

熱可塑透明ポリイミド(12). 熱・紫外線安定性

東邦大理 ○川守田 拓人, 新藤 奈緒美, 石井 淳一, 長谷川 匡俊

【要旨】 全芳香族 PI フィルムは, 分子内・分子間電荷移動相互作用 (CT 相互作用) によって着色するが, PI 主鎖に嵩高い置換基や脂環構造を導入することで CT 相互作用を阻害, または CT 性を弱めることで PI フィルムを透明化できる。しかしながら, 透明性の高いフッ素化 PI は紫外線による劣化 (着色) が確認された。本稿では, 紫外線による劣化現象および紫外線安定性について検討し, ヒンダードアミン光安定剤 (HALS) が耐光性改善に有効であることがわかった。

【緒言】 近年, 表示デバイスに用いられるガラス基板の代替として透明ポリイミドの開発が進められている。多くの無色透明ポリイミドは, フッ素化モノマーや脂環式モノマーの導入により, 芳香族ポリイミドの分子内・分子間電荷移動 (CT) 相互作用を抑制・阻害することで得られる。これまで, 当研究室では, 様々な有色および無色 PI 膜に対して, 高圧水銀ランプによる光照射実験をし, 400 nm の光透過率 T_{400} の変化を追跡

してきた (120°C/空気雰囲気下)。その結果を Fig.1 に示す。Fig.1 から, 照射前の光透過率 (T_{400}^{0h}) が高いほど (透明性が高いほど), 200 時間光照射の光透過率 (T_{400}^{200h}) が低下することがわかる。この着色は, 窒素雰囲気下では抑制されることが判明しているため, PI の光酸化が一因として考えられる。本検討は, Fig.1 に描いた 4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)diphthalic Anhydride (6FDA) と 2,2-Bis(4-aminophenyl)hexafluoropropane (6F) から合成した透明 PI に注目し, 光照射による劣化機構と, ヒンダードアミン光安定剤 Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl) Sebacate (Hindered Amine Light Stabilizer; HALS) の光安定化効果について調査した。

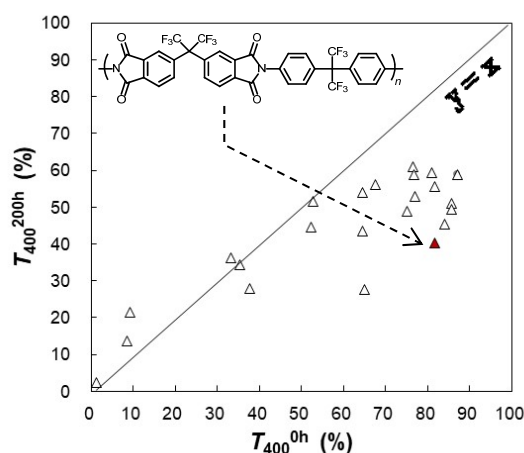
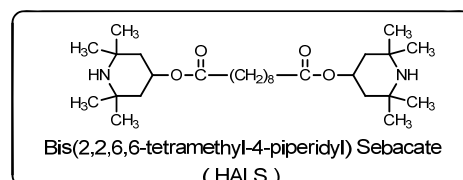


Fig.1 Comparison of light transmittance at 400 nm for PI films exposed to UV/heat in 200 hours and initial (0 hr): The linear line denotes the relation: $y = x$.



【実験】 PI は Fig.2 のスキームに従い合成した。脱水した溶媒 *N,N*-ジメチルアセトアミド (DMAc) にジアミンを溶解後, 等モルのテトラカルボン酸二無水物を徐々に加え, 室温で数日攪拌し PI の前駆体である均一なポリアミド酸 (PAA) 溶液を得た。この PAA 溶液に脱水環化試薬 (無水酢酸/ピリジン) を室温で加え化学的にイミド化し, 貧溶媒中に滴下して粉末として PI を単離した。HALS を加えない PI 膜 (HALS-Free) は, 次の手順で製膜した。PI 粉末を DMAc に再溶解し

て石英板上に塗布し 60℃ / 2h で乾燥後、真空下で更に 200 °C/1h 加熱して熱処理した。一方、HALS 含有 PI 膜は、HALS を予め DMAc に溶解させ、その溶液に PI 粉末を加えて溶解させて PI/HALS の均一溶液とした。このときの HALS 濃度は PI 固形分に対して 20 wt% になるように調整し、HALS を入れない HALS-Free の PI 膜と同様に製膜した。尚、HALS と本検討に用いた PI の相溶性は良好であり、均一な PI 膜を得ることができた。PI 膜の光照射試験は、120 mm 角照射用面型 UV-LED 照射器(シーシーエス製)を用いて空気中で 365 nm 光(6.23 mW/cm²)、または 405 nm 光(7.10 mW/cm²)を PI 膜に照射し 10 時間毎に紫外可視分光光度計によって 400 nm の光透過率 T_{400} を測定した。尚、すべての PI 膜の膜厚は 18~20 μ m の範囲であった。この操作を合計 200 時間まで行い、200 時間照射したフィルムに対しては、THF に再溶解して、GPC 測定し PI 分子量の変化を確認した。

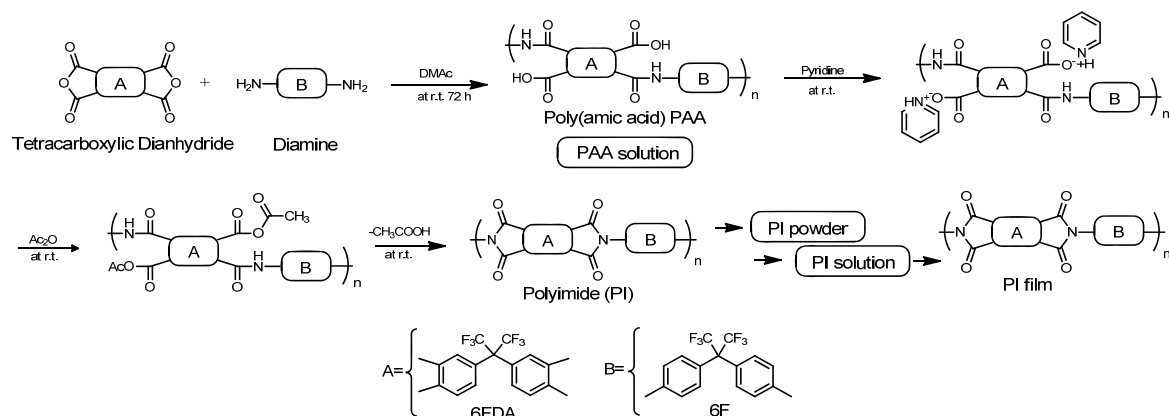


Fig. 2 Polymerization scheme and molecular structures of monomers used in this work.

【結果・考察】 全芳香族 PI は分子間-分子内電荷移動(CT)相互作用により紫外-可視領域にかけて強い吸収があり着色しているが、嵩高い CF₃ 基を有する PI(6FDA / 6F)は、CT 性を低下させ、Fig.3 に示すように高い透明性を示した (T_{400} =83~85 %)。この PI フィルムに、405、または 365 nm の光を照射すると、劣化が生じ透過率曲線が変化した。Fig.3(a-3)(b-3)をみると、劣化の程度は 365 nm 光の方が大きく、特に初期の光照射 10 時間までの劣化が著しいこともわかった。また、光照射前の PI フィルムを THF に再溶解して GPC を測定したところ、重量平均分子量が 1.85×10^5 であったものが、365 nm 光で照射を 200 時間実施した PI フィルムでは重量平均分子量が 6.34×10^3 まで低下した。このことから 6FDA/6F は 365 nm の光に対して分子鎖切断を引き起こすような激しい劣化が生じていると考えられる。この劣化は、D. Creed⁽¹⁾らが提案している Fig.5 のような分解機構が関与し、本検討でも光酸化分解が生じている可能性が示唆された。そこで、ラジカルを補足し樹脂を安定化するヒンダードアミン光安定剤(HALS)を透明 PI に添加すれば、劣化が抑制できると考え 6FDA/6F 系に適用した。その結果を Fig.3, Fig.4 に重ねて示す。HALS を添加した試験片は、405、および 365 nm の光照射に対して、劣化(着色)を抑制することがわかった。また、GPC 測定からも、分子量の低下は起こるものの、その程度は抑制されることがわかった。

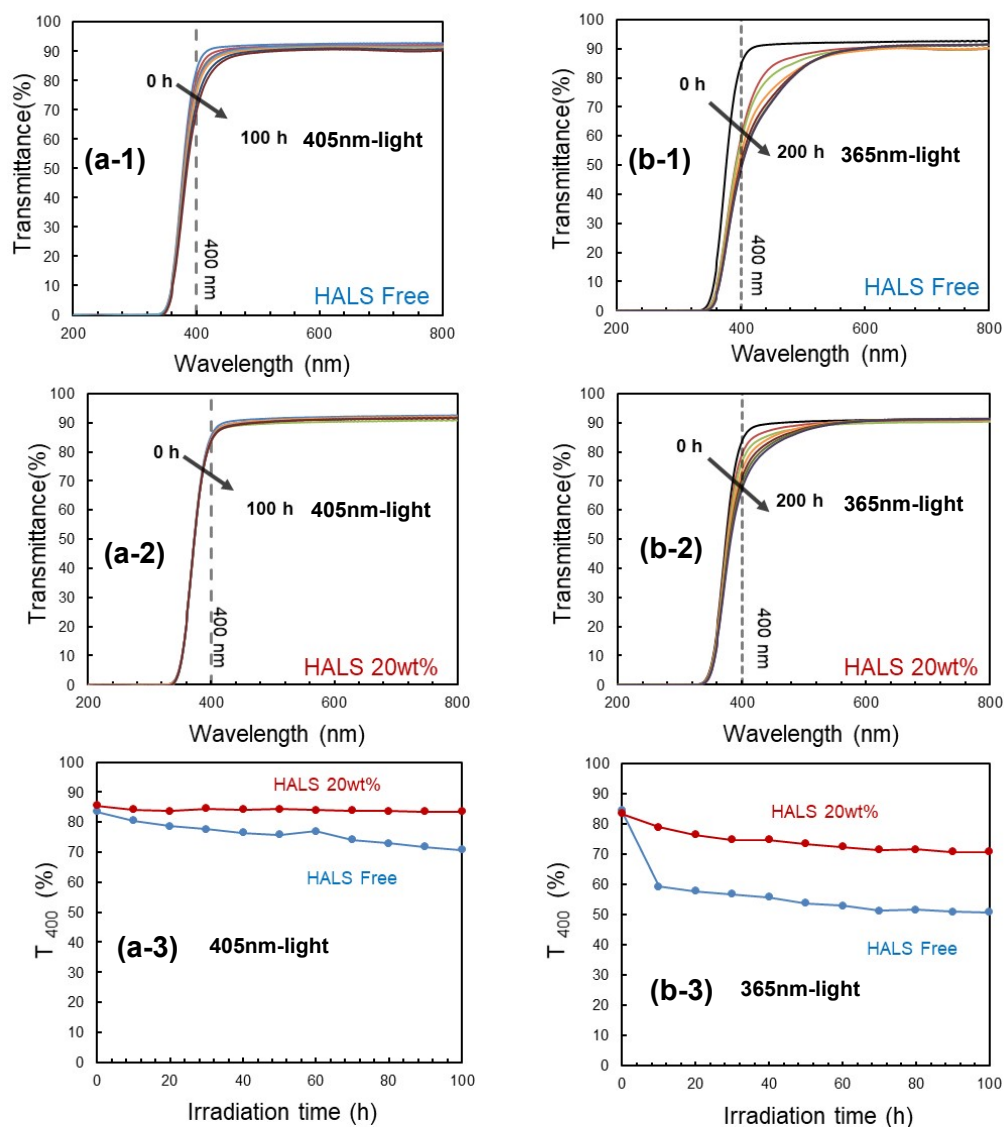


Fig. 3 Change in the light transmittance under 365nm-light or 405nm-light irradiation;
(a-1)(b-1)HALS-free PI films, (a-2)(b-2)HALS-containing PI films,
(a-3)(b-3)Change in the light transmittance at 400nm with irradiation time.

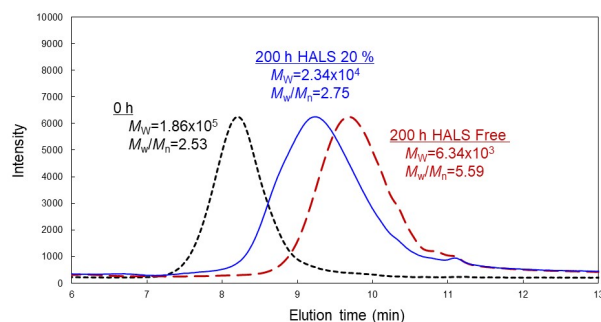


Fig. 4 Change in the GPC curves of PI film specimens irradiated under 365nm-light for 200 h or 0 h.

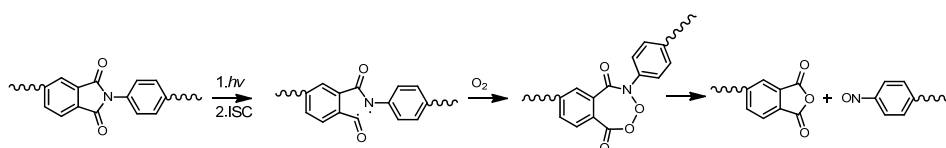


Fig.5 Main chain scission mechanism by photo-oxidation of PI main chain.

一方, PI フィルムの耐熱性を評価したところ, Fig.6 に示すように, HALS を添加した試験片は, 熱分解温度とガラス転移温度の低下がみられた。HALS-free の PI フィルムは 490 °C 以上で熱分解温度を示すのに対して, HALS を添加した試験片は, 2 段階の分解挙動を示し 260 °C 付近から重量減少が始まった。これは HALS 単体の分解が 250°C 付近で生じていることから HALS による耐熱性の低下が確認できた。また, DMA 曲線からは, ガラス転移温度が 300 °C であった PI フィルムが, HALS の添加によって 180°C 付近まで低下し, HALS の可塑剤的な効果も確認された。これらの問題を解決するために, HALS の最適添加量を調査するとともに, HALS 機能を有するモノマーを PI 主鎖に組み込むことを検討している。

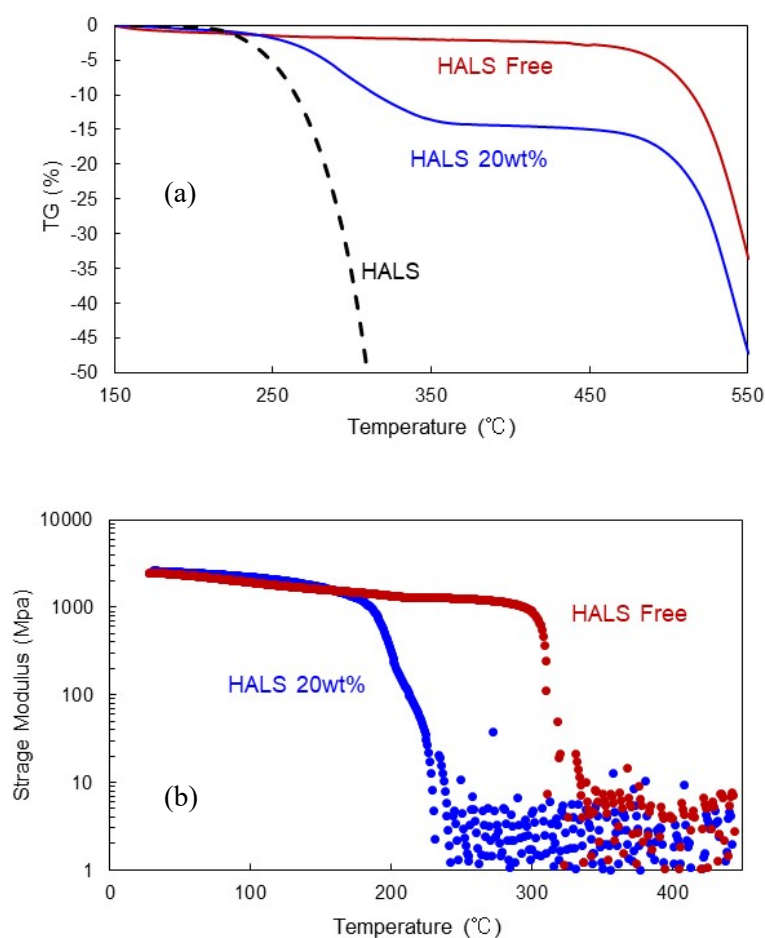


Fig. 6 Thermal properties of PI films; (a) TG and (b) DMA curves.

【参考文献】

- (1) D. Creed et al., *Macromolecules*, 27, 832-837 (1994).