiO_2 含有率がわずか 2 wt% 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理由として、ポリアミド酸の溶液中でカルボキシル基と TiO_2 のエステル化、エステル化した TiO_2 の接近、その後のイミド化の際に、その TiO_2 の縮合が起こり、ポリイミドの架橋が進行したためと考えられた。

【参考文献】

- [1] 長谷川良雄, 無機・有機ハイブリッド前駆体のセラミックス化とその応用, 無機・有機ハイブリッド材料 (CMC 出版), 169, (2006).
- [2] 程塚結城, 森川敦司, ポリイミド最近の進歩 (日本ポチイミド・芳香族高分子会議) 73(2023).
- [3] Y. Hodozuka, A. Morikawa, *J. Photopolym. Sci. and Technol.*, **35**, 299(2023).
- [4] 岡崎進, 倉持勝義, 日本化学会誌 (7) 1141 (1982).
- [5] 井本文夫, 金子正治, 工業化学雑誌, 74, 591 (1971).

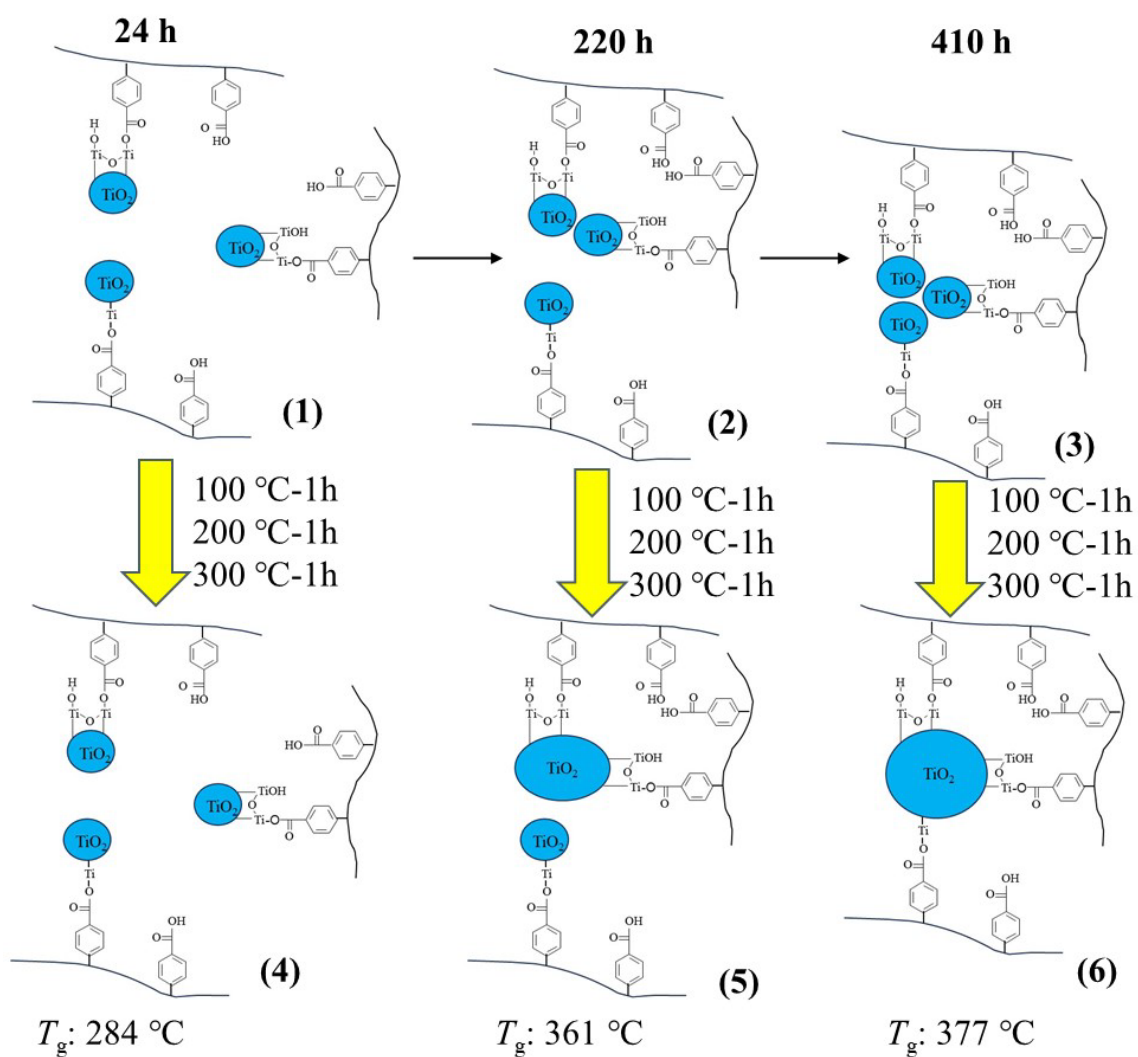


Figure 1. Mechanism of Preparation of Polyimide-TiO₂ Hybrid film.