

# ケト基含有ビススピロノルボルナン構造テトラカルボン酸二無水物を用いた脂環式ポリイミドの合成と性質

東工芸大ナノ研 木村亮介・中尾俊介・中川聡矢・松本利彦

**Abstract:** Bis-spirobornanetetracarboxylic dianhydrides containing keto group (CpODA, ChODA) were synthesized from alkanone bis-spirobornene compounds by Pd-catalyzed methoxycarbonylation, followed by the ester-exchange reaction and then by the thermal dehydration ring-closure. The dianhydrides were polycondensated with diamines in DMAc to give poly(amic acid)s having an inherent viscosity  $\eta_{inh}$  range of 1.0-0.4 dL/g. The viscous solution was cast on a glass plate. The plate was heated in vacuum at 80°C and 250-350°C for 1 h each to be converted to the polyimide film. The films were soluble in common organic solvents such as chloroform and possessed an averaged transmittance of 85-90% in the visible light area. The polyimides had good thermal stability with the 5% weight-loss temperature over 470°C in N<sub>2</sub> and the Tgs' were in the range of 278-359°C. The high Tg may be due to a dipole-dipole interaction between the keto groups of the polymer chains as well as to a development of rigid polyalicyclic units.

## 1. 緒言

近年、オプトエレクトロニクス分野の発展に伴い、ガラスに替わるフレキシブル基板材料としての利用が期待される無色透明な耐熱性高分子の出現が望まれている。

われわれは、これまでに種々の多脂環構造テトラカルボン酸二無水物 (BHDA、DNDA、BSDA など) を合成し、これを用いて着色の原因である電荷移動を抑制した無色透明かつ有機溶媒に可溶で耐熱性に優れる脂環式ポリイミドフィルムを作製してきた。今回はケト基と多脂環構造を併せ持つビススピロノルボルナン構造テトラカルボン酸二無水物 (CpODA、ChODA) と芳香族ジアミンとから脂環式ポリイミドフィルムを作製し、その諸性質を調べたので報告する。

## 2. 実験

### 2.1. 試薬

メタノール、無水塩化銅(II)、酢酸ナトリウム、塩化パラジウム(II)、炭酸水素ナトリウム、ギ酸、*p*-トルエンスルホン酸無水物は和光純薬工業(株)から購入したものをそのまま使用した。シクロペンタノンおよびシクロヘキサノンビススピロノルボルネン (CpONE、ChONE) は共同研究先から入手した。

### 2.2. 測定

ポリアミック酸の固有粘度は THOMAS SCIENTIFIC CO.製 KINEMATIC VISCOMETER TV-5S と SIBATA 製オストワルド粘度計を使用して、濃度 0.5g/dL (DMAc 中)、温度 30°Cで測定した。熱重量分析 (TGA) はセイコー電子工業(株)製 SCC5000 熱重量分析装置を用いて、N<sub>2</sub>気流 200mL/min、昇温速度 10°C/min で測定した。ガラス転移温度(Tg)はセイコー電子工業(株)製 DSC/DDSC 示差走査分析装置、あ

るいは SEIKO 製 TMA/SS100 を用いて、それぞれ昇温速度 10°C/min で測定した。紫外可視 (UV-vis) 透過スペクトルは日本分光(株)製 V-570 UV/Vis/NIR Spectrophotometer を用いて測定した。

### 2.3. モノマー合成

例としてシクロペンタノンビススピロノルボルナンテトラカルボン酸二無水物 CpODA の合成について以下に述べる。ゴム製ガス採取袋と機械攪拌器を装着した四つ口フラスコにシクロペンタノンビススピロノルボルネン (CpONE) を入れ、メタノール、無水塩化銅(II)、酢酸ナトリウム、塩化パラジウム(II)を加えて攪拌し、反応装置を窒素置換した後に一酸化炭素を導入し、室温で 24h 反応させた。反応終了後、エバポレータでメタノールを除去し、クロロホルムを用いて抽出した。抽出溶液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、洗浄液が無色になるまで数回繰り返した。有機層を MgSO<sub>4</sub> で乾燥し、エバポレータを用いて溶媒を除去して白色固体(CpOTME)を得た。ナス型フラスコに CpOTME、*p*-トルエンスルホン酸無水物、ギ酸を入れ、120°Cで 11h 還流した。反応液を半分ほどに濃縮し、ギ酸を加えて再度 11h 加熱還流した。還流・濃縮の操作を計 3 回繰り返した。反応後、ギ酸を留去し、固体をジエチルエーテルで洗浄して茶色の固体 (CpOCA) を得た。ガラスチューブオーブン((GLASS TUBE OVEN GTO-350RD)中で CpOCA を 170°Cで 2h 脱水閉環反応させた後、270°C~310°Cで昇華精製し白色固体 (CpODA) を得た<sup>1)</sup>。シクロヘキサノンビススピロノルボルナンテトラカルボン酸二無水物 ChODA も同様の手法で合成した。

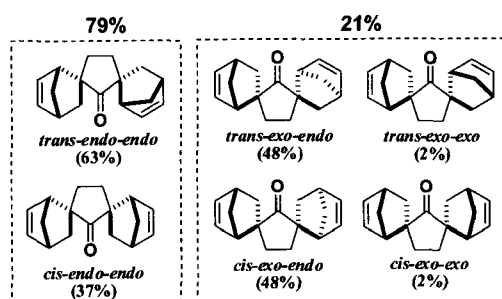
### 2.4. ポリマー合成およびフィルム作製

機械攪拌器を装着した 30ml 三口フラスコに芳香族ジアミンを入れ、最終的な固定分濃度が 20wt-%になる量の *N,N*-ジメチルアセトアミド (DMAc) を加えて固体を完全に溶解させ、テトラカルボン酸二無水物を加えて窒素気流下、氷浴で冷却し 3h 攪拌、その後室温で一晩攪拌した。得られた重合溶液を乾燥したガラス板上にドクターブレードでキャストし、オーブン中減圧下で熱イミド化した。ガラス板を熱水に浸漬してポリイミドフィルムを剥離させた。

## 3. 結果と考察

### 3.1 モノマー合成

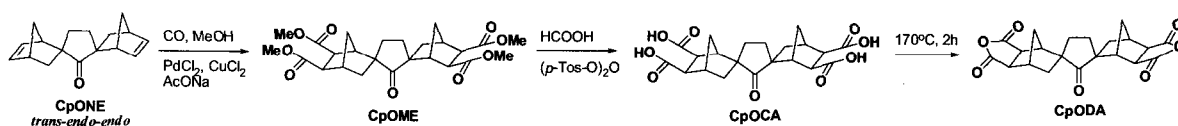
ケト基を含むテトラカルボン酸二無水物の合成経路を、CpODA を例として *Scheme 1* に示した。出発原料のシクロペンタノンビススピロノルボルネン (CpONE) は、シクロペンタノンの Mannich 反応によって得られるβアミノカルボニル化合物 (Mannich 塩基) とシクロペンタジエンの Diels-Alder 反応によって合成される。CpONE には、GPC 分析や NMR 解析結果から Diels-Alder



**Fig 1.** Stereoisomers of cyclopentanone-bis-spirobornene (CpONE).

反応によって合成される。CpONE には、GPC 分析や NMR 解析結果から Diels-Alder

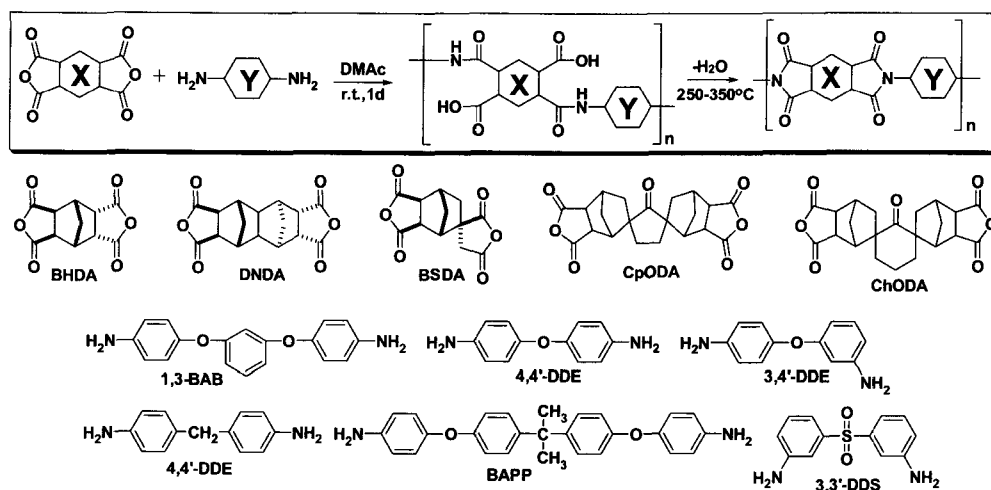
反応の立体化学に従って **Fig 1** に示したようないくつかの立体異性体が存在する。Pd 触媒によるメトキシカルボニル化反応によって導入されたメトキシカルボニル基はノルボルナンメチレンヘッドに対して *exo* 配置に入ることがわかっており<sup>2)</sup>、また、酸触媒によるエステルの加水分解やエステル交換反応では立体配置が保持される<sup>3)</sup>。CpONE を最多成分の *trans-endo-endo* 体とした時、得られたテトラメチルエステル CpOME、テトラカルボン酸 CpOCA、およびテトラカルボン酸二無水物 CpODA の立体構造は **Scheme 1** に示したようになる。合成された CpODA は NMR 測定から原料の CpONE の異性体比に準ずる異性体を含んでいることが推定されたが、ポリイミドの合成には単離せずに混合物のまま使用した。



**Scheme 1.** A representative synthetic route to alicyclic dianhydrides having cyclopentanone bis-spiroornbornane structure.

### 3.2 ポリマー合成および特性評価

ポリイミドの合成経路と使用したモノマーの構造および略記号を **Scheme 2** に示した。



**Scheme 2.** Two-step synthetic method of alicyclic polyimides along with the structures and the abbreviations of monomers.

ポリアミド酸の粘度は 1.0-0.4 dL/g (DMAc 中 0.5g/dL、30°C) であり、これを熱イミド化して得られたポリイミド PI(CpODA+1,3-BAB) フィルムの IR スペクトルにおいて 1780 および 1710 $\text{cm}^{-1}$  付近にイミドカルボニル基に特徴的なピーク、またケト基が 1710 $\text{cm}^{-1}$  ピークのショルダーとして 1695 $\text{cm}^{-1}$  に観測された。また、このポリイミドフィルム<sup>1)</sup>の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルではポリアミド酸由来のアミドプロトン ( $-\text{NH}-\text{CO}-$ ) が消失し、 $^{13}\text{C-NMR}$  スペクトルではイミドカルボニル基およびケト基に帰属されるピークが妥当な強度で検出されたことから、副反応として懸念されたジアミンとケト基との

反応は起こっておらず、イミド化率の高いポリイミドが生成していることがわかった。

ポリイミドフィルムは *N*-メチル-2-ピロリドンや *N,N*-ジメチルアセトアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、*m*-クレゾールに可溶であり、ジアミンに 1,3-BAB を用いたポリイミドはクロロホルムなどの汎用有機溶媒に可溶であった。

**Table 1.** Properties of alicyclic polyimides derived from alkanone bis-spironornbornane tetracarboxylic dianhydrides.

| polyimide          | $\eta$ (dL/g) <sup>a</sup> | T5 (°C) <sup>b</sup> | Td (°C) <sup>c</sup> | Tg (°C) <sup>d</sup> | t (%) <sup>e</sup> | $\lambda_{\text{cut-off}}$ (nm) <sup>f</sup> | film property |
|--------------------|----------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|--------------------|--|---------------|
| PI(CpODA+1,3-BAB)  | 0.71                       | 487                  | 496                  | 290                  | 89                 | 287  | flexible      |
| PI(CpODA+4,4'-DDE) | 1.07                       | 468                  | 488                  | 354 <sup>g,h</sup>   | 85                 | 277  | flexible      |
| PI(CpODA+4,4'-DDM) | 0.67                       | 469                  | 483                  | 307                  | 86                 | 265  | flexible      |
| PI(CpODA+BAPP)     | 0.71                       | 483                  | 496                  | 278 <sup>h</sup>     | 89                 | 285  | flexible      |
| PI(CpODA+3,3'-DDS) | 0.08                       | 463                  | 482                  | ND                   | ND                 | ND   | brittle       |
| PI(ChODA+1,3-BAB)  | 0.58                       | 471                  | 483                  | 292                  | 85                 | 277  | flexible      |
| PI(ChODA+4,4'-DDE) | 0.71                       | 469                  | 483                  | 359 <sup>g,h</sup>   | 88                 | 269  | flexible      |
| PI(ChODA+3,4'-DDE) | 0.44                       | 467                  | 483                  | 330 <sup>g,h</sup>   | 87                 | 265  | flexible      |
| PI(BHDA+1,3-BAB)   | 0.4                        | 492                  | 499                  | 271                  | 86                 | 288  | flexible      |
| PI(DNDA+1,3-BAB)   | ND                         | 487                  | 493                  | 256                  | 90                 | 280  | flexible      |
| PI(BSDA+1,3-BAB)   | ND                         | 490                  | ND                   | 227                  | 86                 | 280  | flexible      |
| PI(BHDA+4,4'-DDE)  | ND                         | 484                  | 495                  | 298                  | ND                 | 290  | ND            |
| PI(DNDA+4,4'-DDE)  | ND                         | 521                  | 543                  | 404                  | ND                 | ND   | ND            |

a) 0.5 g/dL in DMAc, 30°C. b) 5% weight-loss and c) decomposition temperatures in N<sub>2</sub>, 10K/min. d) by DSC, 10K/min. e) averaged transmittance in the visible region (400-780 nm). f) the wavelength at 0.1%-transmittance. g) by TMA with a penetration probe. h) cured at 350°C. ND: not determined.

ポリイミドフィルムの熱的性質、可視光領域(400-780nm)の平均透過率、および透過率が0.1%以下になる cu-off 波長を **Table 1** に示した。また、比較のために、我々が以前合成した脂環式ポリイミドの数値も併記した。今回作製したケト基を有するビススピロノルボルナン構造の脂環式ポリイミドの窒素雰囲気下における5%重量減少温度は470~490°C、Tgは、同じジアミンで比べると、BHDA、DNDA やモノスピロ酸二無水物であるBSDAを用いたものよりも高くなっている。特に、4,4'-DDEとの組み合わせでは、350°C以上であった。高Tgになったのは、剛直な多脂環構造に加えて、ポリマー鎖のケト基間に働く双極子-双極子相互作用によって高温までマイクロブラウン運動が凍結されたためだと考えている。

得られたポリイミドフィルムの可視領域(400~780nm)における平均透過率は85%以上と高い透明性を示し、cu-off 波長はベンゼン環の光吸収( $\pi$ - $\pi^*$ 遷移)がおこる290nm以下にある。

#### 4. 結論

シクロペンタノンおよびシクロヘキサノンビススピロノルボルネンを出発物質として三段階を経て二種類のケト基含有新規多脂環構造テトラカルボン酸二無水物 CpODA、ChODA を合成した。これらの酸二無水物と各種芳香族ジアミンとから作製されたポリイミドフィルムは無色透明で耐熱性が高く、様々な溶媒に溶解した。高い Tg はカルボニル基の双極子効果によるものだと考えている。本研究で作製したポリイミドフィルムは十分に高い耐熱性を持ち、また、無色透明であることからフレキシブルデバイス用耐熱透明基板用の高分子材料として期待される。

#### 参考文献

- 1) R. Kimura and T. Matsumoto, *Kobunshi Ronbunshu*, **68**, 127(2011).
- 2) D.E.James and J.K.Stille, *J.Org.Chem.*, **41**, 1504(1976).
- 3) M. Kusama, T. Matsumoto, and T. Kurosaki, *Macromolecules*, **27**, 1117(1997)