

CpODA を用いた透明ポリイミド共重合体の合成と基本物性

(八戸高専¹・東京工芸大²) ○京谷悠里¹・佐藤久美子¹・菊地康昭¹・松本利彦^{1,2}

【緒言】 優れた耐熱性、特に高ガラス転移温度(Tg)と低熱線膨張係数(CTE)を有する透明樹脂が開発できれば、“折り曲げられるガラス板”としてフォルダブルフォンなどのフレキシブルディスプレイへの応用が可能となる¹⁻⁶⁾。本研究では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)と、単独あるいは二種類の芳香族ジアミンとから、それぞれホモもしくはコポリイミドのフィルムを作製して熱特性および光透過性などの基本物性を評価した。

【実験】 1) ポリアミド酸合成とポリイミドフィルムの作製 ヒートガンを使って吸着水を除去した 30-mL 三ツロフラスコに昇華精製した単独あるいは二種類の芳香族ジアミンを計 2.0mmol 入れ、固形分濃度が 20wt% なるように DMAc を加えて溶解させた。

この溶液にあらかじめ加熱脱水した CpODA を 2.0mmol 添加して窒素気流下、室温にて約 20 時間、機械攪拌した。得られたポリアミド酸をガラス板にキャストし、ガラスチューブオーブン内にて減圧下、段階的に昇温してポリイミドフィルムを作製した。昇温プロセス: 80°C (2h) → 200°C (1h) → 300°C (30min) → 350°C (10min)。使用したモノマーの化学構造と略記号を Fig. 1 に示した。

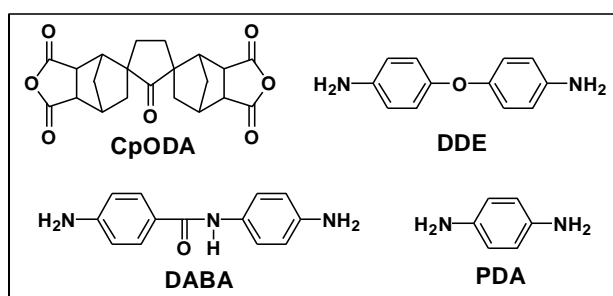


Fig. 1. Chemical structure and abbreviation of monomers for colorless polyimide synthesis.

2) ポリイミドモデル化合物(DABA-PI Model)の合成 無水ナジック酸(10mmol)と DABA (5mmol)とを室温で1日反応させてアミド酸を得、これにトルエンを加えて 200°C まで加熱し、生成する水をトルエンで共沸留去した。反応混合物をメタノールに再沈殿させ、得られた白色固体を THF にて洗浄した。

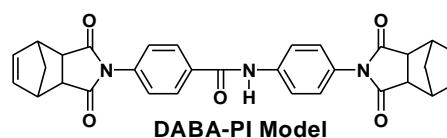


Fig. 2. DABA-PI model compound.

3) 測定 ポリアミド酸の対数粘度 η (dL/g)

はオストワルド粘度計を用い、濃度 0.5g/dL (DMAc)、30°C で測定した。熱分析には TGA/DTA320 (T₃&T_{dec})、X-DSC7000 (Tg)、DMA210 (Tg)、TMA SSC-5200 (CTE) (いずれも SII 社製) を使用し、窒素中で測定した。フィルムの紫外-可視透過スペクトル測定には JASCO V-630 を用いた。

【結果と考察】 一般に脂環式テトラカルボン酸二無水物のジアミンに対する反応性は芳香族二無水物に比べて低いが、CBDA や TCCA は例外的に高いことがわかっている。

この反応性の違いは電子的および構造的な観点から説明されている。CpODA の反応性を調べるために DDE の DMAc 溶液に固体状 CpODA を加え、生成するポリアミド酸の対数粘度の経時変化を計測した。無水物添加時を t=0 とした粘度曲線を Fig. 3 に示した。CpODA 固体が完全溶解するまで約 6 時間を要し、その時点の粘度は 0.45dL/g、その後徐々に上昇して 13~14 時間後最大値 0.8L/g に達した後、僅かに降下して添加開始からおよそ 20 時間経過後に一定値(約 0.65dL/g)になった。すなわち、酸無水物が完全に溶解してから 7~8 時間で粘度が最大値に至ったことになり、反応性が比較的高い脂環式酸二無水物に分類される。また、芳香族ポリイミド合成と同様、この反応系は均一溶液反応ではなく、開環重付加反応速度よりも固体のテトラカルボン酸二無水物の溶解速度のほうが遅い、固体の溶解拡散が律速の固-液界面系不均一反応である。この結果に基づいて本研究ではジアミン溶液に CpODA 固体を投入してから 20 時間後にポリイミドフィルムを作製することにした。

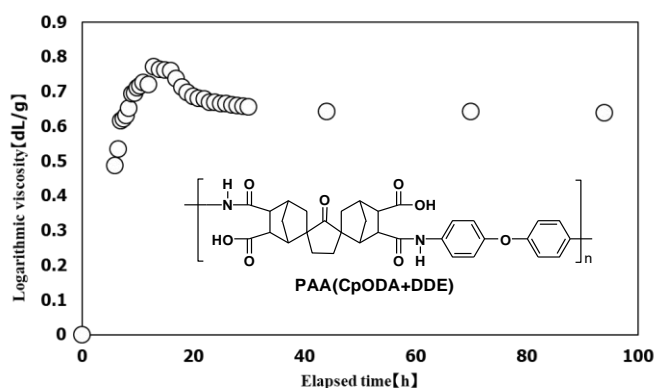


Fig. 3. Profile of logarithmic viscosity vs time.

単独および共重合させて得られたポリアミド酸の対数粘度、ポリイミド粉末およびフィルム(ca. 15 μ m 厚)の諸性質を Table 1 に纏めた。重合開始 20 時間後の対数粘度は 0.60~0.9dL/g であり、いずれの場合も透明なポリイミドフィルムを作製することができた。CpODA(2)と DDE(x)+PDA(2-x)の共重合においては、x<1.5 の場合、20 時間後においてもモノマー粉末が少量溶け残った。

Table 1. Properties of copolyimides derived from CpODA and aromatic diamines.

| Diamine1 (mmol) | Diamine2 (mmol) | η^a (dL/g) | T _g ^b (°C) | T ₅ ^c (°C) | CTE ^d (ppm/K) | T ₄₀₀ ^e (%) | T _{vis} ^f (%) | $\lambda_{cut-off}^g$ (nm) |
|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|
| DDE(2) | - | 0.86 | 350 | 466 | 45 | 87 | 89 | 289 |
| DABA(2) | - | 0.71 | 366 | 489 | ND ^h | 70 | 81 | ND ^h |
| DDE(1) | DABA(1) | 0.60 | ND ^h | 492 | 37 | 83 | 87 | 335 |
| DDE(0.5) | DABA(1.5) | 0.66 | 370 | 499 | 20 | 75 | 85 | 341 |
| DDE(1) | PDA(1) | 0.79 | ND ^h | ND ^h | 32 | 86 | 88 | 286 |

CpODA=2 mmol. ^a) logarithmic viscosity at 0.5 g/dL in DMAc, 30°C. ^b) by DMA in N₂. ^c) 5%-weight loss temp. by TGA, 10 K/min in N₂. ^d) by TMA, 10 K/min in N₂. ^e) transmittance at 400 nm. ^f) averaged transmittance in the range of 400-800 nm. ^g) cut-off wavelength. ^h) not determined.

DSC 曲線には T_g を示す明確な屈曲点が検出されず、Table 1 には DMA チャートの tan δ ピークトップ値を T_g として掲載した。代表的な DMA 曲線を Fig. 4 に示した。T_g はすべて 350°C 以上であり、DABA 単独よりも DDE との共重合体の方が高いのは興味深い。窒素気流下で測定した 5%重量減少温度 T₅ は 466-499°C、TGA 曲線に引いた接線の交点から求めた分解温度 T_{dec} は 500°C を超えた。この高い熱分解温度は多脂環構造ポリイミ

ドの特徴である。また、 T_g が高いのは CpODA の剛直構造に加えて、含有するケトカルボニル基同士の分子間双極子双極子相互作用によってポリイミド鎖の局所ブラウン運動が抑制されたためである。CTE（線熱膨

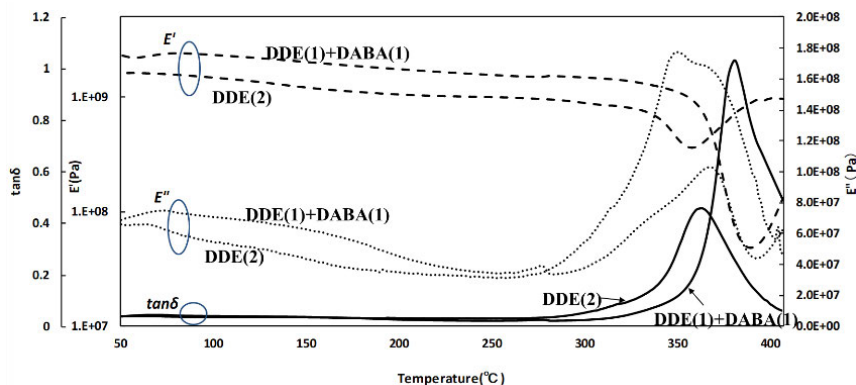


Fig. 4. DMA curves of CpODA-based copolyimides.

張係数)は高分子材料の耐熱性を評価する重要な指標であり、透明樹脂基板としての要求特性は 20ppm/K 以下といわれる。ここでは、CTE は窒素雰囲気中、昇温速度 10K/min で測定し、100~200°Cの平均値とした。ジアミンとして DDE と DABA を用いた共重合ポリイミドでは、DABA の割合が増加すると CTE が低下する傾向を示した。アミド結合は、炭素-窒素結合の二重結合性により平面構造をとり、ポリイミドの剛直性を著しく増加させる。同時に分子間水素結合によって高分子鎖がフィルム面内に自発配向するため、CTE が減少したものと考えられる。ポリアミド酸フィルムを延伸しながらイミド化して強制的に高分子鎖を面内配向させる方法、あるいは化学イミド化したポリイミド溶液を基板に流延して自発配向を促す方法によってもフィルムの CTE を低減させることができる。フィルムの体積膨張係数 β と線膨張係数 α との間に $\beta = 2\alpha_{xy} + \alpha_z$ の関係がある。 α_{xy} と α_z はフィルム面内(in-plane)および面外(out-of-plane、膜厚)方向の値である。ここで配向の有無による体積(密度)の変化が無視できる(β が一定)と仮定すると、減少した α_{xy} を α_z が補うことになる。すなわち、Fig. 5 に示したようにフィルム長方向低 CTE フィルムを加熱すると膜厚が増加すると考えられる。

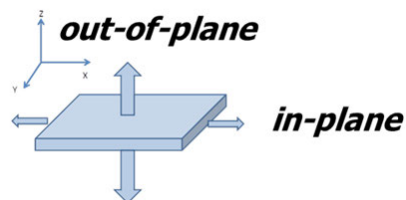


Fig. 5. Thermal expansion directions of polyimide film.

作製した代表的なポリイミドフィルム(厚さ約 15 μ m)、およびポリイミドモデル DABA-PI Model (2×10^{-3} mol/L, DMAc 溶液)の UV-vis スペクトルを Fig. 6 に示した。全て無色透明であるが、図から DDE 単独のポリイミドフィルムは $\lambda_{cut-off}$ (吸収端波長)が 289nm であるのに対して、DABA を導入すると 340 nm 近傍にシフトしている。

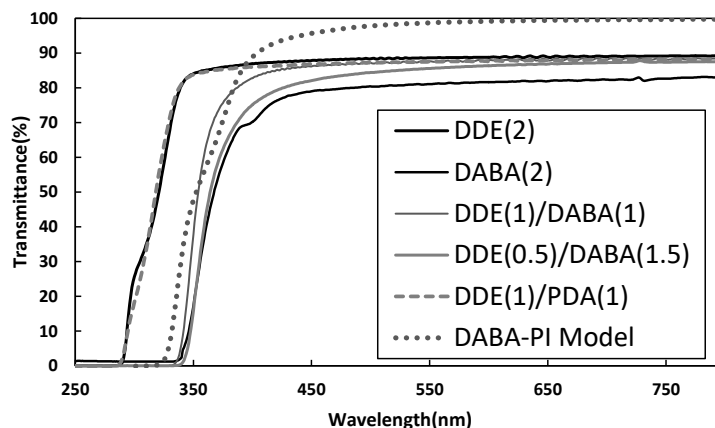


Fig. 6. UV-vis Spectra of CpODA-based copolyimide films and the DABA-PI Model compound.

DABA は融点が 205~207°C と高いので昇華精製せずに使用したため、長波長シフトは含有する微量の着色不純物由来とも考えられる。通常、昇華精製直後は白色のジアミンでも冷暗所に保存すると徐々に淡黄色になる。着色は、アニリンの酸化重合と同様なことが起こり、共役系が拡張したためである⁸⁾。数 ppm-数百 ppm 程度の着色成分を含む DABA を無水ナジック酸と反応させてアミノ基をイミド基に変えたモデル化合物 DABA-PI Model (Fig. 2) を合成した。有色不純物はアミノ基を持たないためイミド化されず、反応溶液をメタノールに再沈殿させ、沈殿物を THF で洗浄することによって有色不純物は除去できると考えた。モデル化合物の $\lambda_{\text{cut-off}}$ は 325 nm であり、DABA 由来のポリイミドフィルムとほぼ同じである。したがって、長波長シフトは不純物由来ではなく、DABA の構造そのものに起因するものと考えられる。

【結論】 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 と一種類あるいは二種類の芳香族ジアミンとから単独重合および共重合ポリイミド酸を合成し、熱イミド化によって対応するポリイミドフィルムを作製した。ジアミン溶液に CpODA 添加して 13~14 時間後 (CpODA が溶解してから 7~8 時間後) に対数粘度が最大になった。ポリイミドの 5%重量減少温度(T_5)は 496~479°C、熱分解温度(T_{dec})は 500°C を超えた。DMA の $\tan \delta$ ピークから求めた T_g はすべて 350°C 以上であり、興味深いことに DABA 単独よりも DDE との共重合体の方が高い値を示した。面内 CTE は 20-37ppm/K、共重合体では DABA の含有量の増加に伴って低下する傾向がある。作製したポリイミドフィルムは全て無色透明であるが、DDE 単独のポリイミドフィルムは吸収端波長 ($\lambda_{\text{cut-off}}$) が 289nm であるのに対して、DABA を導入すると 340 nm 近傍にシフトした。長波長シフトは DABA の構造に起因すると考えられる。今回作製した CpODA と DABA を一成分とするポリイミド共重合体フィルムは、無色透明性と優れた耐熱性を備え、光電子デバイス用フレキシブル基板として有望である。

【参考文献】

- 1) T. Matsumoto, D. Mikami, T. Hashimoto, M. Kaise, R. Takahashi, S. Kawabata, *Journal of Physics Conference Series* **187(1):012005** (2009) DOI: 10.1088/1742-6596/187/1/012005
- 2) T. Matsumoto, E. Ishiguro, S. Nakagawa, and R. Kimura, *J. Photopolym., Sci. & Technol.*, **26**, 361(2013).
- 3) 木村亮介, 松本利彦 *高分子論文集* **68(3)**, 127(2011).
- 4) T. Matsumoto, E. Ishiguro, S. Nakagawa, and R. Kimura, *J. Photopolym., Sci. & Technol.*, **26**, 361(2013).
- 5) T. Matsumoto, E. Ishiguro, S. Komatsu, *J. Photopolym. Sci. & Technol.*, **27(2)**, 167(2014).
- 6) T. Matsumoto, H. Ozawa, E. Ishiguro, S. Komatsu, *J. Photopolym. Sci. & Technol.*, **29(2)**, 237(2016).
- 7) 藤田恵実, 原田真梨, 石毛亮平, 安藤慎治 *ポリイミド・芳香族系高分子最近の進歩* 2019, 62-65(2019).
- 8) T. Matsumoto, H. Ozawa, T. Mizuta, S. Komatsu, *J. Photopolym. Sci. & Technol.*, **30(2)**, 133(2017).