

ピロメリットイミドの電子吸引性を利用したゾル-ゲル法によるポリイミド-ポリ（芳香族シルセスキオキサン）複合体の作製とその性質

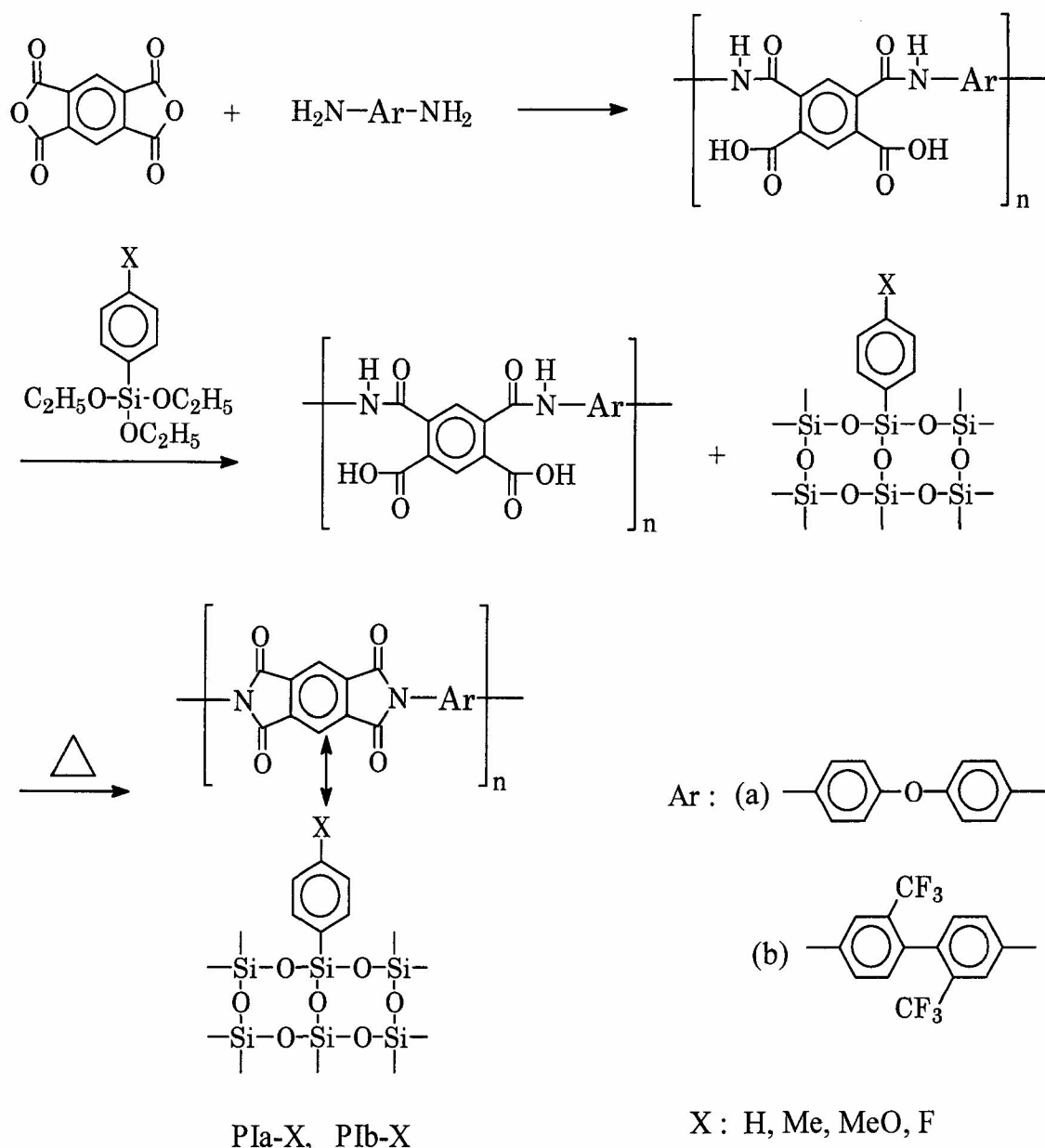
茨城大工 ○森川敦司、堀真知子

【要旨】無水ピロメリット酸から合成したポリアミド酸の溶液中で、四種類の芳香族トリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン (X:H)、*p*-トリルトリエトキシシラン (X:Me)、*p*-メトキシフェニルトリエトキシシラン (X:MeO) *p*-フルオロフェニルトリエトキシシラン (X:F) のゾル-ゲル反応を行い、熱処理して、ポリイミド-ポリ（シルセスキオキサン）複合体フィルム (PIa-X、PIb-X) を作製した。ポリ（シルセスキオキサン）中の芳香族環の置換基が複合体フィルムの性質に及ぼす影響を検討した。

【緒言】ピロメリットイミドの芳香族環には、4つの電子吸引性基であるカルボニル基が結合しているため電子受容性であり、ジアミン成分の芳香族環と電荷移動相互作用を形成することが知られている。その電荷移動相互作用がポリピロメリットイミドの分子間の凝集力を高め、高いガラス転移温度の原因となっている^{1,2)}。このピロメリットイミドの電子受容性である芳香族環は、他成分中の芳香族環とも電荷移動的相互作用することが考えられる。本研究では、無水ピロメリット酸と二種類のジアミン、a、b から合成したポリアミド酸の溶液中で、4種類の芳香族トリエトキシシラン (X: H, Me, MeO, F) のゾル-ゲル反応を行い、ポリイミド-ポリ（シルセスキオキサン）複合体フィルムを作製し、そのポリ（シルセスキオキサン）中の芳香族環の置換基が複合体フィルム PIa-X、PIb-X の性質に及ぼす影響を検討した。その置換基が電子供与性であるほど、ポリイミド-ポリ（シルセスキオキサン）の間の相互作用はより強くなることが期待された。

また、ジアミンbから合成したポリイミドを用いたものでは、ジアミン部に2つの電子吸引性基であるトリフルオロメチル基を有するためポリイミド分子間での電荷移動的相互作用が弱められ、そのピロメリットイミドの芳香族環は、ポリ（シルセスキオキサン）中の芳香族環とより強く相互作用することが期待された。

【実験】無水ピロメリット酸と二種類のジアミンから合成したポリアミド酸の*N*-メチル-2-ピロリジノン (NMP) 溶液に、芳香族トリエトキシシラン (X: H, Me, MeO, F) と水を加え、均一になるまで室温で攪拌した。この反応溶液をガラス板上にキャストし、ポリアミド酸-ポリ（シルセスキオキサン）複合体フィルムとし、この複合体フィルムを減圧下、100℃で1時間、200℃で1時間、300℃で1時間熱処理して、ポリイミド-ポリ（シルセスキオキサン）複合体フィルム、PIa-X、PIb-X を得た (Scheme 1)。ポリ（シルセスキオキサン）中の芳香族環の置換基が複合体フィルムの性質に及ぼす影響を検討した。



Scheme 1

【結果と考察】 Table 1 にジアミン a から合成したポリイミドを用いて、トリエトキシシランの仕込み比を変えて、複合体フィルム PIa-X、Table 2 にジアミン b から合成したポリイミドを用いて、トリエトキシシランの仕込み比を変えて、複合体フィルム PIb-X を作製した結果を示す。複合体フィルム PIa-X では、ポリ（シルセスキオキサン）の含有率が 60w t % のものまで強靱なフィルムとして作製することができたが、複合体フィルム PIb-X では、ポリ（シルセスキオキサン）の含有率が 40w t % のものまでしか強靱なフィルムとして作製することができなかった。得られた複合体フィルムは、すべてポリ（シルセスキオキサン）の含有率が 40w t % 以下のものは、透明であったが、60w t % のものはわずかに不透明であった。用いたトリエトキシシランの置換基 X

によるフィルムの透明性の違いや、用いたポリイミドによるフィルムの透明性の違いは、観測されなかった。

Table 1. Preparation of polyimide-poly(silsesquioxane) hybrid Films PIa-X.

Polyamic acid (g) ^a	Triethoxysilane (g)				H ₂ O (g)	Poly(silsesquioxane) content (wt%)
	X:	H	Me,	MeO,		
5.67	0.22,	0.21,	0.20,	0.21	0.05	20
5.67	0.59,	0.57,	0.54		0.13	40
5.67	1.33,	1.26,	1.22		0.24	60

a) 9.2wt% NMP solution

Table 2. Preparation of polyimide-poly(silsesquioxane) hybrid Films PIb-X.

Polyamic acid (g) ^a	Triethoxysilane (g)				H ₂ O (g)	Poly(silsesquioxane) content (wt%)
	X:	H	Me,	MeO,		
5.67	0.26,	0.25,	0.24,	0.25	0.05	20
5.67	0.69,	0.66,	0.63		0.13	40

a) 11.5wt% NMP solution

複合体フィルムの透明性は、用いたトリエトキシシランの置換基Xにほとんど影響を受けなかったため、動的粘弾性 (DMA) による複合体フィルムの性質を検討した。Figure 1 にポリ (シルセスキオキサン) 含有率 20 wt % の複合体フィルム PIa-X の DMA、Figure 2 に複合体フィルム PIb-X の結果を示す。PIa-X の系では、複合体フィルム PIa-H、PIa-Me、PIa-MEO 中のポリイミドのガラス転移温度 (T_g) ($\tan \delta$ においてピークを示す温度) の値が、それぞれ 350°C、404°C、380°C であり、電子供与性の置換基X (Me, MeO) を有するポリ (シルセスキオキサン) との複合体フィルムのものが高かった。また T_g 以上での貯蔵弾性率の減少の度合いも、複合体フィルム PIa-Me、PIa-MEO のものは小さく、電子吸引性のフルオロ基を有する複合体フィルムでは、200°C 以上で大きな減少が観測された。これらの結果は、電子供与性の置換基X (Me, MeO) を有するポリ (シルセスキオキサン) 中のポリイミド分子鎖ほど、その分子運動がより抑制されていることを示し、電子受容性のピロメリトイミド部と、ポリ (シルセスキオキサン) 中の電子供与性芳香族環との間に相互作用が存在することが暗示された。

PIa-X の系でも同様の傾向を示し、 T_g の値は、350°C (H)、404°C (Me)、380°C (MeO) と電子供与性のXのものほど高く、 T_g 以上での貯蔵弾性率の減少の度合いも、PIb-Me、PIb-MEO のものは小さかった。PIa では電子吸引性のフルオロ基を有するもので、高温で弾性率が大きく低下したのに対し、PIb では電子吸引性ではないPIb-Hで弾性率が大きく低下した。複合体PIb-MeOのDMA曲線は、PIb-Meのものとはほぼ類似しており、複合体PIb-Fは脆いフィルムしか得られず、動的粘弾性を測定することはできなかった。

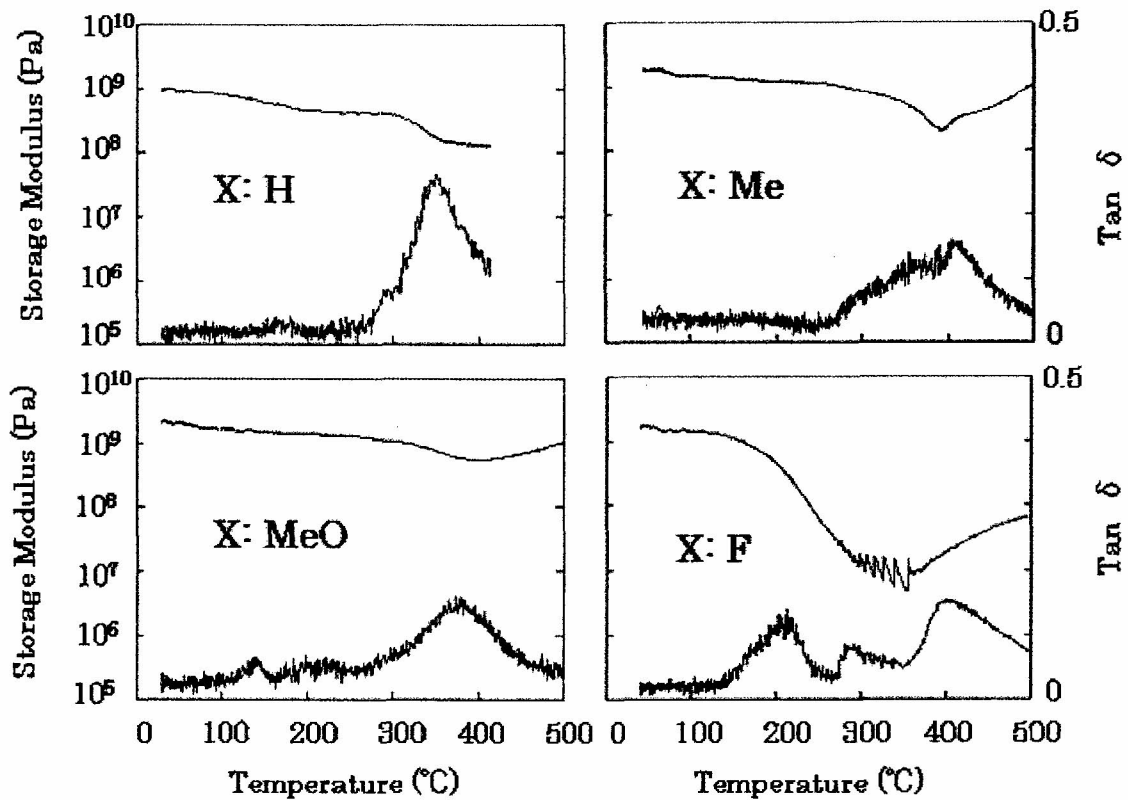


Figure 1. Thermal mechanical properties of hybrid films PIa-X containing 20wt% of poly(silsesquioxane).

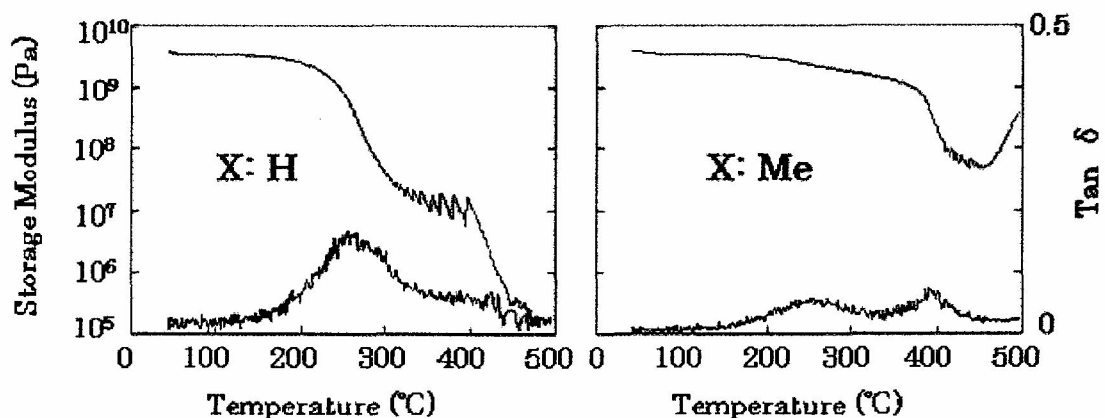


Figure 2. Thermal mechanical properties of hybrid films PIb-X containing 20wt% of poly(silsesquioxane).

【結論】四種類のトリエトキシシランを出発物質とするゾル-ゲル反応により、ポリイミドとポリ(シルセスキオキサン)複合体を作製した。ポリイミド中の電子受容性のピロメリトイミド部と、ポリ(シルセスキオキサン)中の電子供与性芳香族環との間に相互作用が存在することが複合体の動力学的性質より示唆された。

- (1) Dine-Hart, R., A., and Wright, W., W., *Macromol. Chem.*, **143**, 189(1971).
- (2) Ishida, H., Wellinghoff, S., T., Baer, E., Koenig, J., L., *Macromolecules*, **13**, 826(1980).