

## 1. はじめに

ポリイミドは耐熱性、電気的特性および機械的特性に優れることから宇宙航空産業や電子産業を中心に様々な分野で利用されている。しかし、そのほとんどが黄色～赤褐色に強く着色しているため、無色透明性が高度に要求される分野では全く利用されていないのが現状である。21世紀が「光の時代」とも言われていることから、優れた諸性質を犠牲にせずポリイミドの無色透明化が望まれている。ポリイミドの着色は、本質的には、酸二無水物 (acceptor) 部分とジアミン (donor) 部分との間の電荷移動 (CT) 錯体形成というポリイミドの化学構造そのものに起因するが、そればかりではない。モノマーおよび重合溶媒の純度、重合溶媒の種類、フィルム化温度 (熱分解による着色) などの製造条件によってもポリイミドの色が異なることも報告されている。いずれにせよ、ポリイミドに無色透明性を賦与するにはCT錯体を形成しない化学構造にする必要がある。このような観点からこれまでも無色透明ポリイミド合成に関する研究例がいくつかある。例えば、酸二無水物やジアミンに、①アルキレンスペーサー、②脂環構造、③スルホ基、④フッ素原子、などを導入する方法であるが、耐熱性が損なわれたり、あるいは原料入手が困難であるなどの問題点がある。われわれは、これまでに、ポリイミドの優れた性質を犠牲にせず可溶性を賦与することを目的として各種の多脂環構造のテトラカルボン酸二無水物を合成し、これらと芳香族ジアミンとからポリイミドフィルムを作成して、その優れた耐熱性、機械的性質、および溶解性について明らかにしてきた。すなわち、ポリイミドの主鎖中に多脂環構造を導入することによって、アルキレン鎖や脂環構造を導入したものと比較して熱分解による主鎖切断確率を減少させ、かつポリマー鎖の剛直性を増加させたことが耐熱性の向上につながった。また、多脂環構造の導入は、分子間CT錯体の形成を阻害するなど、ポリマー鎖間の相互作用を減少させ、結果としてポリイミドに溶媒溶解性を賦与できた。最近、重合法を工夫することによって、ポリエチレンテレフタレート (PET) に匹敵する無色透明なポリイミドフィルムが作成できることを見出したので以下にその詳細について報告する。

## 2. 実験と結果

### 2.1 分子軌道法による着色機構の解明

半経験的分子軌道法であるPPP (Pariser-Parr-Pople) 法によって代表的な芳香族ポリイミドであるKaptonのモデル化合物 (Fig.1(a)) の最大吸収波長を計算した結果、495.76nm (振動子強度0.0692) という値を得、Kaptonの吸収波長に極めて近いことがわかった。この計算法は、真空中に当該分子が1個だけ存在し、分子間相互作用が全く働かないと仮定しているため、Kaptonの着色は分子内CT錯体形成によるものと解釈できる。一方、多脂環構造ポリイミドのモデル化合物としてFig.1(b)を想定し、同様に計算すると、最大吸収波長は305.85nm (振動子強度0.2138) となり、多脂環構造ポリイミドは可視域に吸収を持たない無色透明性を示すことが予想される。さらに、Kaptonの着色が分子間CT錯体形成に起因する可能性を検討するために、Acceptor部分およびDonor部分の構造をそれぞれFig.2(a)、2(b)とモデル化して、PPP法でそれぞれのHOMOエネルギー ( $\epsilon_{\text{HOMO}}$ ) とLUMOエネルギー ( $\epsilon_{\text{LUMO}}$ ) を計算した。松

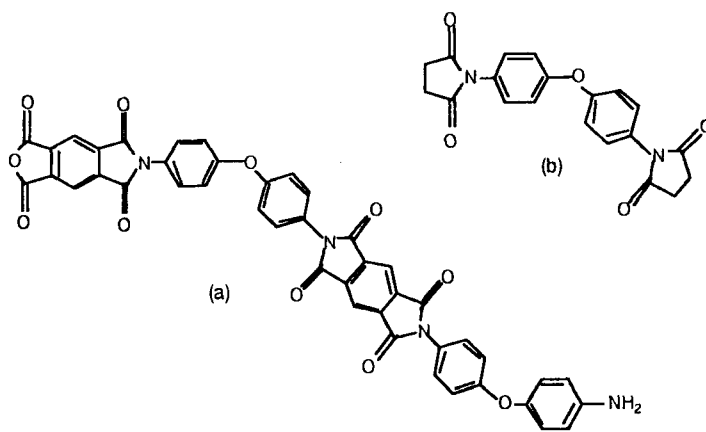


Fig. 1 Structural Models in PPP-MO Calculations for Kapton (a) and Polyalicyclic Polyimide (b)

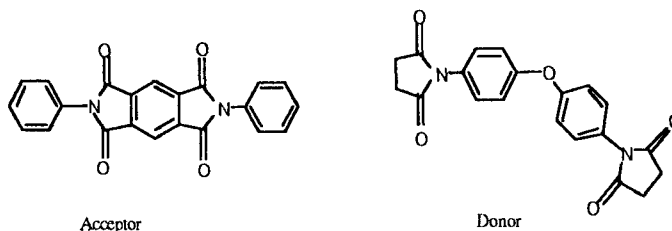


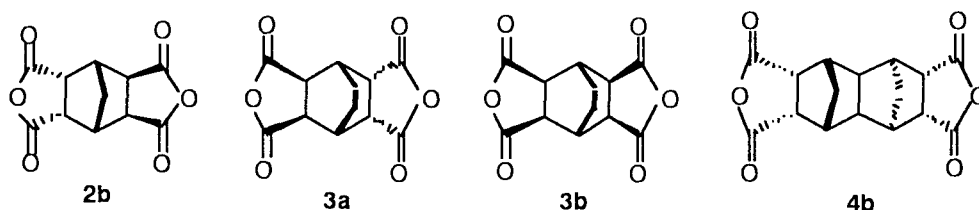
Fig. 2 Acceptor and Donor Models for Kapton in PPP-MO Calculations (Intermolecular CT-Complex Formation)

岡らのカルバゾール系Donorと各種Acceptorとの分子間CT錯体に関する報告によれば、分子間CT錯体の最大吸収波長  $\epsilon$  (eV) は、 $\epsilon = 0.80 (\epsilon_{\text{LUMO}}(\text{Acceptor}) - \epsilon_{\text{HOMO}}(\text{Donor})) - 1.33$ となる<sup>1)</sup>。ここでもこの式が成立すると仮定して計算すると、モデル化合物が分子間CT錯体を形成した場合、その最大吸収波長は2.53eV、換算すれば490nmと見積もることができる。この値もKaptonの吸収波長に極めて近く、Kaptonの着色が分子間CT錯体形成に起因するという可能性も否定できない。

## 2.2 多脂環構造酸二無水物の合成

今回使用したテトラカルボン酸二無水物の構造をScheme Iに、その合成法の概略を以下に示した。

Scheme I



### 1) Bicyclo[2.2.1]heptane-2endo,3endo,5exo,6exo-tetracarboxylic 2,3:5,6-Dianhydride (2b)

*endo*-無水ナジック酸をメタノール中、Pd/C触媒存在下、ジメトキシカルボニル化することによってテトラメチルエステルを得、これを塩酸で加水分解した後、無水酢酸を用いて脱水閉環し、目的とする**2b**を合成した。NMR、IRおよび元素分析によって中間生成物および最終生成物の構造を確認した。

### 2) Bicyclo[2.2.2]octane-2endo,3endo,5exo,6exo- and 2exo,3exo,5exo,6exo-tetracarboxylic 2,3:5,6-Dianhydrides (3a, 3b)

フタル酸を電解還元して得られたジヒドロ体をメチルエステル化した後、マレイン酸ジメチルとDiels-Alder反応させてビシクロオクテン構造のテトラメチルエステルを合成した。これを接触還元することによってビシクロオクタン構造とし、アルカリあるいは酸で加水分解した後、無水酢酸+デカリンを用いて脱水閉環して、それぞれ**3a**、**3b**を合成した。興味深いのは、加水分解条件によって立体配置の異なる酸無水物が得られた。これらの構造はNMR等によって確認した。

### 3) (4aH,8aCH)-Decahydro-1t,4t,5c,8c-dimethanonaphthalene-2c,3c,6c,7c-tetracarboxylic 2,3:6,7-Dianhydride (4b)

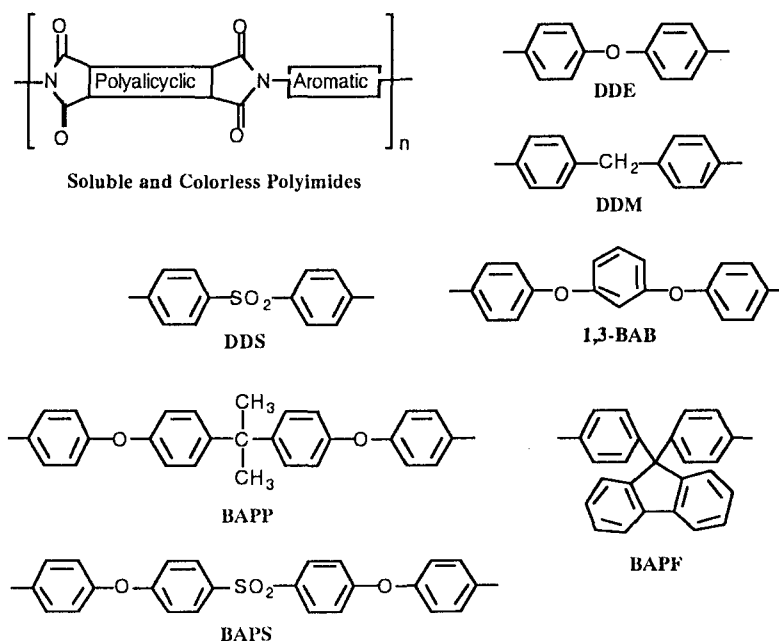
*endo*-無水ナジック酸ジメチルエステルとシクロペンタジエンのDiels-Alder付加体を上述したようにジメトキシカルボニル化してテトラメチルエステルを得、これを

-トルエンスルホン酸触媒存在下、ギ酸中でエステル交換反応によってテトラカルボン酸にした後、これを単離せずに無水酢酸を用いて脱水閉環し、目的とする**4b**を合成した。単結晶X線構造解析によって**4b**の構造を確認した。

Scheme II

## 2.3 ポリマー合成

当モルのテトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとをNMP中、窒素雰囲気下、室温で所定時間重合させた後、垂リン酸トリフェニル/ピリジン (TPP/Py) を添加してさらに所定時間重合させて粘ちょうな重合溶液を得た。この溶液をガラス板上にキャストした後、減圧下、80°Cおよび250°Cでそれぞれ2時間加熱してポリイミドフィルムを作成した。残りの重合溶液をメタノール中に再沈させて白色のポリマーを得た。ポリマーおよび使用した芳香族ジアミンの構造をScheme IIに示した。



## 2.4 ポリマーの性質

**2b**と芳香族ジアミンとから合成したポリマーの性質をTable 1にまとめた。メタノールに再沈したポリマーの固有粘度は0.70~1.16 dL/gである。また、IR測定の結果から再沈したポリマーは部分的にイミド構造を含むポリアミック酸であることがわかった。窒素雰囲気下で測定したポリイミドの5%重量減少温度は450°C以上であり、BAPPを除いて良好なフィルムを与えた。TPP/Pyを添加したことによる分子量の増加がフィルム形成性の向上に反映されたものと考えられる。すなわち、重合溶媒などに混在する微量の水と酸二無水物とが反応して生成したジカルボン酸やテトラカルボン酸が系に存在すると、これらは通常の重合法ではアミンと縮合できず、分子量が向上しない。TPP/Pyの添加によってカルボン酸とアミンとの縮合が可能になり、分子量が増加したものと考えている。

また、元素分析の結果から再沈したポリマーおよびポリイミドフィルムのリン含有率は0.1%以下であり、TPPはポリマー中には取り込まれていないことがわかった。得られたポリイミドフィルムは、スルホランやNMP、DMAcなどの有機溶媒に可溶であった。Fig. 3はKaptonと、**2b**とDDMから合成したポリイミドフィルムのUV-VISスペクトル(透過率)を比較したものであり、厚さはいずれも20 μm程度である。KaptonのCut-Off波長が400nmであるのに対して、TPP/Py法で合成したポリイミドフィルムのそれは290nmと分子軌道計算の値と良く一致し、代表的な無色透明ポリマーであるPETに匹敵する。一方、TPP/Pyを使わない通常の重合法で得られるポリイミドは僅かに黄色に着色する。三価のリン化合物は酸化防止剤あるいはNオキシドやパーオキシドを分解する作用を持つことが知られている<sup>2-4</sup>。TPPは、ここでは、モノマー(特にジアミン)および重合溶媒自身、あるいはモノマーや重合溶媒中に極微量混在する酸化され易い不純物がポリイミドフィルム成形時の加熱によって分解あるいは酸化されて着色するのを抑制し、本ポリイミドが元来持つ無色透明性を引き出したものと考察される。

**3a**および**3b**、あるいは**4b**と芳香族ジアミンとから合成したポリマーの性質をそれぞれ、Table 2およびTable 3に示した。メタノールに再沈したポリマーの固有粘度は、**3a**および**3b**からのものは0.03~0.48dL/gと比較的低く、**4b**からのものは0.21~0.33dL/gであるが、ほとんどの場合キャスト後の加熱閉環によって良好なポリイミドフィルムを与えた。ポリイミドの窒素雰囲気下で測定した5%重量減少温度は、**3a**および**3b**からのもので概ね400°C以上、**4b**からのもので420°C以上ある。また、得られたポリイミドフィルムは**2b**からのものと同様、スルホランやNMP、DMAcなどの有機溶媒に可溶であり、かつ完全に無色透明であった。

## 謝辞

本研究の一部は、岩谷直治記念財団の平成5年度岩谷科学技術助成金を使用して行われたものであり、この紙面を借りて同財団に謝意を表す。

Table 1 Polymers from **2b** and Aromatic Diamines<sup>a</sup>

| Diamine | $\eta_{inh}$ (dL/g) <sup>b</sup> | $T_5$ (°C) <sup>c</sup> in N <sub>2</sub> | Film     |
|---------|----------------------------------|---|----------|
| DDE     | 0.80                             | 470                                       | flexible |
| DDM     | 1.16                             | 484                                       | flexible |
| 1,3-BAB | 0.77                             | 445                                       | flexible |
| BAPS    | 0.70                             | 456                                       | flexible |
| BAPP    | 0.70                             | 496                                       | brittle  |

Table 3 Polymers from **4b** and Aromatic Diamines<sup>a</sup>

| Diamine | $\eta_{inh}$ (dL/g) <sup>b</sup> | $T_5$ (°C) <sup>c</sup> in N <sub>2</sub> | $T_{dec}$ (°C) <sup>c</sup> in N <sub>2</sub> | Film     |
|---------|----------------------------------|---|---|----------|
| DDE     | 0.26                             | 467                                       | 489   | flexible |
| DDM     | 0.33                             | 447                                       | 463   | flexible |
| BAPP    | 0.30                             | 422                                       | 434   | flexible |
| BAPS    | 0.25                             | 450                                       | 458   | flexible |
| BAPP    | 0.21                             | 477                                       | 496   | brittle  |

<sup>a</sup>Polymerization: diamine, 2.0mmol; **2b**, 2.0mmol; solvent (NMP), 5mL; r.t.; **2d**; additional **2d** after adding a mixture of triphenylphosphite (0.5mL) and pyridine (0.2mL); imidization: 80°C, 2h; 250°C, 2h. <sup>b</sup>Precipitated poly(amic acid); measured in NMP at 30°C at a concentration of 0.5g/dL. <sup>c</sup>Polyimide film; 5%-weight loss temperature measured by TGA with a heating rate of 10°C/min.

<sup>a-c</sup>The same as Table 1.

参考文献

- 1) M. Matsuoka, L. Han, H. Oka, and T. Kitao *Chem. Express* 3, 491(1988).
- 2) S. Sago, Y. Tomari, and T. Kobayashi *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* 6-166808, 1994.
- 3) J. I. G. Cadogan and R. K. Machie *Chem. Soc. Rev.* 3, 87(1974).
- 4) J. I. G. Cadogan Ed. *Organophosphorus Reagents in Organic Synthesis*; Academic Press: London, 1979.

Table 2 Polymers from 3a, 3b and Aromatic Diamines<sup>a</sup>

| Dianhydride | Diamine | $\eta_{inh}$ (dL/g) <sup>b</sup> | $T_5$ (°C) <sup>c</sup> in N <sub>2</sub> | $T_{dec}$ (°C) <sup>c</sup> in N <sub>2</sub> | Film     |
|-------------|---------|----------------------------------|---|---|----------|
| 3a          | DDE     | 0.48                             | 470                                       | 486   | flexible |
| 3b          | DDE     | 0.06                             | 444                                       | 487   | flexible |
| 3a          | DDM     | 0.18                             | 478                                       | 487   | flexible |
| 3b          | DDM     | 0.05                             | -   | -   | flexible |
| 3a          | DDS     | 0.05                             | 430                                       | 430   | brittle  |
| 3b          | DDS     | 0.09                             | 429                                       | 428   | brittle  |
| 3a          | BAPS    | 0.08                             | 419                                       | 404   | flexible |
| 3b          | BAPS    | 0.03                             | 427                                       | 431   | flexible |
| 3a          | BAPP    | 0.07                             | 392                                       | 402   | flexible |
| 3b          | BAPP    | 0.16                             | 392                                       | 407   | flexible |
| 3a          | 1,3-BAB | -                                | 428                                       | 405   | flexible |
| 3b          | 1,3-BAB | -                                | 403                                       | 423   | flexible |

<sup>a,b</sup>The same as Table 1. <sup>c</sup> $T_{dec}$ , decomposition temperature measured by TGA.

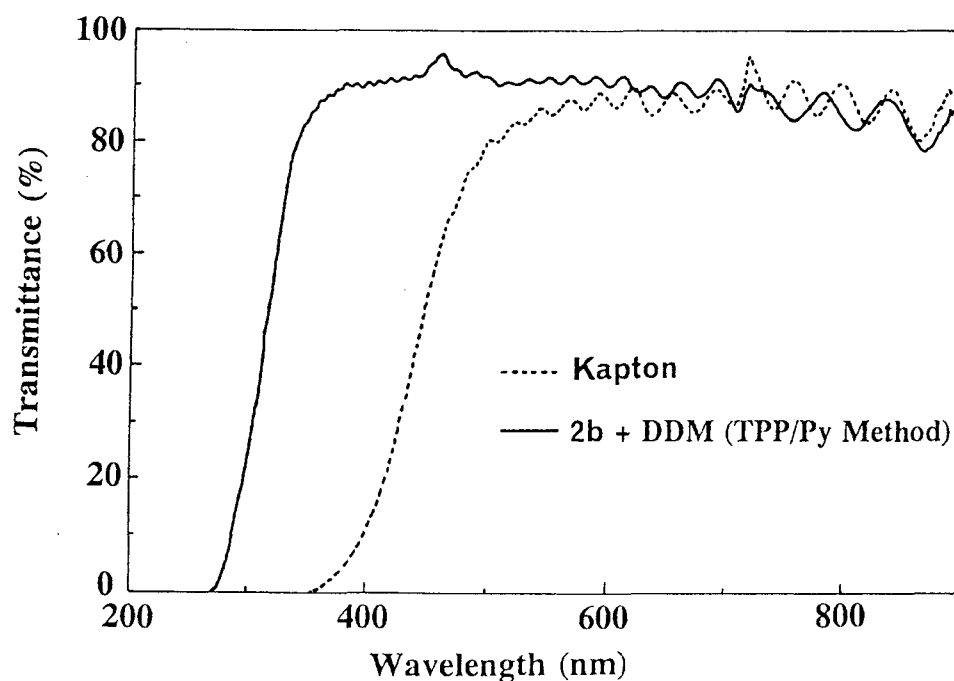


Fig.3 UV-VIS Spectra of Polyimide Films