

# ポリイミド塗液の白化防止法の検討

豊橋技科大院工<sup>1</sup>・ソルピー工業<sup>2</sup> 白井 友貴<sup>1</sup>・竹市 力<sup>1</sup>・板谷 博<sup>2</sup>

## 【要旨】

溶媒に可溶でありながら超耐熱性を有する芳香族ポリイミド(6,6-PI)は、溶媒に NMP を用いていることから、キャスト溶液(塗液)が白化しやすい問題がある。本研究では、溶媒 NMP を変更することなく、白化防止ができる手法について検討した。構造制御法と添加法の2つの手法を用いて検討した結果、どちらの方法でも塗液が白化せず、かつ耐熱性が低下しない可溶性 PI を合成することに成功した。

## 【緒言】

ポリイミド(PI)は耐熱性、絶縁性、機械特性に優れた高分子材料であり、ピロメリット酸二無水物(PMDA)と4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(DADE)から合成されている Kapton-H や板谷が開発したビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)とパラフェニレンジアミンから合成される Upilex-S が代表的である。これらの PI は高耐熱性フィルムとして重要であるが、不溶不融のため可溶性前駆体であるポリアミド酸(PAA)の段階でフィルム成形し、その後の熱処理によって PI フィルムを得ている。しかし、この方法は製膜速度が遅い等、製造プロセス上に様々な問題がある。また、PAA は不安定であり、少量の水で容易に分解してしまう。これらの問題は可溶性 PI を用いることで解決できるが、従来の可溶性 PI は、特殊な試薬を使うため高価であり、また一般的に耐熱性も低い。そこで、我々は新規な3段重合法を用いてシーケンスを制御することで、溶媒に可溶な超耐熱性芳香族ポリイミド(6,6-PI)を開発した[1]。

6,6-PI は高性能な可溶性 PI であるが、加工の際に塗液が白化する問題がある。これは溶媒である NMP 等のアミド系溶媒は吸湿性が高いためである。塗液が白化すると、諸物性が低下してしまう等の問題がある。従来の可溶性 PI の研究では、NMP 単独溶媒をアニソールとの混合溶媒[2]や $\gamma$ -ブチロラクトン等の非アミド系溶媒に変更すること[3]で、白化の問題を解決している。しかしながら、溶媒を NMP よりも溶解性の低い溶媒を用いているため、溶解性の高い PI を合成するために分子構造に脂肪族[2]、ウレタン基[3]、シリコーン基[4]等を導入するため、耐熱性の低い構造となってしまう。

本研究では可溶性 PI の耐熱性を低下させることなく、10分間以上白化しない塗液を合成することを目的とした。耐熱性の目標をガラス転移点( $T_g$ )が 350 °C 以上とした。白化防止の方法として、可溶性 PI の構造を制御する方法(構造制御法)と種々の添加剤を加える方法(添加法)の2つの手法について検討した。

## 【実験】

### 1. 6,6-PI の合成

典型的な6,6-PIの合成法を **Scheme 1** に示す。第1段目の反応として、BPDA(10 mmol)、DADE(20 mmol)および NMP およびトルエン、触媒を窒素雰囲気化で 180 °C で1時間加

---

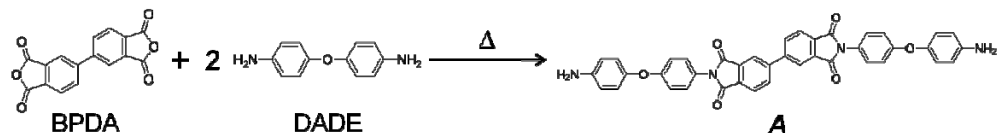
## Blush resistance of polyimide coating fluids

Yuki SHIRAI<sup>1</sup>, Tsutomu TAKEICHI<sup>1</sup> and Hiroshi ITATANI<sup>2</sup>

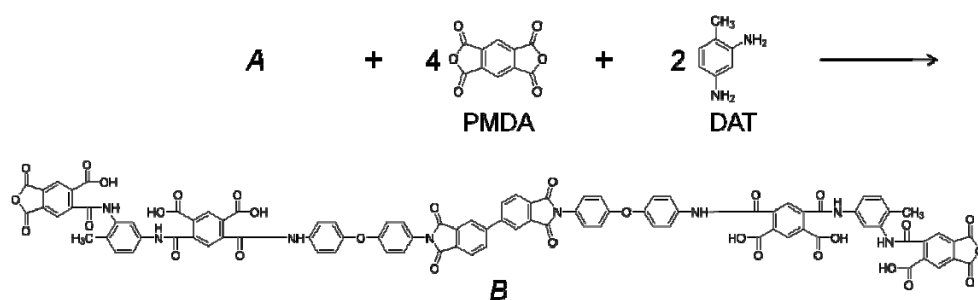
<sup>1</sup>Department of Environmental and Life Sciences, Toyohashi University of Technology, Tempaku-cho, Toyohashi. 441-8580, Japan, <sup>2</sup>Solpit Industries, LTD., D-28, 2-1-6, Sengen, Tsukuba. 305-0047, Japan)

熱攪拌を行い、イミドオリゴマー溶液を得た。得られた溶液を室温まで冷却後、第2段目の反応として、PMDA(40 mmol)、DAT(20 mmol)を添加し、室温で30分間攪拌した。第3段目の反応として、BPDA(10 mmol)、DAT(20 mmol)を添加し、180 °Cで3時間加熱攪拌を行って6,6-PI溶液を得た。

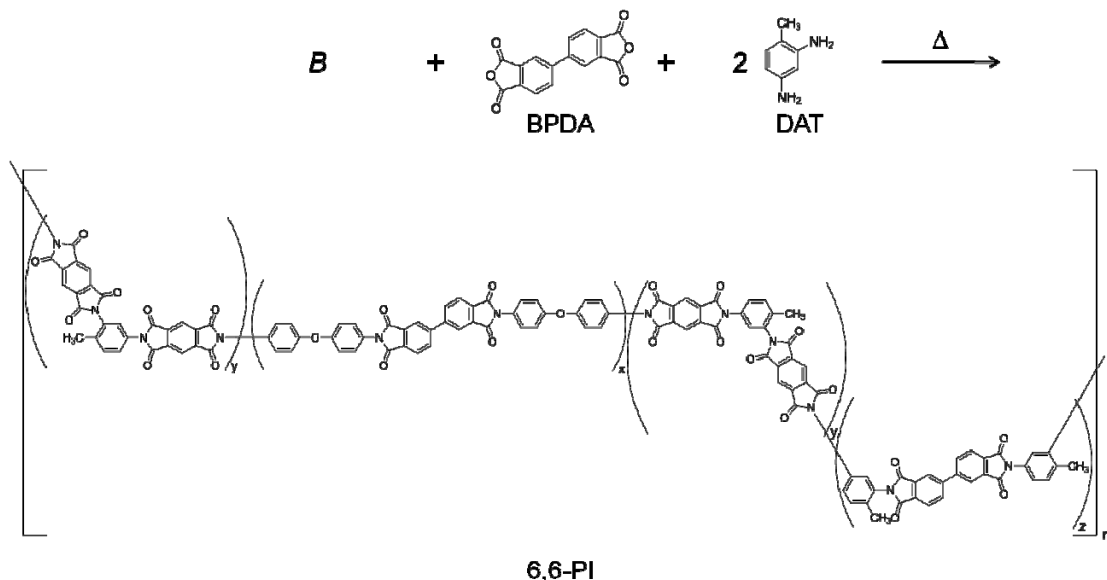
### First step



### Second step



### Third step



Scheme 1. Synthesis of 6,6-PI.

## 【結果と考察】

### 1. 構造制御法による検討

#### 1-1. 白化防止に有効な可溶性PIの合成

今回検討した6,6-PIの組成をTable 1に示す。典型的な6,6-PI溶液をガラス基板上にキ

キャストし、塗液の白化時間を計測した結果、塗液は1分で全体が白化した。6,6-PIには、接着性を向上させた機能性可溶性PI(接着グレード: PI-1)もあるが、この塗液は1時間以上白化しなかった。そこでPI-1に使用されている試薬から、白化防止に効果のある試薬を調査した。PI-1の特徴的な成分は水酸基とスルホン基を含むジアミンであるビス(3-アミノ4-ヒドロキシフェニル)スルホン(HOSO<sub>2</sub>AB)および1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(*m*-TPE)である。HOSO<sub>2</sub>ABと*m*-TPEを含む可溶性PIの合成を行い、白化防止効果を検討した結果、HOSO<sub>2</sub>ABが白化防止に有効であるとわかった。次にHOSO<sub>2</sub>ABの白化防止に効果を示す官能基の調査を行った。水酸基含有のジアミンとして3,3'-ジヒドロキシベンジジンを用い、スルホン基含有のジアミンとして4,4'-ジアミノジフェニルスルホンを用いて可溶性PIを合成し、水酸基とスルホン基の白化防止作用の比較を行ったところ、水酸基の方が白化防止に高い効果を示した。

そこで6,6-PIの構造の一部を変化させ、Table 1に示す可溶性PI(PI-2, 3, 4)の10 wt% NMP溶液を合成した。その溶液をガラス基板上にキャストし、塗液の白化時間を計測した。その結果、DATの代替ジアミンとしてHOSO<sub>2</sub>ABを用いることで、白化する時間は最低でも20分以上にまで大幅に延長できることがわかった。

## 1-2. フィルム作成と物性評価

各種PI塗液を150℃で溶媒除去し、その後300℃で熱処理を行い、PIフィルムを得た。得られたフィルムの熱物性を動的粘弾性測定および熱重量減少測定により評価した。Table 1に示すように、全ての組成で $T_g$ は、350℃以上と耐熱性の目標を達成した。またDATの代替ジアミンとして白化防止に有効なHOSO<sub>2</sub>ABを用いると、5%重量減少温度( $T_{d5}$ )は若干低下するが約420℃を維持した。

Table 1. Thermal properties of PIs.

Code	Structure	$T_g$ (°C)	$T_{d5}$ (°C)	$T_{d10}$ (°C)
6,6-PI	(BPDA+2DADE)(4PMDA+2DAT)(BPDA+2DAT)	427	532	556
PI-1	Adhesion grade	360	420	455
PI-2	(BPDA+2DADE)(4PMDA+2DAT)(BPDA+2HOSO <sub>2</sub> AB)	375	425	470
PI-3	(BPDA+2DADE)(4PMDA+2HOSO <sub>2</sub> AB)(BPDA+2DAT)	372	426	472
PI-4	(BPDA+2DADE)(4PMDA+2HOSO <sub>2</sub> AB)(BPDA+2HOSO <sub>2</sub> AB)	350	420	445

## 2. 添加法による検討

### 2-1. 白化防止に効果を示す試薬の検討

白化防止効果の期待できる添加剤として、水酸基を有するフェノール類、塗料での白化防止に使用されているトルイジン類、ウレタンやエポキシ合成に用いられる触媒について検討した(Fig. 1)。6,6-PIに10 wt%添加剤を加え、ガラス基板上にキャストし、白化時間を計測した。フェノール類はあまり効果を示さず、3分以内にすべて白化した。トルイジン類は全て4分程度の白化防止効果を示した。最も白化防止効果を示したのは、1,8-ジアザビスクロ[5,4,0]ウンデカエン(DBU)であり、白化時間は30分以上と大幅に向上した。

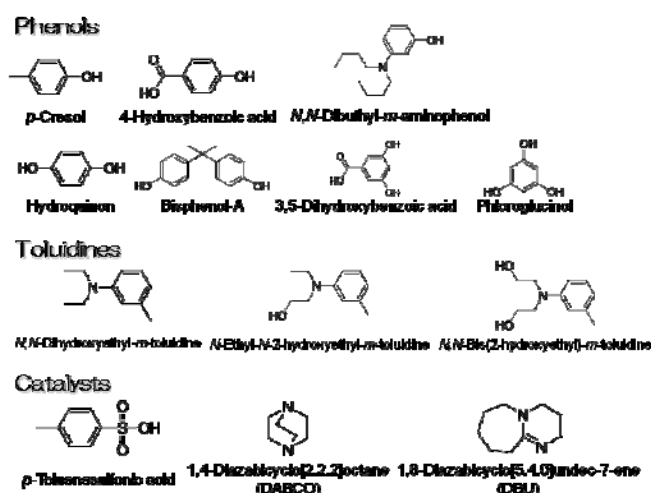


Figure 1. Chemical structure of additives.

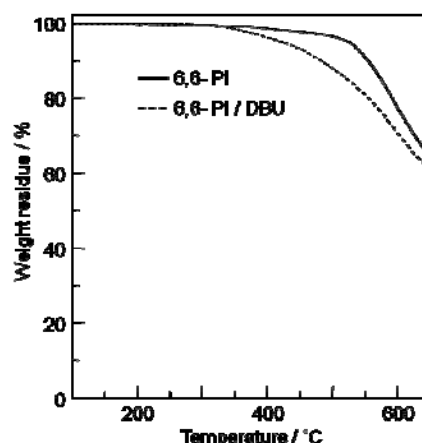


Figure 2. TGA of 6,6-PI and 6,6-PI/DBU cured at 300 °C.

## 2-2. 物性評価

6,6-PI 溶液に DBU を 10 wt% 加えた溶液を 150 °C で溶媒除去し、その後 300 °C で熱処理を行い、PI フィルムを得た。得られたフィルムは、通常の 6,6-PI フィルムに比べて黒味を帯びていた。Fig. 2 に 6,6-PI と DBU 添加系の熱重量分析の結果を示す。DBU を添加することによって、熱安定性は  $T_{d5}$  で 532 °C (無添加系) から 420 °C にまで低下した。これは DBU が強塩基性のため、PI の分子鎖を切断しているためと考えられる[5]。事実、DBU を加え、室温で 30 分放置すると PI 塗液の数平均分子量が 35,000 から 9,000 に低下していた。

## 【結論】

構造制御法と添加法の 2 つの手法を用いて、溶媒に NMP を用いたままで 6,6-PI の白化防止に成功した。構造制御法では、水酸基を有する HOSO<sub>2</sub>AB を用いることで、20 分間白化せず、 $T_g$  350 °C 以上を達成した。一方、添加法では DBU を 10 wt% 添加することによって、30 分間白化しなかった。しかし強塩基性である DBU が PI の分子鎖を切断することがわかった。

## 【参考文献】

- [1] Y. Shirai, T. Kawauchi, T. Takeichi, H. Itatani, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **24**, 283 (2011)
- [2] 神村誠二, 鈴木幸夫, 安藤好幸, 浅野健次, 特開 2002-317150
- [3] 青山知裕, 神田良輔, 内山翔子, 秋友由子, 特開 2011-046762
- [4] 阿部豊彦, 三科誠人, 特許公開平 5-117587
- [5] 福嶋邦彦, *ポリイミドの高機能化と応用技術*, サイエンス&テクノロジー株式会社(2008), pp.115