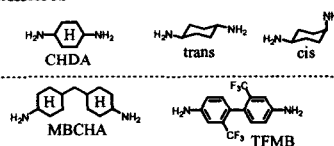


高靱性・高透明性半芳香族ポリイミド

東邦大理 長谷川 匡俊、堀内 正人

【緒言】我々はこれまで主鎖中に剛直な脂環構造を導入して低誘電率・低熱膨張を同時に満たす半芳香族ポリイミドについて検討してきた[1-3]。特にジアミン成分として剛直な trans-1,4-cyclohexanediamine(CHDA)の使用は目標とする特性を得るために有効ではある。しかしいくつかの重合系では重合初期に非常に強固な塩が生じ、重合が全く進まない。本研究では CHDA と各種酸二無水物との組み合わせについて先ず重合反応性を系統的に調べた。重合が全く進まない PMDA/CHDA および CBDA/CHDA 系について重合経路を検討してはこの度初めて重合および PI フィルム作製に成功し、フィルム特性を評価した[3]。重合反応性を検討している際、唯一、DSDA/CHDA 系のみ塩形成が殆ど起らず、しかも得られたポリイミドフィルムは脂環式ポリイミドとしては珍しく高い靱性を示し、高透明性および高 Tg も兼ね備えていることから、DSDA/CHDA ポリイミドフィルムはフレキシブルフィルム液晶ディスプレイ

Diamines



Dianhydrides

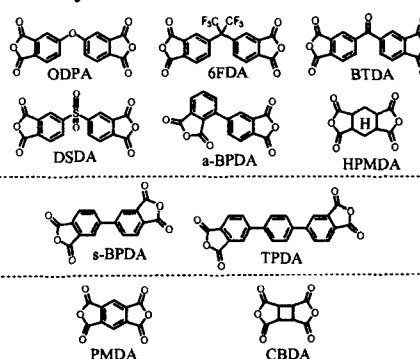


Fig.1 Structures of monomers used.

用プラスチック基板として要求される特性をほぼ満足していることがわかった。
【実験】本研究で重合反応性の検討に用いたモノマーの構造を図1に示す。詳細な重合条件、熱イミド化条件は結果と考察のところを示す。熱イミド化は TGA および FT-IR により追跡した。DSDA/CHDA ポリイミドフィルムについて紫外-可視透過率曲線、破断伸び、複屈折、CTE、熱重量減少温度、Tg 等を評価した。誘電率を $K_{RI} = 1.1 \times n_{av}^2$ に基づいて平均屈折率から計算により見積った。

【結果と考察】各種酸二無水物/CHDA 系について重合反応性は3つのグループに大別されることがわかった。グループ①重合初期に塩は生成するが、室温での長時間攪拌の間に徐々に溶解して均一で高粘性のポリアミド酸(PAA)溶液が得られる系、グループ②塩は室温での攪拌では殆ど溶解せず、ある狭い温度範囲での短時間加熱により塩が溶解して引き続き室温攪拌により高重合度の PAA が得られる系、グループ③極めて強固な塩が生成し、如何なる重合

Table 1 Polymerization results in group ①.

System	Solid Content / wt%	Reaction Period / h	η_{inh} / dLg^{-1}
ODPA/CHDA	15	72	1.21
BTDA/CHDA	15	72	0.58
6FDA/CHDA	15	72	0.77
DSDA/CHDA	10	2	1.92
HPMDA/CHDA	20	120	0.39

Highly tough and highly transparent semi-aromatic polyimides. Masatoshi Hasegawa, Masahito Horiuchi, Department of Chemistry, Faculty of Science Toho University. E-mail: mhasegaw@chem.sci.toho-u.ac.jp

条件(溶媒、温度、濃度)でも重合が全く進行しない系。グループ①に属する系は CHDA と屈曲性酸二無水物:ODPA、6FDA、BTDA、DSDA、a-BPDA、HPMDA との組み合わせである。表1にグループ①の重合結果を示す。HPMDA/CHDA 系を除き、全て長時間攪拌により高重合度の PAA が得られた。しかし重合初期に形成された塩がほぼ溶解するまで3日以上を必要とした。グループ①の中で DSDA/CHDA 系は特別であった。反応溶液はわずか1時間以内で

Table 2 Polymerization results in group ②

System	Solid Content / wt%	Heating Condition	Reaction Period @ r.t. / h	η_{inh} / dLg^{-1}
s-BPDA/CHDA	15	120°C/5min	3	2.50
TPDA/CHDA	7	120°C/3min	72	1.17

均一になり、全芳香族 PAA 系並に重合がスムーズに進行して極めて高重合度の PAA (固有粘度 1.92dL/g)を与えた。グループ②の重合結果を表2に示す。これに属する s-BPDA/CHDA 系では 120°C/5 分、TPDA/CHDA 系では 120°C/3 分で短期間加熱により塩を溶解し、その後室温まで速やかに冷却、室温で攪拌を数時間続けるとすると最も高重合度の PAA が得られることがわかった。一方、グループ③に属する PMDA/CHDA および CBDA/CHDA 系では常法で重合する限り如何なる条件でも全く重合しなかった。このように分類された重合反応性は重合初期に生成する塩の溶解度によって支配されると考えられる。この塩は初期段階で生成した低分子量アミド酸 (DP=1) のカルボキシ基とフリーのアミノ基との間で形成されるイオン結合によるもので、塩の溶解度はこのイオン結合の強さ(即ち低分子量アミド酸の酸性度)に依存していると解釈できる。面白いことに、塩が強固で重合が全く進まなかった PMDA/CHDA および CBDA/CHDA 系において、CHDA の代わりに、ほぼ同じ塩基性を持つがメチレン結合を含む MBCHA (図1)を用いると、塩形成は起こるものの、室温で長時間攪拌を続けると徐々に塩が溶解して、均一で粘稠な PAA 溶液が得られた。MBCHA 系の重合結果を表3に示す。MBCHA を用いた場合、アミノ基間距離が CHDA より長いこと塩結合の密度がより低くなり、更に屈曲性のメチレン結合を含むため塩を構成する分子のパッキングが低下して塩が溶解しやすくなったと考えられる。

Table 3 Polymerization results of MBCHA-derived PAA systems.

System	Solid content / wt%	Reaction period @ r.t. / h	η_{inh} / dLg^{-1}
CBDA/t-MBCHA	11.3	24	1.92
CBDA/MBCHA	10	24	1.62
PMDA/MBCHA	10.2	48	1.87
HPMDA/MBCHA	20.1	72	0.396
DSDA/MBCHA	13.2	6	1.18

表3の結果は MBCHA を使用した場合、形成される塩は CHDA を用いた場合ほど強固ではなく、反応時間こそ長くなるが、重合は進行するという結論を導くが、唯一の例外は DSDA

系である。前述のように、DSDA/CHDA は殆ど塩形成が起らないが、DSDA/MBCHA 系では逆に塩形成が起り、塩がほぼ溶解して粘稠な溶液になるまで、6時間かかった。DSDA/CHDA 系がなぜこんなに重合反応性が高いか現段階では合理的に説明できないが、我々は脂肪族ジアミンを用いた PI 系の中でも特別に生産性が高く、高純度である(塩形成のない) DSDA/CHDA 系に着目し、なんらかの実用材料として適用できるかどうか可能性を検討するため、そのフィルム特性を調べることにした。表4に DSDA/CHDA ポリイミドの膜物性を示す。

Table 4 Properties of DSDA/CHDA polyimide film cured at 250°C/1h + 300°C/1h.

Cut-off Wavelength / nm	E _b / % (av/max)	K _{cal}	CTE ppm/K	Δn	T _g / °C	T _d ⁵ / °C in N ₂	T _d ⁵ / °C in air
320	17/25	2.88	55	0.003	363	450	437

脂環ユニットを導入したポリイミドはしばしば膜韌性に乏しいという欠点があるが、DSDA/CHDA ポリイミドフィルムは破断伸びが 20%以上と高い韌性を示した。また、熱膨張係数こそ 55ppm/K と高いものの、非常に高い T_g(363°C)、高い熱安定性も併せ持つことがわかった。また 250°C でイミド化したフィルムは殆ど着色がなく極めて透明で、図2に示すように 320nm 以上で高い透過率を示した。また複屈折が殆どなく、しかもフィルムは2つ折にしても折り目が付きにくい等の特性を併せ持つことから、DSDA/CHDA ポリイミドフィルムは光学材料用途、特にフレキシブルフィルム液晶ディスプレイ(TFT 型)用プラスチック基板として要求される特性をほぼ満足していることがわかった。

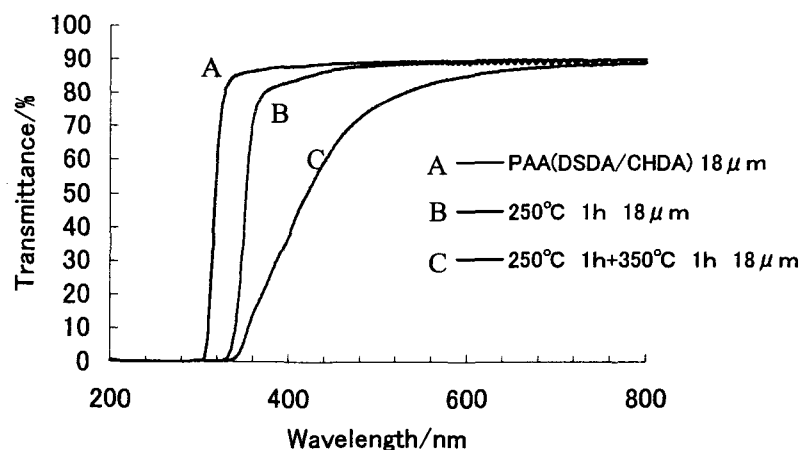


Fig.1 Transmittance curves of DSDA/CHDA films.

参考文献

- [1] M. Hasegawa, *High Perform. Polym.*, **13**, S93-S106 (2001).
- [2] M. Hasegawa, M. Koyanaka, *High Perform. Polym.*, **15**, 47-64 (2003).
- [3] 堀内正人、長谷川匡俊, *ポリイミド最近の進歩2004*, 繊維工業技術振興会, 2004, 印刷中.