

ビスノルボルナンテトラカルボン酸二無水物より得られる 溶液加工性無色透明ポリイミド(5)

¹東邦大理, ²JXTG エネルギー ○深山 卓哉¹, 石井 淳一¹, 長谷川 匡俊¹, 渡部 大輔²

【要旨】ポリイミドフィルムを透明化するには脂環構造の導入が有効であることが知られている。しかし、入手できる実用的な脂環式テトラカルボン酸二無水物は種類が限られている。そこで本研究では、新規なビスノルボルナンテトラカルボン酸二無水物を用いて、透明性、耐熱性、寸法安定性および十分な膜靱性を併せ持つ新規な透明 PI の開発を試みた。

【緒言】現在、テレビやパソコン、スマートフォンなどの画像表示デバイスの多くには液晶ディスプレイが採用されており、その基板材料には無機ガラスが用いられている(図1)。これは、ガラスが可視領域で高い透明性を示すだけでなく、低い複屈折や、優れた耐熱性、熱寸法安定性を有しているためである。近年、デバイスの小型化や薄型化に伴い、基板の薄型化や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。しかし、ガラスは厚く重く割れやすい

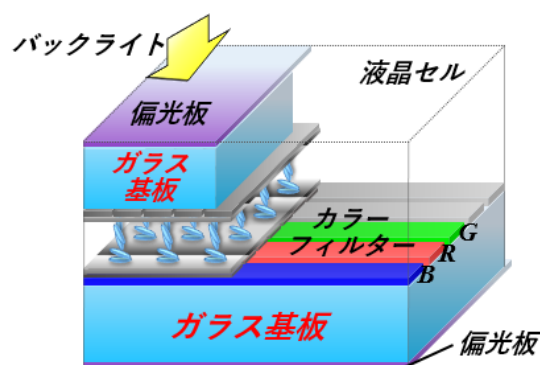


Fig.1. Schematic illustration of LCDs.

といった課題が指摘されているため、ガラス基板代替材料として、耐熱性や透明性に優れかつ寸法安定性(低熱膨張性)を有する透明プラスチック基板の開発が強く求められている。

ポリエーテルスルホン等の代表的な透明スーパーエンジニアリングプラスチックでは、耐熱性や寸法安定性が不十分であり、ガラス代替材料として適用することができない。上記用途の候補材料として現在透明ポリイミド(PI)が検討されているが、熱寸法安定性の点では改善の余地が残されている。一方、従来の全芳香族 PI は電荷移動(CT)相互作用によりフィルムが強く着色しているため、上記のような光学部材としての適用が大きく制限される。PI フィルムを透明化するには CT 相互作用を阻害する脂環構造の導入が有効である[1]。近年様々な透明 PI が検討されているが[2]、脂環式ジアミンを用いると、重合時に塩形成が起こり、しばしば分子量が十分に上がらないといった問題が生じる。本研究では塩形成の心配がない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得られる系に絞って開発検討を行った。しかしながら、入手できる実用的な脂環式テトラカルボン酸二無水物は種類が少なく、工業的に生産されているシクロブタン型の脂環式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 の溶液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、CBDA に代わる新規なビスノルボルナンテトラカルボン酸二無水物(BNBDA)を用いて、透明性、耐熱性、寸法安定性および十分な膜靱性を併せ持つ新規な透明 PI の開発を試みた。

【実験】図2に用いたモノマーを示す。PI フィルムは以下の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・キャスト製膜(方法②)およびワンポット重合・キャスト製膜(方法③)により作製した。イミド化の完結は $^1\text{H-NMR}$ および FT-IR により確認した。得られた PI フィルムについて、熱的特性(ガラス転移温度 T_g 、線熱膨張係数 CTE)、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。

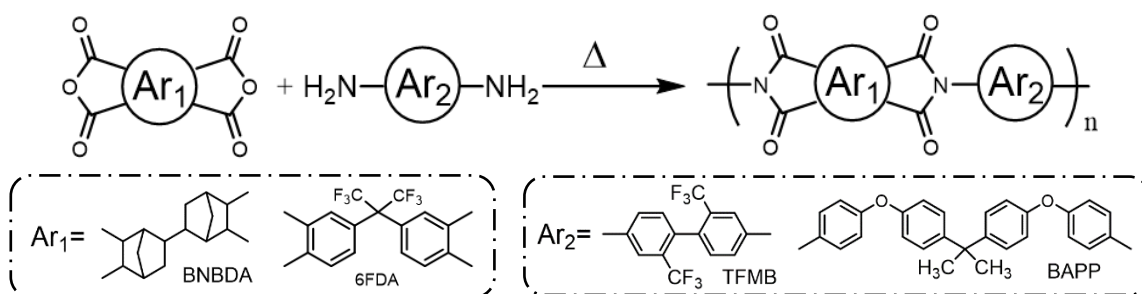


Fig.2. Molecular structures of monomers used in this work.

【結果・考察】表1に BNBDA(x);6FDA(100-x)/TFMB 系共重合体の膜物性を示す。まず各種イミド化法により、BNBDA/TFMB 系ホモポリマーPI フィルムを作製した。常法(方法①)にて PAA を重合したところ、重合度が十分に上がらず($\eta_{red}=0.39$ dL/g)、製膜したが脆弱であった。方法②で化学イミド化後($\eta_{red}=0.13$ dL/g)、製膜したがこちらも脆弱であった。方法③で重合したところ、重合時にポリマーの沈殿が析出し、製膜不可であった。これは BNBDA 由来のジイミド構造が比較的剛直であることを反映して、溶解度が不十分であるためである。そこで、嵩高い置換基(-CF₃基)と屈曲構造を有する 6FDA を共重合することで、ポリマー溶解性の改善を試みた。6FDA の含有率が 20 mol%では、まだ溶解度が十分ではなく、重合時にゲル化が起こったが、含有率を 25 mol%以上にしたところ、ゲル化が起こらず均一な PI 溶液が得られた。この PI は十分に高分子量体であり、溶液キャスト法により、フレキシブルな PI フィルムが得られた。6FDA=30 mol%の共重合系は、比較的低い CTE(30.6 ppm/K)と高い T_g (340°C)を維持したまま、比較的良好な透明性($T_{400}=83.3\%$)および十分な膜韌性($\epsilon_b^{max}=23.3\%$)を示した。

Table 1 Properties of BNBDA-based PI films derived from solution imidization.

テトラカルボン酸二無水物 (mol%)		$[\eta]_{PI}$ (dL/g)	T_{400} (%)	Haze (%)	YI	Δn_{th}	CTE (ppm/K)	T_g (°C)	ϵ_b (%) (av / max)
BNBDA	6FDA								
100	0	PI 重合時に沈殿析出							
80	20	PI 重合時にゲル化							
75	25	1.05	79.6	1.37	4.0	0.038	29.5	328	5.6 / 7.5
70	30	1.36	83.3	0.46	2.9	0.045	30.6	340	9.8 / 23.3
60	40	1.04	83.0	0.86	2.5	0.037	38.4	333	9.4 / 12.7
50	50	1.14	80.8	0.62	3.3	0.034	40.5	330	6.2 / 11.2
30	70	1.24	79.4	0.84	4.3	0.039	50.0	326	20.8 / 51.4

次に、BNBDA/TFMB(x);BAPP(100-x)系共重合体の膜物性を表2に示す。ポリマーの溶解性と膜靱性が同時に改善されることを期待し、屈曲性の高いエーテル結合を多く含む BAPP を用いた系を検討した。BNBDA/BAPP 系ホモポリマーでは、重合時にポリマーの沈殿が析出し、製膜不可であった。そこで、TFMB と BAPP を共重合した。BAPP の含有率が 10 mol% では、溶解性が十分ではなく、重合時に沈殿が析出してしまったが、含有率を 20 mol%以上にしたところ、均一な PI 溶液が得られた。この PI は十分に高分子量体であり、溶液キャスト法により、フレキシブルな PI フィルムが得られた。BAPP=30 mol%の共重合系は、比較的低い CTE (28.0 ppm/K)と高い T_g (340°C)を維持したまま、高い透明性 ($T_{400}=83.1\%$)および十分な膜靱性 ($\epsilon_b^{\max}=45.2\%$)を示した。また BAPP=50 mol%の共重合系も、低 CTE を維持したまま、高い透明性および十分な膜靱性を有していた。

Table 2 Properties of BNBDA-based PI films derived from solution imidization.

ジアミン (mol%)		[η] _{PI} (dL/g)	T_{400} (%)	Haze (%)	YI	Δn_{th}	CTE (ppm/K)	T_g (°C)	ϵ_b (%) (av / max)
TFMB	BAPP								
100	0								
90	10								
80	20	5.05	81.6	1.66	3.8	0.068	23.0	360	14.8 / 26.8
70	30	3.18	83.1	1.35	2.9	0.060	28.0	340	19.2 / 45.2
60	40	3.30	83.8	1.54	2.6	0.050	33.2	344	30.2 / 61.3
50	50	3.84	85.2	1.68	2.1	0.046	30.4	344	34.2 / 58.3
0	100								

Table 3 Criteria for five-rank evaluation of the target properties.

物性	評価レベル				
	1	2	3	4	5
T_{400}	5 以下	20 – 30	40 – 60	70 – 75	80 以上
YI	20 以上	10 – 7	6 – 4	3 – 2	1 以下
Haze	5 以上	4 – 3	3 – 2	2 – 1	1 以下
CTE	70 以上	60 – 50	45 – 35	30 – 20	10 以下
T_g	200 以下	220 – 240	250 – 270	280 – 300	350 以上
ϵ_b^{\max}	2 以下	5 – 10	20 – 30	40 – 60	100 以上
溶解性	加熱しても 不溶	一部溶解ま たは膨潤	熱アミド系 溶媒に可溶	アミド系溶媒もしくは 熱エーテル溶媒に 可溶	非アミド系溶媒 に可溶@r.t.

【まとめ】表3に示す各物性の評価基準に基づいて、本研究で得られた新規 PI と汎用 PI の特性バランスをスパイダーチャートの広がりから評価した (図3)。まず汎用の PI である CBDA/TFMB 系は透明性や寸法安定性、耐熱性に優れているが、溶液加工性や靱性が不

十分である。6FDA/TFMB系は、ほとんどの要求特性を満たしているが、寸法安定性だけが不十分である。本研究で得られたBNBDA系PIは、比較的低いCTEと高い T_g を維持したまま、高い透明性を示した。特にBAPPを用いた共重合系(図3d)では、溶解性や膜韌性が大幅に改善され、幅広くバランスの取れた膜物性を得ることが出来た。

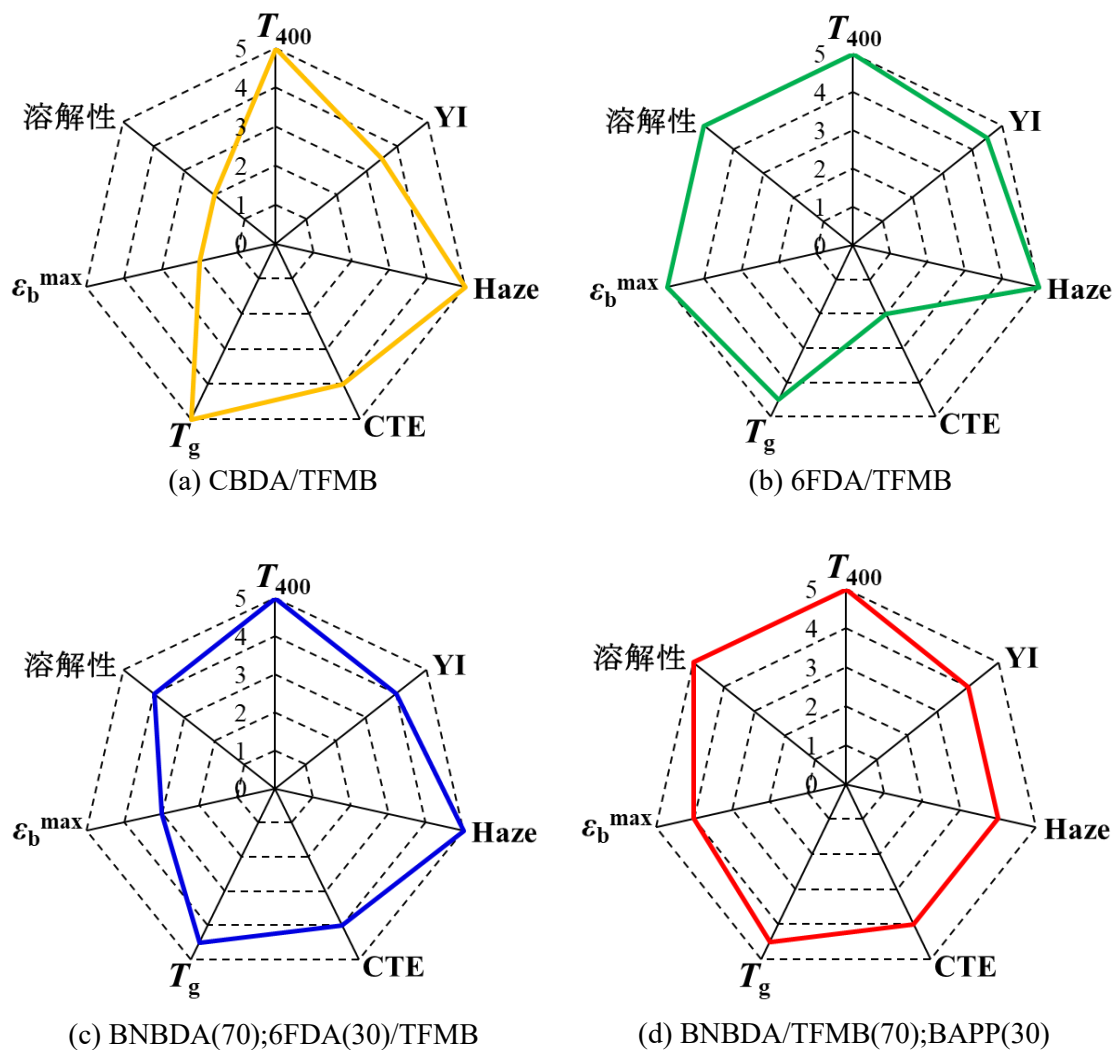


Fig.3. Performance balance represented by five-rank evaluation for the systems derived from TFMB with different tetracarboxylic dianhydrides: (a) CBDA/TFMB; (b) 6FDA/TFMB; (c) BNBDA(70);6FDA(30)/TFMB; (d) BNBDA/TFMB(70);BAPP(30). The criteria and abbreviations of the properties are shown in Table 3.

【参考文献】

- [1] M. Hasegawa, K. Horie, *Prog. Polym. Sci.*, **2001**, 26, 259
- [2] M. Hasegawa, *Polymers (MDPI)*, **2017**, 9, 520
- [3] M. Hasegawa, Y. Watanabe, S. Tsukuda, J. Ishii, *Polym. Int.*, **2016**, 65, 1063