

# 亜リン酸化合物添加による多脂環構造透明ポリイミド フィルムの耐光性向上

東京工芸大学 ○潮田弘明・水田智大・松本利彦

**【要旨】** 当研究室ではガラスの代替材料として透明ポリイミドフィルムの開発を行ってきた。屋外で使用する太陽電池やスマートフォンなどに透明ポリイミドフィルムを使用するには耐光性の向上が必要である。そこで透明ポリイミドフィルムを作製する際に透明高分子製造時に用いられるリン系酸化防止剤を二種類添加し比較したところ一方は一定の効果が得られたが他方は逆に耐光性が下がった。リン系酸化防止剤が耐光性を向上させるのはリン酸エステル部位が高分子内で起こる自動酸化機構を防ぐからであり、効果が出なかった酸化防止剤は効果が出たほうに比べポリアミド酸への溶解量が低く、リン含量も少ないために耐光性が下がったのではないかと考えた。

## 【諸言】

多脂環構造ポリイミドは優れた耐熱性と高い透明性を示し、近年フレキシブルデバイス基板として注目されている。しかし、空气中 250℃以上の高温に曝されると酸化着色する<sup>1)</sup>。原因はいくつか考えられ、ポリマー末端アミノ基の酸化あるいは脂環構造の熱分解などがある。末端アミノ基をエンドキャップする化学イミド化法でポリイミドフィルムを作製すると熱イミド化法に比べ、着色しにくくなり無色透明フィルムを作製しやすくなる。しかし、熱イミド化法で作製したフィルムに比べ、化学イミド化法でエンドキャップして作製したフィルムは耐光性が低くなり、Xe ランプ光を照射した後の透過率が悪くなる<sup>2)</sup>。本研究ではポリイミドフィルムの耐光性を向上させるため、ポリアミド酸にポリエチレンなど透明フィルム製造時によく用いられるリン系酸化防止剤を添加し、熱イミド化法でポリイミドフィルムを作製した。作製したフィルムに Xe ランプ光を一定時間照射し、UV-vis スペクトルを測定することで耐光性について測定したので報告する。

## 【実験】

**試薬：**シクロペンタノンビススピロノルボルナンテトラカルボン酸二無水物 (CpODA) は 170℃で 2 時間乾燥・脱水閉環し使用した。4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(4,4'-DDE) は昇華精製して使用した。重合溶媒の *N,N*-ジメチルアセトアミド (DMAc) は購入したものを開封直後に使用した。酸化防止剤の ULTRANOX®626 と TRIS は開封しそのまま使用した。

**ポリアミド酸の合成：**4,4'-DDE と CpODA を窒素雰囲気中、DMAc 中で室温攪拌してポリアミド酸を得た。リン系酸化防止剤を添加したポリアミド酸はポリアミド酸溶液にリン系酸化防止剤である ULTRANOX®626 を 1.5 wt-%、あるいは TRIS を 0.5 wt-% 加えた後攪拌して溶解させ得た。TRIS と ULTRANOX®626 で添加量に差があるのは TRIS のポリアミド酸への溶解量が低いためである。

**熱イミド化：**ポリアミド酸溶液をガラス板にドクターブレード法にて流涎塗布し、減圧下 80℃2 時間、窒素気流下 200℃と 300℃でそれぞれ 30 分加熱し、熱イミド化してポリイミドフィルムを作製した。

耐光性解析：作製したフィルムを Xe ランプ光にて 1 時間照射ごとに UV-vis スペクトルを測定し、透過率の変化を評価した。

### 【結果と考察】

リン系酸化防止剤(ULTRANOX®626,TRIS)の化学構造を Fig. 1 に、熱イミド化法で作製したポリイミド(CpODA+4,4'-DDE)の作製手順を Scheme.1 に示した。

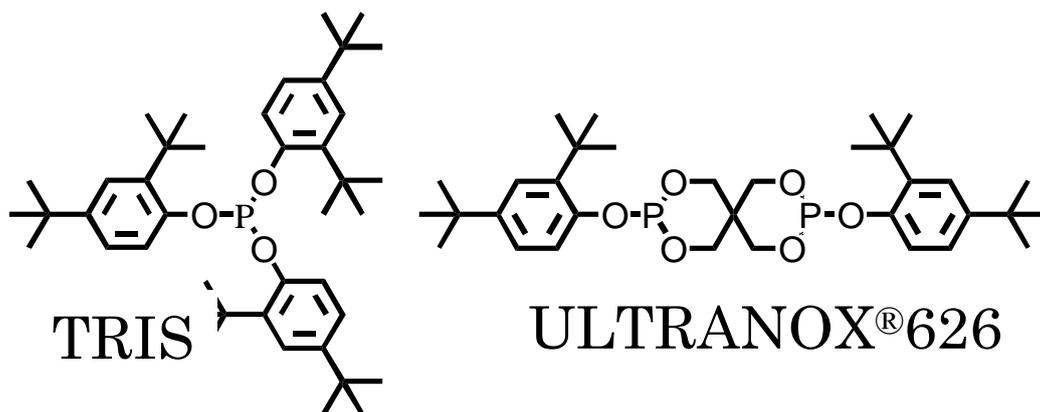
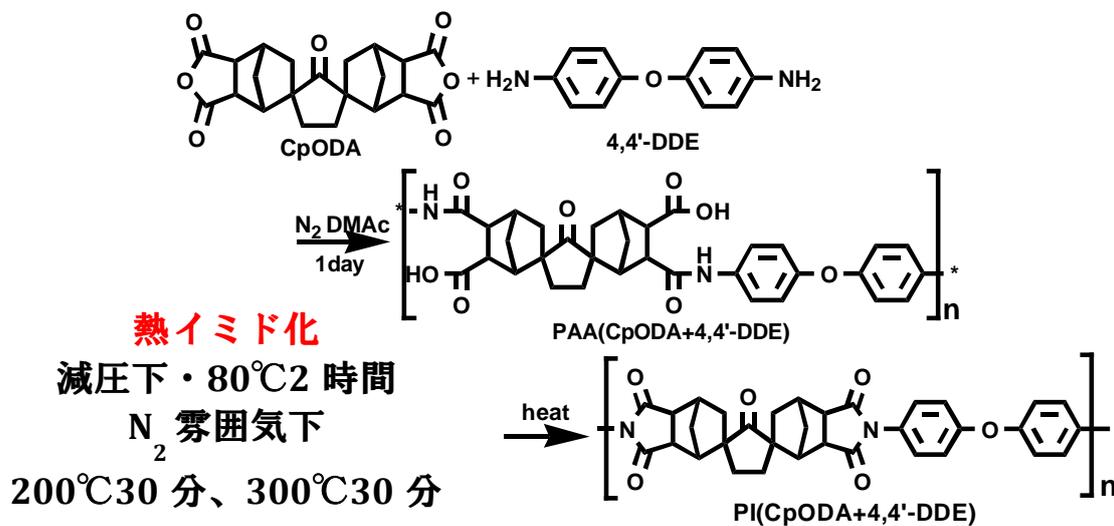


Fig.1 リン系酸化防止剤の化学構造



Scheme 1 ポリイミドフィルムの作製手順

Fig. 2(a)に、無添加および酸化防止剤を添加したフィルムを空气中で Xe ランプから 1.2 cm 離れたところにセットし、1 時間照射し測定した UV-vis スペクトル変化を示した。また、Fig. 2(b)にフィルムの UV-vis スペクトルにおける 400 nm の光透過率（規格化）と光照射時間との相関を示した。

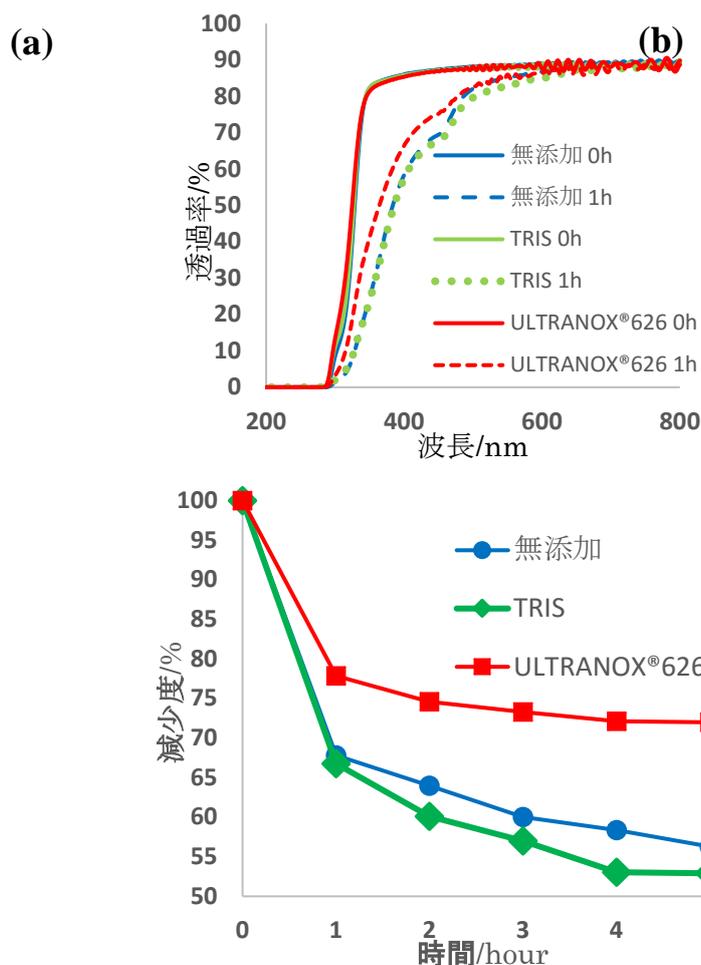


Fig.2 (a) Xe ランプ照射前後の UV-vis スペクトル (b) 400 nm における各時間の透過率 (照射前を 100 として規格化)

無添加、酸化防止剤添加フィルムは照射前の透過率にほとんど差はないが、照射 1 時間目で ULTRANOX®626 添加フィルムの透過率が最も高く、無添加および TRIS 添加フィルムと大きな差が出た。無添加フィルムの透過率は照射 1 時間目で 32 % 近く減少し、その後一定に下がっているが、ULTRANOX®626 を添加したフィルムは照射 1 時間目で 23 % 減少し、その後の減少は無添加より緩やかに下がっている。TRIS は無添加よりも大きく下がり照射 1 時間目で 33 % 減少し、その後下がり方にバラつきがある。TRIS 添加フィルムに耐光性効果が出ていない理由としては、ポリアミド酸への溶解度が低いため添加量が少ないこと、ULTRANOX®626 よりもリン含有量が少ないためだと考えた。リン系酸化防止剤が高分子の耐光性を向上させるのは亜リン酸エステルのリンにある空の d 軌道に太陽光などで発生するラジカルが入り、ラジカル連鎖反応(自動酸化機構)を抑制するからである<sup>3)</sup>。

また、Xe ランプ光照射部位は無添加、酸化防止剤添加フィルムの光が強すぎたためいずれも破れやすくなっており、線熱膨張係数(CTE)が測定できなかった。今後は光照射前後の熱重量測定(Tg)、5%重量減少温度(T<sub>5</sub>)、光照射前の CTEなどを測定するほか、別の酸二無水物、ジアミンにリン系酸化防止剤を添加してポリイミドフィルムを作製し、耐光性評価を検討する予定である。

## 【結論】

CpODA と 4,4'-DDE を DMAc 中窒素雰囲気中で一晩攪拌し反応させ、ポリアミド酸溶液を得た。酸化防止剤を添加したものは DMAc に CpODA と 4,4'-DDE が溶けた後に TRIS は 0.5 wt-%、ULTRANOX®626 は 1.5 wt-% をポリアミド酸溶液に加えて一晩攪拌した。得られたポリアミド酸溶液をガラス板上にドクターブレードで流布し、減圧下 80°C で 2 時間加熱して溶媒を留去した。その後、窒素気流下 200°C 30 分・300°C 30 分で熱イミド化しポリイミドフィルムを作製した。作製したポリイミドフィルムの UV-vis スペクトルを測定し耐光性を調べるために Xe ランプ光をフィルムに照射し 1 時間ごとに UV-vis スペクトルを測定した。どのフィルムも照射前は透過率に差はほとんど無かったが 1 時間の照射で大きく差が出た。またどのフィルムも最初の 1 時間で大きく透過率が下がり、その後は徐々に下がっていった。照射 1 時間後のフィルムを比較すると無添加フィルムよりも ULTRANOX®626 添加フィルムのほうが透過率の下がり方が緩やかであった。しかし TRIS を添加したものは無添加のものよりも透過率が悪かった。考えられる原因としてリン系酸化防止剤の添加量が少なすぎると耐光性の効果を発揮する亜リン酸エステル部位が少ないために、不純物の分無添加より透過率が下がると考えた。

また、どのフィルムも Xe ランプ光照射前は無色透明であったが、1 時間照射した際にフィルムを見ると薄っすらと着色した。その後照射するごとに徐々に色合いが濃く変化し、Xe ランプ光照射部位は照射前と比べ脆くなった。

## <参考文献>

- 1) T. Matsumoto and T. Kurosaki, *Macromolecules*, 30(4), 993(1997).
- 2) 中川 聡也, 東京工芸大学, 卒業論文 2014
- 3) 角丘正弘, 日本ゴム協会誌、第 68 巻 5 号 p274-283(1995)