

CO₂による脂肪族アミンの反応性制御と高耐熱透明ポリイミドフィルムの作成

早大院先進理工 ○張 潔媛・須賀 健雄・小柳津 研一

【要旨】

Highly transparent cyclic olefin polymers are widely used as optical films, lenses, and photoresists etc. However, further utilization to flexible electronic devices requires higher thermal and mechanical properties. Here we report the introduction of imide crosslinker into cyclic olefin polymers. Polyamic acid salt formation has limited the use of aliphatic/alicyclic diamines for polyimide synthesis. Reversible CO₂ protection of aliphatic diamine/triamine was carefully investigated to avoid polyamic acid salt formation. The obtained imide-crosslinked cyclic olefin polymer was colorless, and exhibited high T_g (~300°C) and mechanical property (1.9 GPa). Branched and network polyimides were also prepared via reversible CO₂ protection.

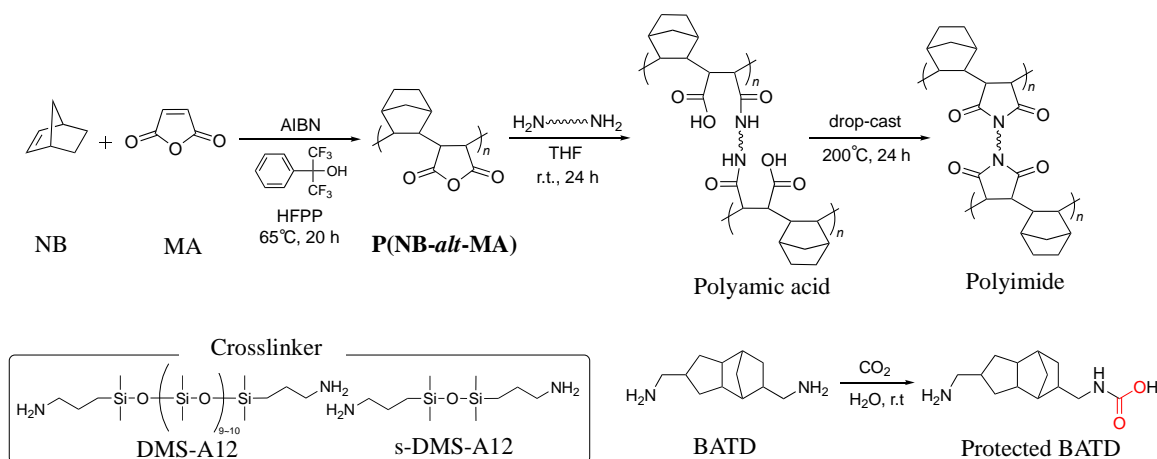
1. 緒言

シクロオレフィンポリマーはその高い透明性からレジスト材料や、透明樹脂などに広く汎用されているが、フレキシブルデバイスへの応用が期待される耐熱基材フィルムとしては T_g, 寸法安定性など熱機械特性に課題を残している。本研究では、イミド構造を架橋部として導入した熱硬化フィルムを設計した。ノルボルネンと無水マレイン酸をラジカル交互共重合したシクロオレフィン系酸無水物ポリマーを対象に、各種ジアミンを用いた熱イミド化を試みた。その際、脂肪族ジアミンに CO₂ 通気し一時的な不活化を介して無水物と反応させることで、ポリアミック酸塩の析出・不溶化を回避し、強靱な架橋フィルムを作成できることを見出した。本報では、イミド架橋フィルムに加え三官能アミンを用いた直鎖・分岐型の非芳香族ポリイミドフィルムの作成法についても検討した。

2. 実験及び結果と考察

2.1 イミド架橋フィルムの作成

ノルボルネンと無水マレイン酸を 1:1 の仕込み比で 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-フェニル-2-プロパノール中でラジカル交互共重合し、エーテルへの沈殿精製を経て白色粉末 **P(NB-*alt*-MA)** を得た(Scheme 2.1, Yield 40%, M_n = 37,000, M_w/M_n = 1.8)。



Scheme 2.1

得られたシクロオレフィンポリマーを架橋させるため、Table 2.1に示す仕込み比で **P(NB-*alt*-MA)**とスペーサー長の異なるシロキサン含有ジアミン(DMS-A12, s-DMS-A12)、脂肪族ジアミンBATDをTHF中で反応させ、ポリアミック酸を調製、テフロン基板の上に成膜後、200°Cで熱イミド化し、無色透明な架橋フィルムを得た。なお、BATDはポリアミック酸生成時に塩が析出するため、予めCO₂を吹き込むことで一時的に片側アミンを保護してから反応させた。ポリアミック酸溶液のゲル化を回避しつつ架橋密度を上げるためスペーサー長の長い架橋剤DMS-A12を用いたが、シロキサンスペーサー長を短くすることで、作成したフィルムのガラス転移温度 (T_g) および貯蔵弾性率(G')が向上した(Entry 1, 2)。また、CO₂で保護した脂肪族ジアミンBATDを用いて作成したフィルムよりも貯蔵弾性率が向上し、短鎖シロキサンジアミンs-DMS-A12の優位性が示された。

Table 2.1 Preparation of polyimide films and thermomechanical properties

entry	crosslinker	feed ratio (mol)	T_g ^{a)} (°C)	G' ^{b)} (MPa)	$T_{450\text{ nm}}$ ^{c)} (%)
		Acid anhydride/Amine			
1	DMS-A12	1/0.1	289	720	98
2	s-DMS-A12	1/0.1	292	1,200	98
3	s-DMS-A12	1/0.2	295	1,900	97
4	DMS-A12/ BATD	1/0.05/0.15	299	1,200	97

a) T_g was estimated from $\tan \delta$ curve at heating rate of 3°C/min.

b) G' was measured by dynamic mechanical analysis.

c) Transmittance at 450 nm was measured by UV-vis spectrophotometer.

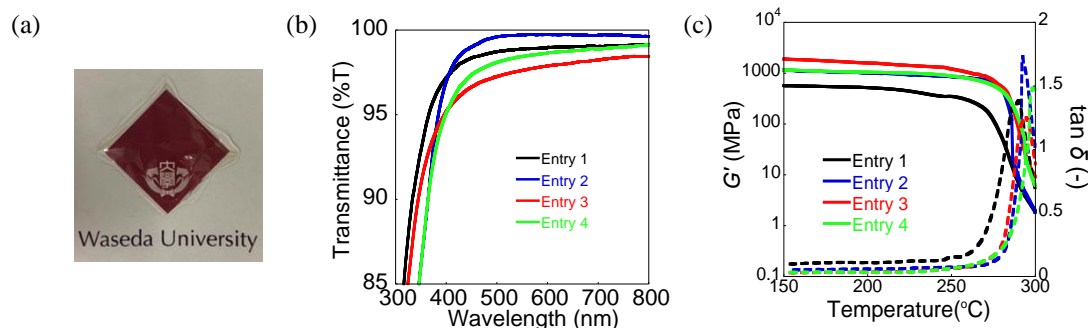


Fig. 2.1 (a) Image of transparent polyimide film (entry 3). (b) UV-vis spectra and (c) Dynamic mechanical analysis of polyimide films.

2.2 AB₂型トリアミンを用いた分岐/架橋型ポリイミドフィルムの作成

アミンの級数による酸無水物に対する反応性の検証

AB₂型トリアミンジエチレントリアミン(DETA, 1 eq)のDMSO溶液に、無水コハク酸(SA, 2 eq)を加え反応後、さらに無水コハク酸(1 eq)を加え、残存するアミノ基と反応させ、それぞれ反応溶液の¹H-NMRを測定した。前半の反応では二置換体**2**が生成され、1級アミンの優先的な消費を示した(Fig. 2.2(b))。後半の反応では2級アミンとカルボキシ基のプロトン交換によるピーク($\delta=7.01$ ppm)が完全に消失したことより三置換体**3**の生成を支持した(Fig. 2.2(c))。以上より、無水物の添加量によって反応箇所を制御し、直鎖・分岐割合の調節が可能であることが示唆された。

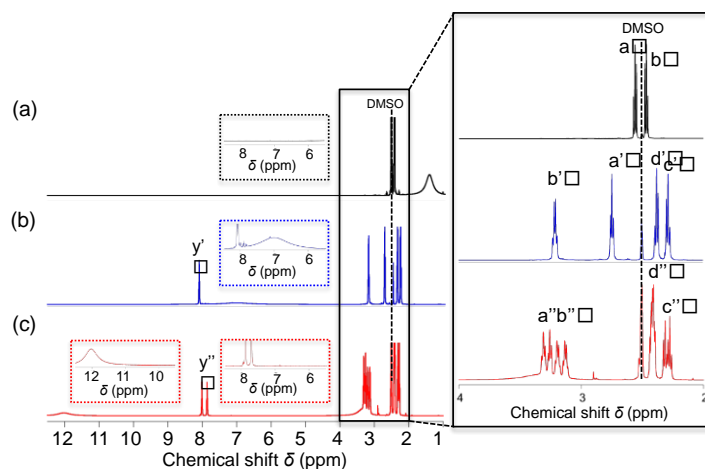
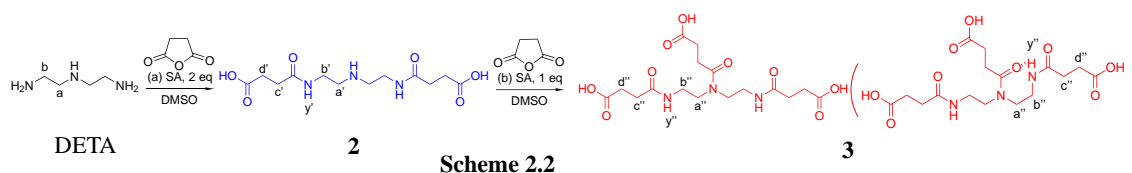
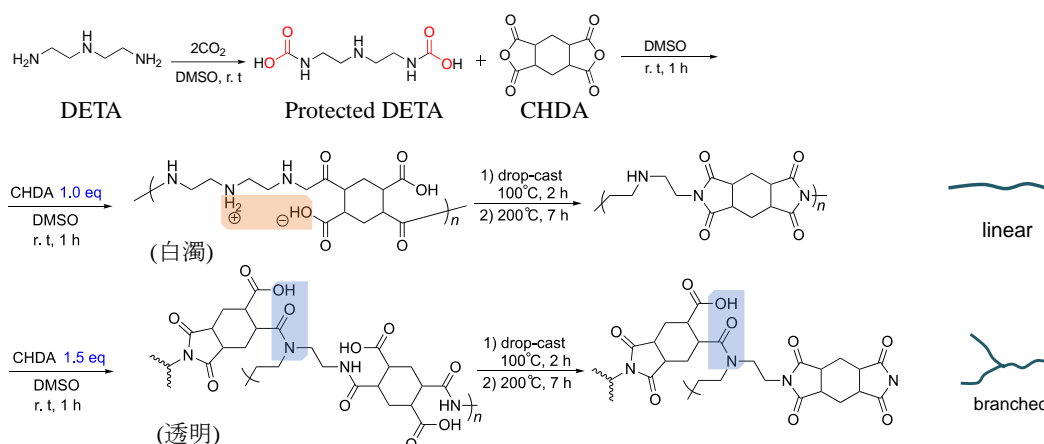


Fig. 2.2 ¹H-NMR spectra of model reaction in DMSO-*d*₆ (a) DETA (b) after reacted with 2 eq SA (c) after reacted with 3 eq SA.

アミンの級数による反応性の差を用いた分岐/架橋型ポリイミドフィルムの作成

酸無水物の当量を変えて AB₂ 型 トリアミンジエチレントリアミン (DETA, 1 eq) DETA と酸無水物の重縮合反応における直鎖・分岐割合の調節を試みた。

脂肪族アミンの反応性を抑制するため、前項に基づき DETA (1 eq) の DMSO 溶液に CO₂ を通気し、トリアミンの両側に付加した CO₂ 2 eq 分だけ質量増加したところで止めた。両側 CO₂ 付加した DETA (1 eq) の DMSO 溶液に酸無水物 CHDA (1~1.5 eq) の DMSO 溶液を一度に添加して反応させたところ、酸無水物当量の増加とともに、ポリアミック酸溶液が次第に透明となった (**Fig. 2.3**)。



残存する DETA の二級アミンとカルボン酸の結合による塩の形成が酸無水物当量の増加によって抑制されたと考えられる。得られたポリアミック酸溶液をガラス基板にキャスト成膜後、100°C で溶媒除去後、200°C で熱イミド化した。酸無水物 1.3~1.4 eq の場合にはクラッキングのない透明フィルムが得られた。酸無水物 1.3 eq 以下の場合、塩析出が優先しポリアミック酸が高分子量化しないため、作成したフィルムにクラッキングが入り、低い機械強度を示した。酸無水物 1.5 eq で調製したポリアミック酸溶液は透明であったが (**Fig. 2.3c**)、成膜後のフィルムは白濁し、重合が

オリゴマーに留まったためと考えられる。得られたポリイミドフィルムの動的粘弾性試験(DMA)では、DETAを用いて作成したポリイミドフィルムは1.6、2.0 GPaと優れた貯蔵弾性率(G')を示し、 T_g は300°C程度と高い熱安定性を示した(Table. 2.2)。

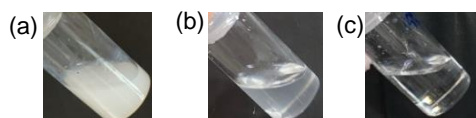


Fig. 2.3 Image of polyamic acid solution (a) CHDA 1.0 eq (b) CHDA 1.3 eq (c) CHDA 1.5 eq.



Fig. 2.4 The image of alicyclic polyimide film using 1.3n dianhydride.

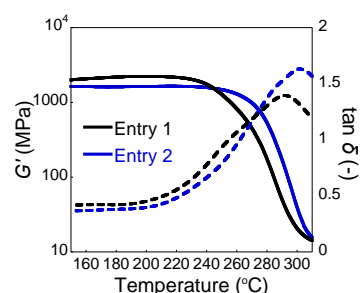


Fig. 2.5 Dynamic mechanical analysis of polyimide films.

Table 2.2 Preparation of the coatings and thermomechanical properties

Entry	Triamine	Acid anhydride	Feed ratio (mol)		T_g^a (°C)	G'^b (MPa)
			Triamine/Acid anhydride			
1	DETA	CHDA	1/1.3		292	2,000
2	DETA	CHDA	1/1.4		300	1,600

a) T_g was estimated from $\tan \delta$ curve at heating rate of 3°C/min.

b) G' was measured by dynamic mechanical analysis.

3. 結論

- (1) スペーサーの短いシロキサンジアミンを用いて環状オレフィンポリマーにイミド架橋することで優れた熱・機械特性を有する無色透明な脂肪族ポリイミドフィルムを作成した。
- (2) 脂肪族トリアミンへの CO_2 保護を介したポリイミドの合成では、不溶性塩の析出を回避しつつも無水物の当量比に応じて逐次重合し、直鎖・分岐ポリイミドを与えた。
- (3) 2級アミンを有する AB_2 型トリアミンを用いて作成した分岐/架橋ポリイミドフィルムは、アミド酸分岐部位を持つポリイミドを与え、微黄色で優れた熱・機械特性を示した。