

ポリイミドワニスからのキャスト製膜により誘起される透明ポリイミドの面内配向(14) 全芳香族ポリエステルイミドの低熱膨張性透明プラスチック基板への適用

東邦大理 平井 友貴、石井 淳一、長谷川 匡俊

【緒言】耐熱材料であるポリイミド(PI)の低熱膨張性の発現は、PI 主鎖の高度な面内配向によるものであることが知られている。面内配向を誘起するためには PI 主鎖が剛直で直線的であることが必須であり、そのような PI 系は大抵、殆ど溶媒溶解性を示さない。そのため溶媒可溶性 PI の溶液(ワニス)を基板上に塗布・乾燥して製膜するだけで、熱イミド化を伴わずに面内配向が誘起されて低熱膨張特性を発現することは困難であるとこれまで考えられていた。近年、光学デバイス等の様々な用途で透明耐熱材料が求められているが、溶液加工性に加えデバイス製造工程時の熱サイクルに対する高度な寸法安定性の要求が最近高まっている。そこで本研究では優れた溶解性を示し且つPIワニスをキャスト製膜するだけで極めて低いCTEを発現する全芳香族透明ポリエステルイミド(PEsI)系について検討した。

要求特性の目標値

1. 製造工程時の熱プロセスに耐えうる耐熱性: $T_g > 300 \text{ }^\circ\text{C}$
2. 製造工程時の温度サイクルに対する寸法安定性: 線熱膨張係数 $\text{CTE} < 10 \text{ ppm/K}$
3. ガラス並の高透明性: 波長 400 nm における光透過率 $T_{400} > 80 \%$
4. 溶液加工性: 非アミド系汎用有機溶媒に高固形分濃度で溶解
5. 膜韌性: 破断伸び $\epsilon_b > 20 \%$

【実験】1. エステル基含有テトラカルボン酸二無水物の合成の一例

各種ジオールを脱水した THF に溶かし、脱酸剤としてピリジン存在下で、この溶液に 2 倍モル量のトリメリット酸クロリド(TMAc)の THF 溶液を、シリンジを用いて滴下し、氷浴中で数時間反応させ、更に室温で 24h 反応させた。析出物を THF、水で洗浄してピリジン塩酸塩を除去した後、 $100 \text{ }^\circ\text{C}/12\text{h}$ 真空乾燥した。その後、適当な溶媒で再結晶を行い精製した。FT-IR、 $^1\text{H-NMR}$ 、元素分析および示差走査熱量分析(DSC)より、生成物は目的とするモノマーであることが確認され、極めて高純度である事が示唆された。

2. ポリアミド酸(PAA)の重合とその物性評価

図 1 にポリエステルイミド(PEsI)の合成経路を示す。DMAc 中、常法にて PEsI の前駆体である PAA 溶液を得た。この溶液に脱水環化試薬を滴下して化学イミド化し、貧溶媒中に滴下して PEsI を析出させて粉末として単離・乾燥した。PEsI 粉末(chem)を各種低吸湿性溶媒に再溶解して安定なワニスとし、これをキャスト、乾燥、熱処理して PEsI フィルムを得た。 T_g 、CTE、機械的特性、 T_{400} 、Haze、黄色度指数(YI)等を評価した。図 2 に用いたモノマーを示す。

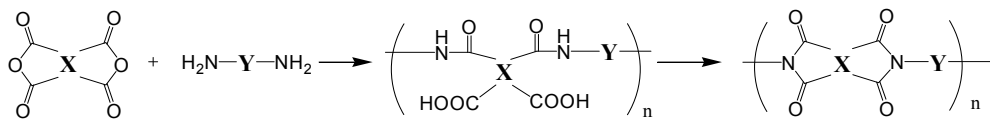


図1 ポリイミドの合成経路

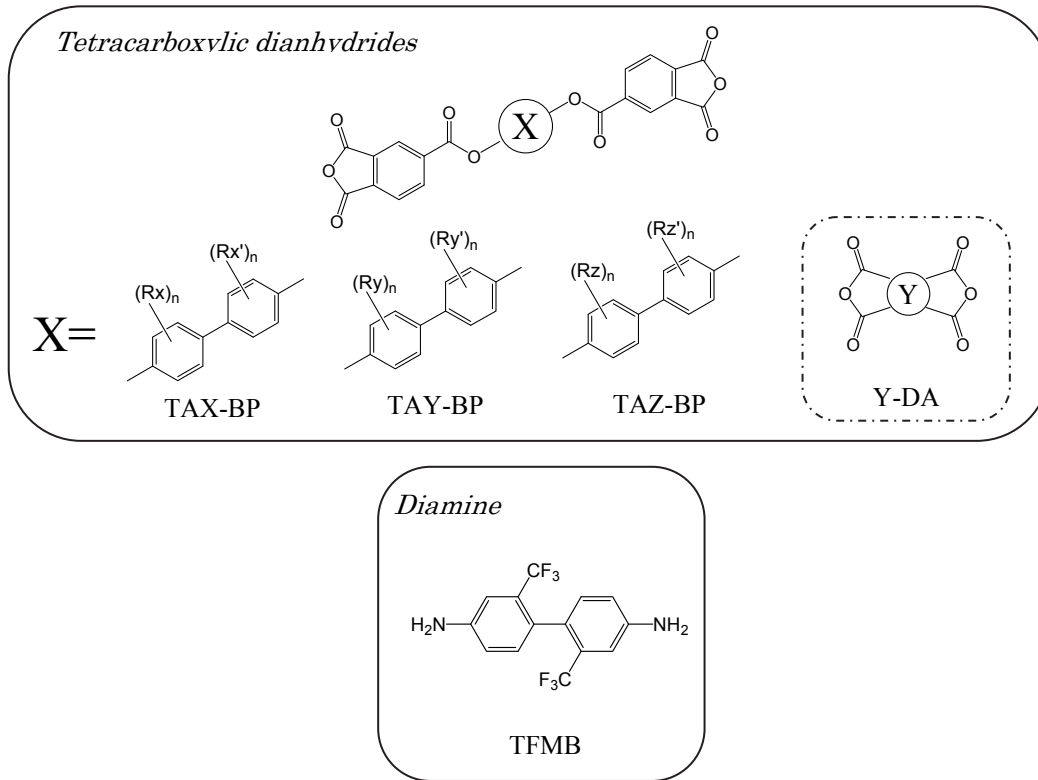


図2 用いたモノマーの分子構造

【結果と考察】表1に本研究で検討したPEsIの膜物性を示す。 T_{400} 値(約50~60%)で見られる限り、抜群の透明性とは言えないが、外観上フィルムの着色はあまり見られず、全芳香族s-BPDA/p-PDA膜のYI値(45.1)と比べてはるかに低いYI値を示した。これはPEsIビフェレン基上の置換基の種類や位置により分子間パッキングやビフェレン基のコプラナー化が妨害された結果であると考えられる。またTAX-BP系は極めて低CTE(15.4 ppm/K)を示した。しかしながらこの系では耐熱性が不十分であった($T_g=216^\circ\text{C}$ 、sub- T_g ?)。そこで耐熱性の向上を期待し置換基の位置を変えたTAY-BP系を検討した結果、耐熱性の向上は見られたが($T_g=274^\circ\text{C}$)、依然として耐熱性の目標値(>300 $^\circ\text{C}$)には届かなかった。一方、置換基の種類と位置などを再検討したTAZ-BP系では、低CTE(25.4 ppm/K)を維持したまま、高透明性($T_{400}=66.4\%$)、高 T_g (293 $^\circ\text{C}$)を示した。更なる低CTE化を期待し共重合成分としてY-DAを用いた結果、極めて低いCTE(11.5 ppm/K)が得られた。これは高い複屈折($\Delta n > 0.1$)からも示唆されるように、キャスト製膜工程においてPEsI鎖の高度な面内配向が誘起されたことを反映している。またこの共重合体系では、意外にも透明性は悪化せずむしろ更に少し改善された。しかしながらこの系の T_g (282 $^\circ\text{C}$)は目標とする300 $^\circ\text{C}$ にはもう一歩及ばず、 T_g については更なる改善の余地が残されている。

表 1 本研究で検討した PEsI の膜物性

Tetracarboxylic dianhydride	η_{red} (PAA) [dL/g]	T_g [°C]	CTE [ppm/K]	Δn	T_{400} [%]	Cut-off [nm]	YI	Haze [%]	Solubility (Solid content [wt%])
TAX-BP	1.81	216	15.4	0.114	49.3	356	14.1	4.6	CPN (8.0)
TAY-BP	1.14	274	26.7	0.070	51.1	355	8.9	7.3	CPN (10.0)
TAZ-BP	1.13	293	25.4	0.074	66.4	358	8.3	1.0	CPN (11.4)
TAZ-BP (70); Y-DA (30)	1.10	282	11.5	0.103	70.2	365	3.3	1.9	GBL (8.0)

表 2 各種溶媒に対する PEsI 粉末(chem)の溶解性

Tetracarboxylic dianhydride	THF	DOX	Ethyl acetate	CPN	DMF	DMAc	NMP	DMSO	GBL	Tri-GL
TAX-BP	-	+	-	+	++	++	++	+	+	+
TAY-BP	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
TAZ-BP	++	+	++	++	++	++	++	++	++	++
TAZ-BP(70); Y-DA(30)	-	-	-	+	++	++	++	++	++	++

++: 室温で溶解, +: 加熱により溶解, ±: 膨潤, -: 不溶

図 3 に本研究で得られた PEsI 系 (○: #1~#4, 可溶) の CTE- T_{400} プロットを示す。我々は以前、溶液キャスト製膜するだけで極めて低い CTE (9.9 ppm/K) を発現する PI 系 (TA-TFMB/TFMB、#5) を開発した[1]。この PI フィルムは外観上着色がかなり抑制されていたが、 T_{400} 値そのものはそれほど高い値ではなかった(43.4%)。また、PES 等のエンブラや、従来の透明 PI 系は透明性には優れているが、低 CTE 特性は示さない。一方、本研究で得られた溶液加工性 TAZ-BP(70);Y-DA(30)/TFMB 系(#4)はかなり低い CTE (11.5 ppm/K) を維持しながら、高透明性 (T_{400} =70.2%) を維持しており、要求特性に近い材料が得られた。

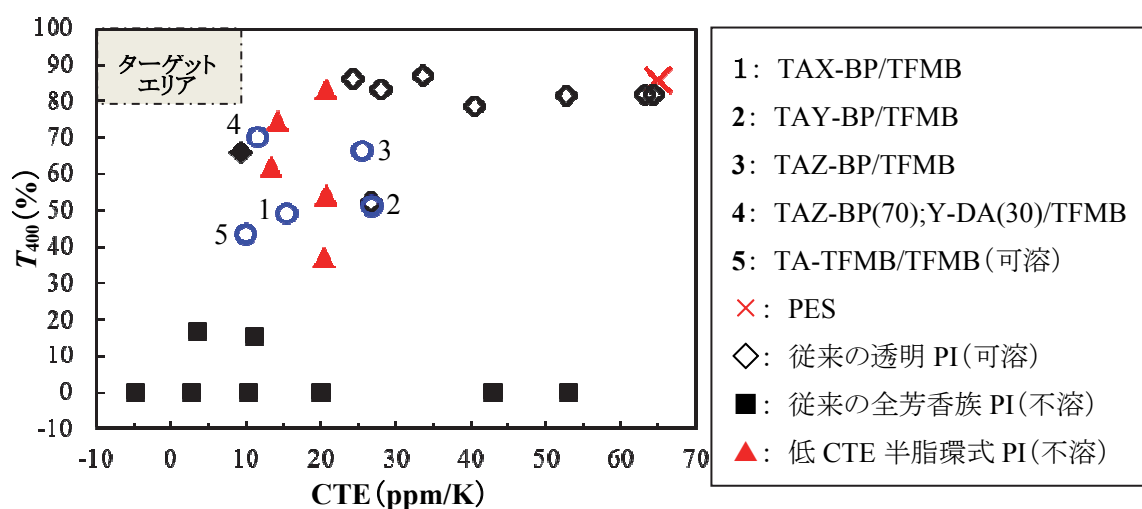


図 3 線熱膨張係数-光透過率プロット

【参考文献】 [1] M. Hasegawa, et al., *Eur. Polym. J.* **49**, 3657 (2013).