

ベンゾアゾール環を含むポリイミド (1)

東邦大理 大久保 直人、岡 美幸、長谷川 匡俊

【緒言】 我々はこれまで高靱性・高透明性・可溶性ポリベンゾオキサゾール(PBO)の開発を行ってきた[1,2]。この材料は対応するポリイミドに比べて吸水率が低く、溶液加工性や熱可塑性(熱加工性)に優れているが、類似骨格のポリイミド(PI)系に比べてガラス転移温度が大幅に低くなることがわかっている。そこで、本研究ではベンゾアゾール環をモノマー中に導入することによって、ポリイミドの持つ耐熱性を保持しながら、低吸水性や熱可塑性を持つような新しい物性発現を目指して新規なポリイミドの開発を試みた。いくつかのベンゾアゾール環含有ジアミンを合成し、これらとテトラカルボン酸二無水物より得られるポリイミドについて、フィルム特性を評価した。

【実験】 よく乾燥したジアミンを脱水した溶媒(DMAcまたはNMP)に完全に溶かした後、等モル量のテトラカルボン酸二無水物粉末を徐々に加え、室温で24時間以上攪拌し、粘稠なポリアミド酸(PAA)溶液を得た。PAA溶液の固有粘度は0.5 wt%、30℃でオストワルド粘度計を用いて求めた。PAA溶液をガラス基板上に流延し、80℃/2h乾燥した後、真空中250℃/1h+350℃/1hの条件で熱イミド化した。さらに残留ひずみを除去するため、基板からはがして所定の温度で熱処理を加えた。得られたPIフィルムについてガラス転移温度(T_g)、線熱膨張計数(CTE)、機械的性質、吸水率、5%熱重量減少温度(T_d^5)等を評価した。

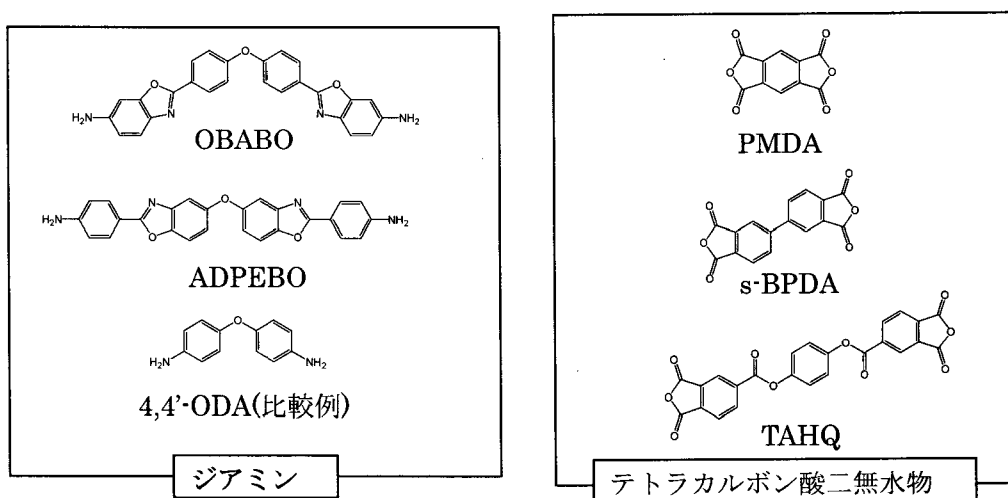


図1 本研究で用いたモノマー

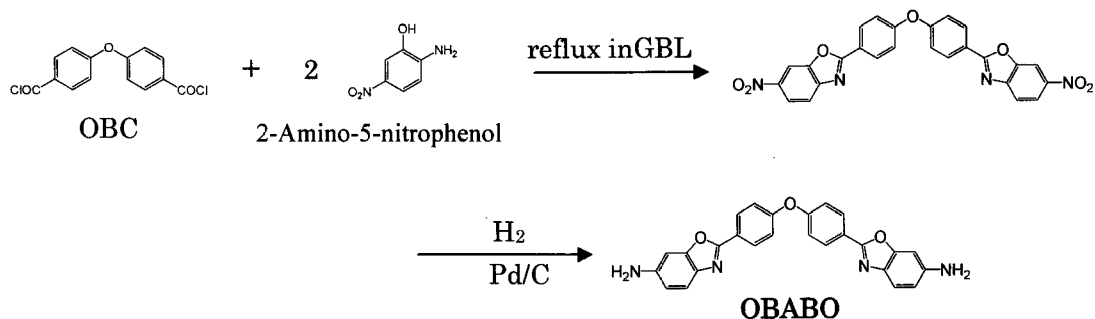


図2 OBABOの合成経路

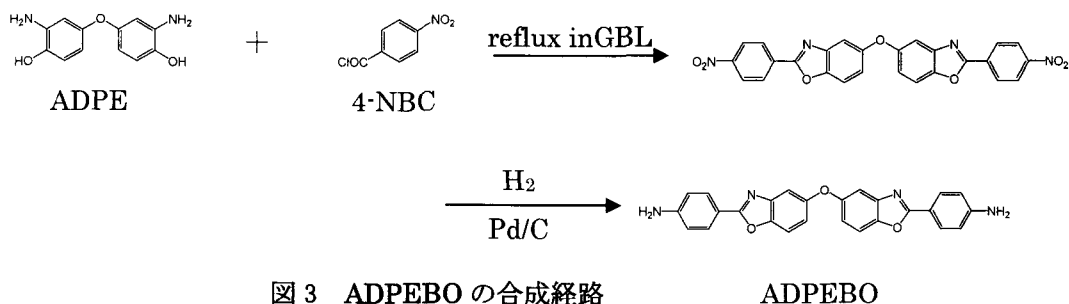


図3 ADPEBOの合成経路

ADPEBO

本研究で用いたモノマーを図1に示す。新規なベンゾオキサゾール(BO)基含有ジアミン、OBABOを図2に示す経路で合成した。まず4,4'-Oxybisbenzoic Acidを塩化チオニルにて塩素化体(OBC)とし、これと2倍モル量の2-Amino-5-nitrophenolをGBL中、200°Cで還流して脱水閉環することでニトロ体を得た。これを水素雰囲気中、Pd/Cを触媒として還元した後、再結晶して精製した。FT-IR、¹H-NMRおよびDSCより高純度の目的物が得られたことが確認された。ADPEBOはアミノフェノールであるADPEと4-nitrobenzoylchlorideより図3に示す経路で合成し精製した。汎用ジアミンである4,4'-ODAは比較例として用いた。

[結果と考察]

表1にPMDA/OBABO系の重合結果と膜物性を示す。OBABOはPMDAと十分な重合反応性を示し、 $\eta_{red}=1.35$ dL/gの高分子量PAAが得られた。またs-BPDAやTAHQとも $\eta_{red}>5.0$ dL/gのPAAが得られた。

表1 PMDA系PIの膜物性

ジアミン	還元粘度 (dL/g)	Tg (°C)	CTE (ppm/K)	T _d ⁵ Air (°C)	吸水率 (%)	破断伸び (%)	弾性率 (GPa)	イミド基濃度 (%)
OBABO	1.35	344	22.6	523	2.18	69.4	1.91	22.7
ADPEBO	1.42	340	26.6	547	2.12	46.4	2.76	22.7
4,4'-ODA	1.10	358	42.5	532	2.85	86.1	2.02	36.6

表2 s-BPDA系PIの膜物性

ジアミン	還元粘度 (dL/g)	Tg (°C)	CTE (ppm/K)	T _d ⁵ Air (°C)	吸水率 (%)	破断伸び (%)	弾性率 (GPa)	イミド基濃度 (%)
OBABO	6.52	281	33.0	533	1.15	60.6	4.10	20.2
ADPEBO	1.45	256	32.7	566	1.00	68.0	3.39	20.2
4,4'-ODA	6.97	260	50.0	545	1.27	98.0	2.88	30.6

表3 TAHQ系PIの膜物性

ジアミン	還元粘度 (dL/g)	Tg (°C)	CTE (ppm/K)	T _d ⁵ Air (°C)	吸水率 (%)	破断伸び (%)	弾性率 (GPa)	イミド基濃度 (%)
OBABO	5.40	*365	20.2	469	1.09	26.5	3.85	16.3
ADPEBO	1.80	*370	27.1	483	0.87	12.8	3.51	16.3
4,4'-ODA	8.98	*363	56.8	458	0.57	44.7	2.60	22.5

*TMA 曲線から算出

PMDA/OBABO系PIフィルムは極めて高靱性($e_b=69.4\%$)であり、汎用のポリイミドである PMDA/4,4'-ODA系PIより若干低いが高 T_g を示した。更にこの系はエーテル結合を含んでいるにもかかわらず、意外にも低CTE (22.6 ppm/K)を示した。これはBO基の剛直な構造の寄与によるものと思われる。更に別の特徴が動的粘弾性曲線に見られる(図4)。即ちPMDA/OBABO系PIでは T_g を越えたところで貯蔵弾性率が急激に低下し、熱可塑性(熱加工性)が高いことも確認された。一方、比較例として同組成のPMDA/ADPEBO系では T_g そのものはほぼ変わらないがあまり熱可塑性ではなかった。この結果は、BO基の結合様式が熱可塑性に対して重要な役割を演じていることを意味している。このように熱可塑性と低CTEを兼備する材料はあまり知られていない。表2および表3にs-BPDAおよびTAHQ系PIフィルムの膜物性をそれぞれ示す。テトラカルボン酸二無水物をPMDA、s-BPDA、TAHQと変えていくにつれて繰り返し単位の分子量が増加

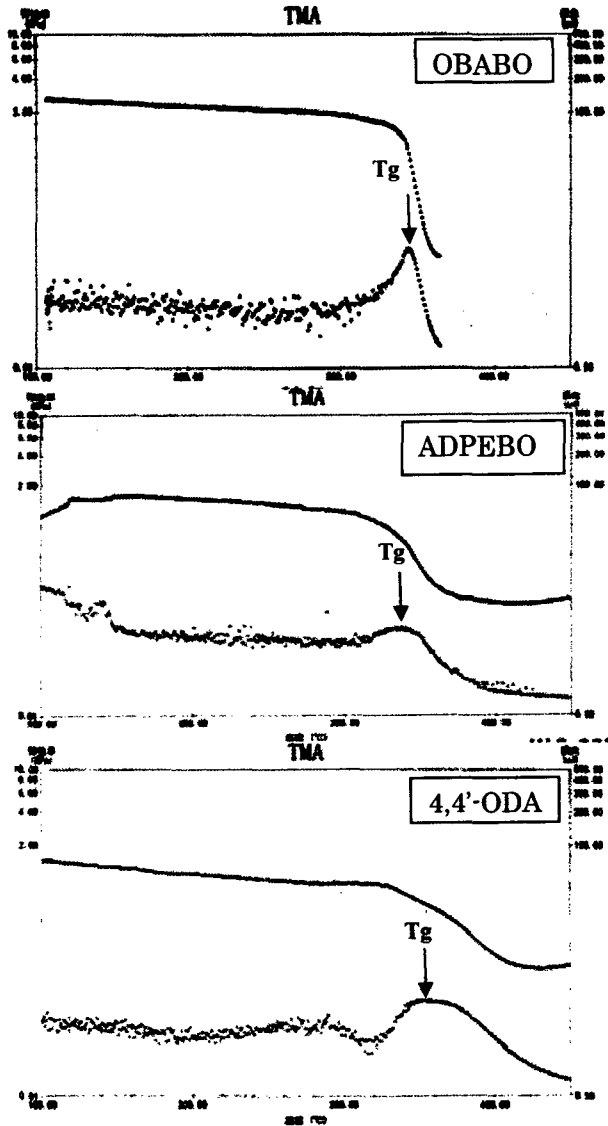


図4 PMDA系PIの動的粘弾性曲線

するため、イミド基含有率が低下することになる。これに対応してPMDA/OBABO>

s-BPDA/OBABO > TAHQ/OBABOの順に吸水率が低減していることがわかる。TAHQ/OBABO系PIフィルムは高 $T_g(365^\circ\text{C})$ 、低CTE (20.2 ppm/K)、十分な膜靱性(破断伸び 26.5%)を示し、比較的バランスのよい物性が得られた。更に比較的弾性率(3.85GPa)であり、この点では折曲げ実装に有利な低反発性FPC用基材に適している。動的粘弾性を調べた結果、予想に反してTAHQ/OBABO系PIフィルムにおいて殆ど熱可塑性は見られなかった。

<参考文献>

- [1] T.Miyazaki, M.Hasegawa *High Perform. Polym.*, **19**, 243-269 (2007). "Highly Tough and Highly Transparent Soluble Polybenzoxazoles"
- [2] T.Miyazaki, M.Hasegawa, *High Perform. Polym.*, **21**, 219-244 (2009). "Highly Tough and Highly Transparent Soluble Polybenzoxazoles (II). Effect of Sulfone Group"