

熱可塑性透明ポリイミド (8) 熱・紫外線安定性

東邦大理 牧村 莉沙, 石井 淳一, 長谷川 匡俊

【緒言】

近年、ハイパワーLED などに使用される反射層、接着層の樹脂に対して透明性が高く、耐熱性、耐光性、放熱性、絶縁性に優れた樹脂の開発が望まれるようになった。そこで本研究では、耐熱性の優れたポリイミド (PI) 樹脂に着目し、光・熱環境下で高い光透過性と接着力を維持できる熱可塑性高透明 PI の開発を目指した。本稿では、PI 主鎖中のエーテル結合に着目し、透明性、熱可塑性および耐光性について評価したので報告する。

【実験】

脱水した溶媒 (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 (Fig.1)。この PAA 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粉末として PI を単離した後、再溶解して石英基板上にキャスト、乾燥 (60°C/2h)、熱処理 (減圧下 250°C/1h, 6FDA/TFMB は 200°C/1h) して PI フィルムを得た。また、化学イミド化剤によって溶液が不均一化する系は、PAA 溶液を石英基板上にキャストし 60°C/2h で乾燥後、減圧下 250°C/1h + 300°C/1h で熱イミド化した。得られた PI フィルム (16~21 μm 厚) について熱特性 (ガラス転移温度 T_g 、5% 重量減少温度 T_d^5) と光学特性 (400 nm での光透過率 T_{400} 、光透過率が 0.5% 以下となる cut-off 波長) の評価、更に劣化加速試験 [大気中 120°C で UV 照射: 高圧水銀灯 (3.7 mW/cm² @365 nm, 2.7 mW/cm² @405 nm)] を行い、光透過率の経時変化を追跡した。

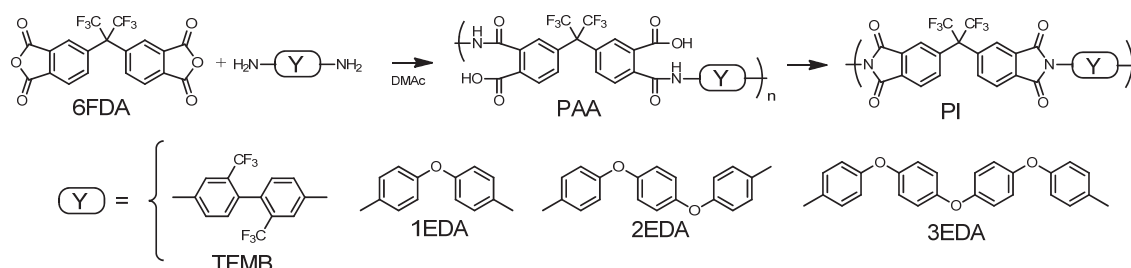


Fig.1 PI の合成スキーム

【結果・考察】

(1) エーテル結合を含むPIの初期特性

PI 中のエーテル結合は、耐光性に優れることが知られている[1]。そこで、溶媒溶解性・熱可塑性、そして透明性を高める為にテトラカルボン酸二無水物に 6FDA、そしてジアミン側には、エーテル結合を1~3つ導入した芳香族ジアミン (1EDA, 2EDA, 3EDA) を用いて Fig.1 のスキームに従い重合した。6FDA/1EDA は、化学イミド化剤の投入によって溶液が不均一となったため、PAA フィルムから熱イミド化して PI 化した。その他の 2EDA と 3EDA は化学イミド化が可能であり、均一な PI 溶液を得ることができた。これらの PI フィルムについて動的粘弾性測定 (DMA) をおこなった結果を Fig.2 に示す。DMA から決定したガラス転移温度 (T_g) は、Table1 に示すようにエーテル結合が増すに従い、310 °C から 263 °C まで低下した。 T_g 以降の DMA

曲線は、全系で急峻な貯蔵弾性率の低下を示し、熱可塑的な挙動を示した。一方、400 nm の初期光透過率(T_{400})は、透明 PI として知られる 6FDA/TFMB が最も高く 87 %を示した。これは、6FDA の 4 級炭素にある嵩高い $-CF_3$ 基と、ジアミンに置換された電子求引性の $-CF_3$ 基が PI 特有の分子内・間の電荷移動(CT)相互作用を抑制した結果と考えられる(Fig.3)。エーテル結合含有 PI の場合は、2EDA 系 PI が最も高く 48.5 %を示した。以前の研究において、6FDA 以外のテトラカルボン酸二無水物でジアミン側のエーテル結合数による影響を調べた際には、エーテル結合数が増すにつれて T_{400} が低下する傾向を示したが、今回の 6FDA 系は、 T_{400} とエーテル結合数との間には相関がみられなかった。これは恐らく、6FDA/1EDA のみが、高い熱イミド化温度(250°C/1h + 300°C/1h)を経由しているために T_{400} が低下したためと考えられる。したがって、化学イミド化が可能であった 2EDA と 3EDA を中心に議論を進める。

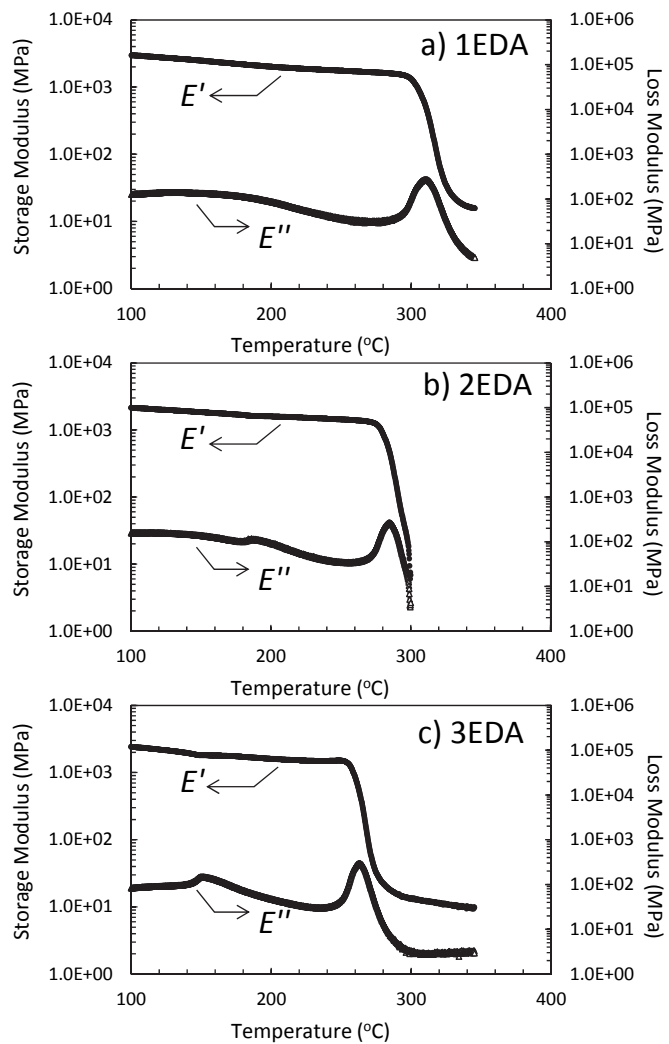


Fig.2 6FDA 系 PI フィルムの DMA 曲線
 (a) 6FDA/1EDA
 (b) 6FDA/2EDA
 (c) 6FDA/3EDA

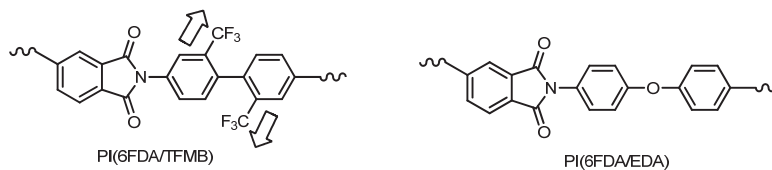


Fig.3 トリフルオロメチル基による CT 相互作用の抑制効果

Table 1 6FDA 系 PI の固有粘度と膜物性

Diamine (Y)	$\eta_{inh}PI$ (dL/g)	Cure*	T_g (°C)	$T_d^{5\%air}$ (°C)	$T_d^{5\%N_2}$ (°C)	0 h		200 h	
						T_{400} (%)	Cut-off (nm)	T_{400} (%)	Cut-off (nm)
TFMB	1.8	C	343	513	523	87.0	331.0	58.9	crack
1EDA	-	T	310	514	524	35.3	356.5	34.5	354.0
2EDA	1.3	C	285	516	527	48.5	336.0	45.0	331.5
3EDA	0.9	C	263	495	518	29.0	356.5	27.5	354.5

*Cure condition; C: Chemical imidization, T: Thermal imidization.

(2) エーテル結合を含むPIの劣化加速試験による耐光性評価

最も初期光透過率が高かった6FDA/TFMBとエーテル結合含有PIを劣化加速試験によって耐光性を評価した。Fig.4は、化学イミド化が可能であったPIフィルムの光透過率曲線の変化を示し、Fig.5は、そのスペクトルから400nmの光透過率をUV照射時間に対してプロットした図である。6FDA/TFMBは、初期透過率に優れるものの、劣化加速試験200時間後では、光透過率の著しい低下が見られ、フィルムにクラックが入り脆弱なフィルムとなっていた。PI主鎖中のCT相互作用を抑制した構造では、最低励起三重項状態を経由する光分解反応によって分子量低下が生じ、劣化(着色)の原因となっていると推察される(Fig.6) [1][2]。一方、2EDAおよび3EDA系PIは、分子内にCT性部位が存在するため、200時間後でも T_{400} の変化が少なく、フィルムの柔軟性も損なわれていなかった。破断伸度など、機械特性に与える影響を調べる必要があるが、エーテル結合の存在は、 T_{400} から見ると耐光性に対して有効な構造であるといえる。

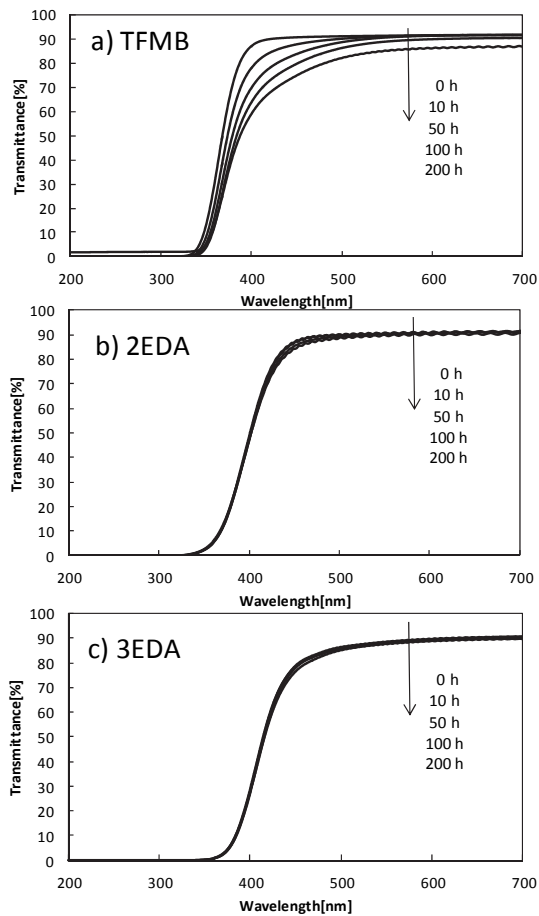


Fig.4 UV照射による6FDA系PIの光透過率スペクトルの経時変化

【まとめ】

全芳香族PI、半脂環式PI、全脂環式PIで劣化加速試験をおこない、400nmでの初期光透過率(0h)と劣化加速試験後(200h)の光透過率をプロットした図をFig.7に示す。PIの初期透明性を高めたPIの多くは、200h後に T_{400} の低

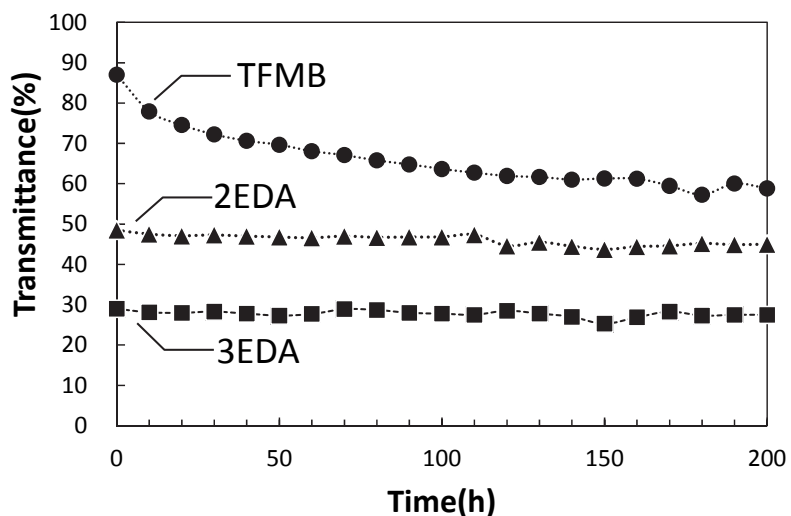


Fig.5 6FDA系PIのUV照射時間に対する T_{400} の変化

下を招きやすいことが読み取れる。今回検討したエーテル結合を含む PI の場合は、Fig.7 に示した直線 $y = x$ に近接し、耐光性が優れている様子が分かる。今後は、これまでの検討を踏まえ、劣化メカニズムの解明および耐光性の高い透明性 PI の開発を目指す。

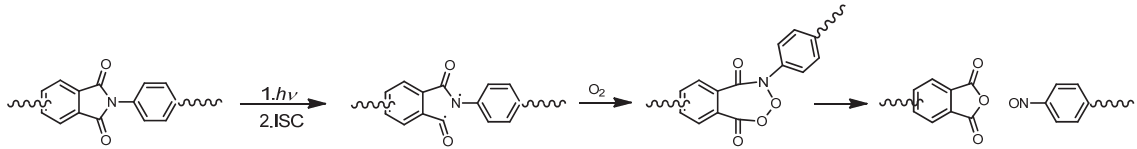


Fig.6 推定される N-アリアルファルイミドの光分解反応[1]

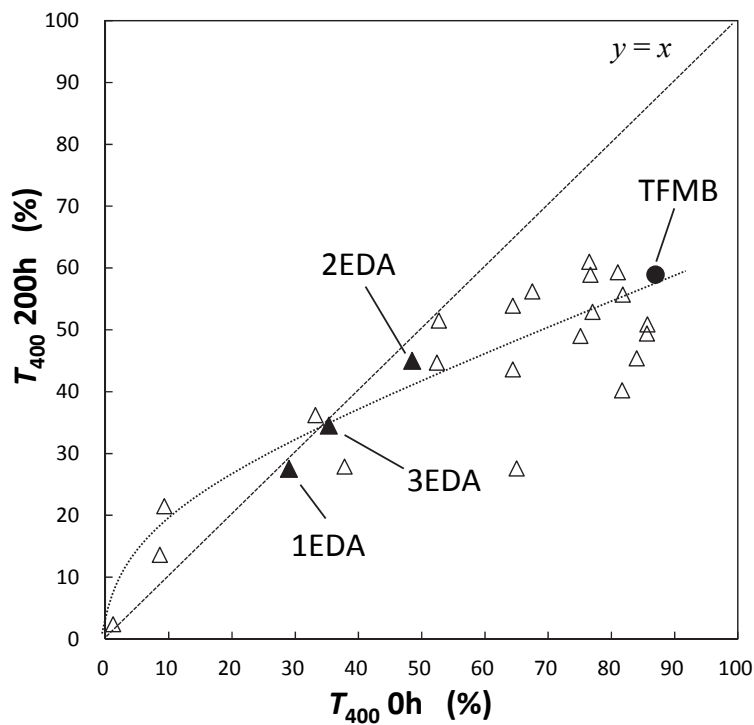


Fig.7 400nmにおける初期透過率 (0h) と劣化加速試験後 (200h) の光透過率の関係

【参考文献】

- [1] David Creed, Charles E. Hoyle, Petharnan Subramanian, *Macromolecules*, **27**, (1994) 832-837.
- [2] M. Hasegawa, Y. Sonobe, Y. Shindo, T. Sugimura, *J. Phys. Chem.*, **98**, (1994) 10771-10778.