

芳香環含有ビスノルボルナン型テトラカルボン酸二無水物 より得られる透明ポリイミド(2)

¹東邦大理, ²JXTG エネルギー 長井 聖那¹、石井 淳一¹、長谷川 匡俊¹、渡部 大輔²

【要旨】透明ポリイミド(PI)は、脂環式テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンより、重合時に塩形成を伴わずに製造することができるが、入手可能な脂環式テトラカルボン酸二無水物の種類が限られており、PI 膜物性改善のフレキシビリティが十分ではない。本研究では、新規な脂環式テトラカルボン酸二無水物:芳香環含有ビスノルボルナン型テトラカルボン酸二無水物(BN-DA)より得られる透明ポリイミドの膜物性を調査した。

【緒言】近年、液晶ディスプレイ(図1)や有機ELディスプレイをはじめとする各種フラットパネルディスプレイ(FPD)にはガラス基板が用いられており、FPDの薄型化・軽量化が次世代ディスプレイの重要な開発課題となっている。現行のガラス基板は低熱膨張性・高透明性・高耐熱性を有する反面、重い・厚い・割れやすいという欠点がある。そのためガラス基板代替材料として、耐熱性や透明性に優れ且つ柔軟で、寸法安定性(低熱膨張特性)を有する透明プラスチック基板の開発が求められている。

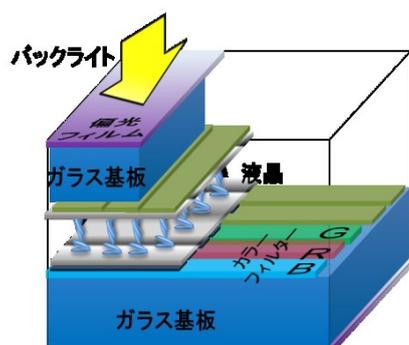


図1 液晶ディスプレイの断面図

しかし現行の透明エンジニアリングプラスチック、例えばポリエーテルスルホン($T_g=220^\circ\text{C}$)やポリカーボネート($T_g=145^\circ\text{C}$)などは耐熱性と低熱膨張性が不十分であり、製造工程時の熱プロセスに耐えられないという問題がある。この問題を解決するのに現在最も期待されているのが、透明ポリイミド

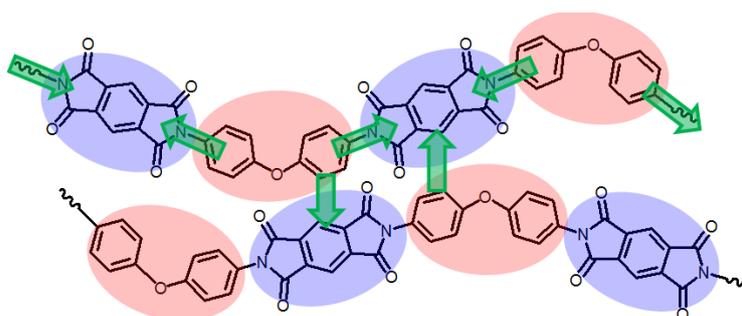


図2 CT相互作用

(PI)である。従来の全芳香族PIは、高分子材料の中でも最高レベルの優れた熱的特性及び機械的特性を示すことから、宇宙航空材料から小型電子機器の基板材料に幅広く用いられている。しかし有機溶媒には不溶で溶液加工性が乏しく、さらに分子内および分子間での電荷移動(CT)相互作用(図2)によって、フィルムが黄色く着色しているため、これをそのまま光学材料へ適用することは難しい。

PI フィルムを透明にするためには CT 相互作用を阻害するような構造を、テトラカルボン酸二無水物やジアミンに導入することが有効である。特に CT 相互作用を効果的に阻害する分子設計と

して、モノマーのどちらかへの脂環構造の導入が挙げられる[1]。現在までに様々な透明 PI の検討がなされてきたが[2]、ジアミン側に脂環構造を導入すると、ポリアミド酸(PAA)重合時に芳香族ジアミンと比べて強すぎる塩基性によって、アミド酸のカルボン酸と未反応アミンとで有機溶媒に不溶な塩形成が起こり、重合反応が阻害され、高分子量体が得られにくくなるといった問題が生じる。分子量が十分でないと、ポリマー鎖同士の絡み合いが不十分となり、膜靱性が低下する。一方、テトラカルボン酸二無水物側に脂環構造を導入すると、塩形成を起こすことなく透明なPI系を得ることができる。しかしながら、入手可能な脂環式テトラカルボン酸二無水物は種類が少なく構造が限定されてしまう。工業的に生産されているシクロブタン型のテトラカルボン酸二無水物(CBDA)を用いると、PI フィルムの透明性や寸法安定性を高めるのに有利であるが[3]、PI の溶解加工性が大きく低下することが知られている。

そこで本研究では、新規カルボン酸二無水物として芳香環含有ビスノルボルナン型テトラカルボン酸二水物(BN-DA)を用いて高透明性、製造工程時の熱プロセスに耐える耐熱性と寸法安定性、溶液加工性及び強い膜靱性を併せ持つPIの研究を試みた。

【実験】 BN-DA と汎用ジアミンおよび Z-ジアミンより、以下の3つの方法即ち、PAA 重合・製膜・熱イミド化(方法①)、PAA 重合・化学イミド化・再溶解・製膜(方法②)および溶液還流イミド化(ワンポット重合)・再溶解・製膜(方法③)によりイミド化およびフィルムの作製を行った。PAA またはPIの溶液をガラス基板上に塗布・乾燥・熱処理して得られたPIフィルムについて熱的特性(T_g 、線熱膨張係数CTE、 T_d^5)、光学的特性(400 nmにおける光透過率 T_{400} 、濁度 Haze、黄色度 YI)および機械的特性等の膜物性を評価した。

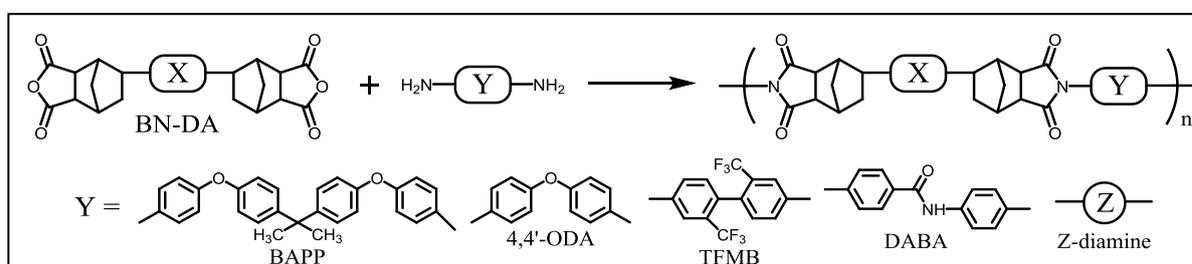


図3 イミド化のスキームおよび使用したモノマー

【結果と考察】 汎用のジアミンとBN-DAの重合および方法①と方法②から得られたPIフィルムの膜物性を表1に示す。まず柔軟なエーテル基を有し、屈曲した構造を持つジアミンであるBAPPおよび4,4'-ODAを用いた系では、方法①、方法②のどちらも重合度があまり上がらず、特に方法②では重合度が殆ど上がらなかった($\eta_{red} = 0.30$ dL/g)。これより、BN-DAの重合反応性が低いことがわかった。方法①で得られたPIフィルムは、高い透明性(高 T_{400} 、低 Haze、低 YI)と比較的高い耐熱性を有していた。特に4,4'-ODA系ではエーテル基の存在にもかかわらず、高い T_g (335°C)を示した。しかし主鎖が屈曲した構造を持っているため、低CTEを示すことはなかった。そこで剛直な構造を有しているTFMBおよびDABAを用いてPAAの重合を行ったところ、TFMB系では溶液が不均一のまま全く重合が進行せず、DABA系では重合時にゲル化が起こった。

表 1 熱および化学イミド化法での BN-DA/各種ジアミン PI 系の膜物性

ジアミン	イミド化	$[\eta]$ (dL/g)	T_{400} (%)	Haze (%)	YI	Δn_{th}	CTE (ppm/K)	T_g (°C)	$T_d^5(N_2)$ (°C)	破断伸び ϵ_b (%) (av / max)
BAPP	熱	1.07	82.0	0.94	2.6	0.0002	63.3	277	484	6.37 / 18.2
	化学	0.52	80.6	0.97	3.5	0.0013	64.4	238	472	測定不可
4,4'-ODA	熱	1.07	81.7	1.0	2.8	0.0007	56.7	335	483	5.41 / 16.8
	化学	0.30	83.1	1.2	2.4	0.0013			測定不可	
TFMB	PAA 重合時、溶液が不均一のまま									
DABA	PAA 重合時、ゲル化									

方法③より、得られた PI フィルムの膜物性を表 2 に示す。BAPP および 4,4'-ODA を用いた系では、期待したほど固有粘度の改善はあまり見られなかったが、PI フィルムは非常に高い透明性(高 T_{400} 、低 Haze、低 YI)を示した。また、少しではあるが CTE の低減も見られた。また、これらの PI フィルムは非常に高い破断伸び($\epsilon_b \text{ max} > 200\%$)の値を示した。

次に方法①、方法②では重合することが出来なかった TFMB および DABA の系について、方法③で重合を行ったところ、問題なく重合が進行し、柔軟なフィルムを得ることができた。TFMB 系では、高い透明性を維持しているものの、期待に反して、低 CTE 化が殆ど見られなかった(CTE = 61.4 ppm/K)。一方 DABA 系は、最も高い耐熱性を有し($T_g = 376^\circ\text{C}$)および最も低い CTE を示した(CTE = 48.6 ppm/K)。これはアミド基による二重結合性と分子間水素結合の効果によるものと考えられる。しかしながら、透明性には改善の余地が見られた($T_{400} = 60.2\%$ 、YI = 12)。そこで新規な Z-ジアミンを用いたところ、高い耐熱性と透明性を維持したまま CTE を低減することが可能であった(CTE = 46.9 ppm/K)。本研究では更なる低 CTE 化のため、新たなジアミンでの重合を検討中である。

表 2 ワンポット重合法での BN-DA/各種ジアミン PI 系の膜物性

ジアミン	$[\eta]_{PI}$ (dL/g)	T_{400} (%)	Haze (%)	YI	Δn_{th}	CTE (ppm/K)	T_g (°C)	$T_d^5(N_2)$ (°C)	破断伸び ϵ_b (%) (av / max)
BAPP	0.58	86.7	0.43	1.1	0.0061	59.7	267	472	141 / 240
4,4'-ODA	0.44	86.7	0.31	1.2	0.0083	54.4	329	477	129 / 206
TFMB	0.64	86.8	1.2	1.3	0.0076	61.4	330	472	7.79 / 21.6
DABA	0.46	60.2	2.4	12	0.0178	48.6	376	475	9.51 / 17.6
Z-diamine	0.74	82.0	1.4	3.1	0.0332	46.9	357	465	19.5 / 74.3

【参考文献】[1] M. Hasegawa, K. Horie, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 259 (2001).

[2] M. Hasegawa, *Polymers (MDPI)*, **9**, 520 (2017).

[3] M. Hasegawa, Y. Watanabe, S. Tsukuda J. Ishii, *Polym. Int.*, **65**, 1063 (2016).