

無色透明で加熱着色の少ないポリイミドモノマーの開発

日本精化株式会社精密化学品研究開発部

○大野 博信、中島 秀幸、深田 尚文、井上 真一

要旨

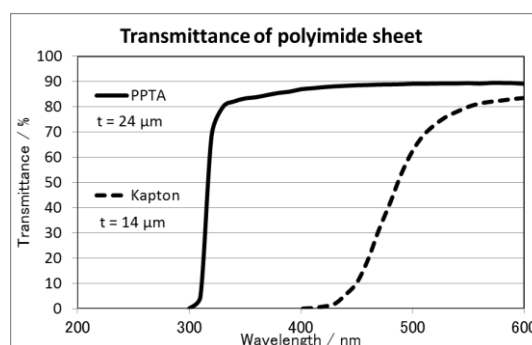
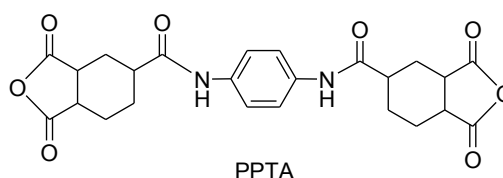
無色透明耐熱フィルムとなるポリイミドモノマーを開発した。特徴はテトラカルボン酸二無水物を無水シクロヘキサントリカルボン酸クロリドから誘導した点にある。4,4'-オキシジアニリンと重合させたポリイミドのフィルムは 400nm 透過率 85%、CTE 34ppm/K、T_g 315°Cを示した。更に、このフィルムは大気中で250°Cに30分間晒した後も400nm透過率81%を維持し、加熱着色の少ないポリイミドフィルムとなった。

1. 緒言

弊社はポリアミドイミドモノマーやエポキシ樹脂硬化剤として用いられる無水トリメリット酸クロリドを工業的に製造・販売している世界でも数少ない有機化学品メーカーである。

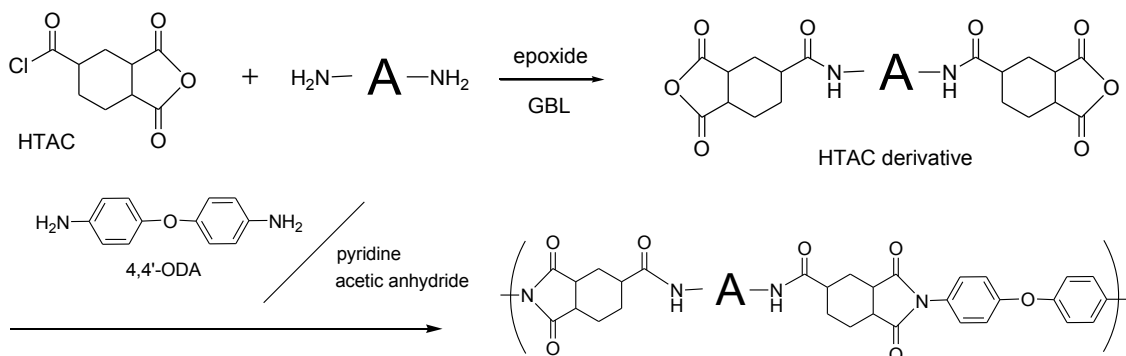
ポリイミド樹脂は高耐熱性、高寸法安定性、高耐薬品性を有するスーパーエンジニアリングプラスチックであるが一般に黄色く着色している。近年、光学用途への適用を標榜した無色透明ポリイミドが各種発表されており、その一部は脂環式構造を化学的特徴として持つ。無水トリメリット酸を水素添加・酸クロリド化して得られる無水シクロヘキサントリカルボン酸クロリドはジアミンやジヒドロキシ化合物と組み合わせることで脂環式構造を有するテトラカルボン酸二無水物へ誘導できる。この酸二無水物とジアミンから成るポリイミドフィルムは無色透明性を有すると期待できるため、実際に合成した。

p-フェニレンジアミンと無水シクロヘキサントリカルボン酸クロリドからテトラカルボン酸二無水物 PPTA を合成し、4,4'-オキシジアニリン (4,4'-ODA) と重合させた。得られたポリイミドフィルムは 400nm 透過率 87% と高い無色透明性を示し、耐熱性も良好であった (CTE 43ppm/K、T_g 285°C)。また、このポリイミドは γ-ブチロラクトン (GBL)、N,N-ジメチルアセトアミド (DMAc)、N-メチルピロリドン等への溶解性を持ち、キャストして溶媒を乾燥するだけでポリイミドフィルムが得られた。しかし、このフィルムは大気中で 250°C に加熱すると 30 分後に 400nm 透過率が 65% に低下し、黄色く着色したフィルムとなった。そこで無水シクロヘキサントリカルボン酸クロリドと組み合わせる化合物構造を見直し、加熱着色の少ないポリイミドフィルムとなるテトラカルボン酸二無水物を合成することを目的とした。



2. 実験

無水シクロヘキサントリカルボン酸クロリド (HTAC) と種々のジアミンを 2:1 で反応させ、各種テトラカルボン酸二無水物 (HTAC derivative) を合成した。



次いで重合方法について示す。十分に乾燥させた攪拌機付き密閉反応容器へ、4, 4'-オキシジアニリン (4, 4'-ODA) を仕込み、モレキュラーシーブス 4A で脱水した N, N-ジメチルアセトアミドを加えて溶解させた。この溶液へ 1.0 当量の HTAC derivative を加えた。この時の全モノマー濃度が 20% 濃度となるよう、先に加えた N, N-ジメチルアセトアミドの量を調節した。重合反応中に粘度が向上し攪拌が困難となった場合は N, N-ジメチルアセトアミドを追加した。室温で 22 時間攪拌し、透明かつ均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。

引き続き、理論脱水量に対し 2 当量の無水酢酸と、理論脱水量の 1 当量にあたるピリジン投入し 50°C で 4 時間攪拌後、室温で 13 時間攪拌して化学イミド化を行った。これをメタノールに滴下し、析出した固体を単離した。再度メタノールで洗浄後、乾燥して目的とするポリイミドを白色粉末として得た。

上記で得られたポリイミド粉末をガンマブチロラクトンに溶解してポリイミドワニスとし、ガラス板上に膜厚が均一となるよう塗布した。このガラス板を大気雰囲気下 80°C で 20 分間乾燥させた。その後、基板から膜を剥がして窒素雰囲気下段階的に昇温させ、最終的に 250°C で 1 時間乾燥させ、無色透明のポリイミドフィルムを得た。

3. 結果と考察

得られた各ポリイミドフィルムの透過率、及び諸物性を Table 1 に示す。

HTAC derivative の A 部構造を選択することで、高い無色透明性を有し、且つ加熱着色の少ないポリイミドフィルムを作成することが出来た。特に 400nm 透過率 85% と高い透明性を有する Derivative1 は、大気中 250°C で 30 分間加熱しても 400nm 透過率 81% であり、高い透明性を維持するとわかった。Derivative1 の加熱前後の透過率曲線、及び TMA 測定結果をそれぞれ図 1、図 2 に示す。

Table 1 Properties of HTAC derivative film (*1)

		Derivative 1	Derivative 2	Derivative 3	PPTA	
透過率 (400nm、%T)	Initial	85	84	85	87	
	Heat	81	80	80	65	Air, 250°C, 30min.
屈折率		1.632	—	—	1.624	589nm
ガラス転移温度 T _g (°C)		315	305	268	285	(*2)
線膨張係数 CTE (ppm/K)		34	43	52	43	(*2)、30-200°C
5%重量減少温度(°C)		436	399	—	433	Air
引張弾性率(GPa)		2.1	—	—	2.2	
引張強度(MPa)		99	—	—	114	
破断伸び(%)		64	—	—	111	
誘電率		2.93	—	—	2.90	1MHz の計算値
吸水率(%)		1.6	—	—	2.7	JIS K7209
還元粘度(dL/g)		0.75	1.38	0.45	0.83	0.5wt%, 30°C

(*1) Film thickness 25 μm、 (*2) TMA、 Rate 5°C/min., Load 5gf

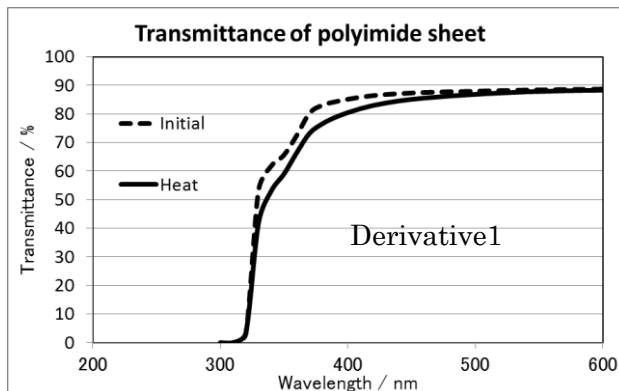


図 1 加熱前後の Derivative1 透過率曲線。

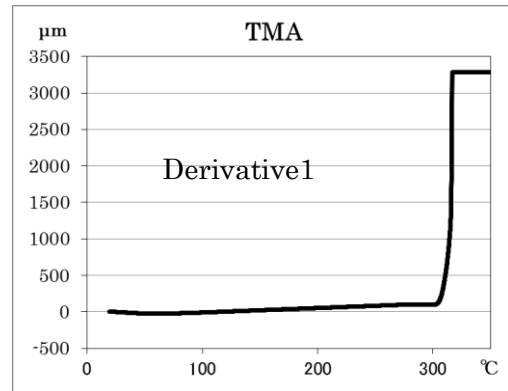


図 2 Derivative1 の TMA 測定結果

Derivative1 は T_g 315°Cと 300°Cを超える高いガラス転移温度を示し、CTE は比較的低い 34ppm/Kであった。また、破断伸びが 64%と非常に高い値を示した。高い破断伸びは PPTA でも見られ、HTAC derivative と 4,4'-ODA の組み合わせが効果を与えていると推測される。

加熱着色を低減できた要因として、A部構造の電子的性質が影響を及ぼしていると推察している。

4. 結論

無水シクロヘキサントリカルボン酸クロリド(HTAC)から誘導されるテトラカルボン酸二無水物は無色透明なポリイミドフィルム用モノマーとして有用であるとわかった。更に、HTAC と組み合わせる化合物を選択することで、加熱着色の少ないポリイミドフィルムとなるモノマーを開発できた。中でも Derivative1 から合成される無色透明ポリイミドフィルムは、大気中で 250°C に 30 分間晒した後も 400nm 透過率 81% であり高い透明性を維持した。また、300°C を超える高い T_g (315°C)、比較的低い CTE (34ppm/K)、高い破断伸び (64%) であった。

HTAC derivative のモノマーサンプルをご評価頂けます。お問い合わせください。

Development of a polyimide monomer for the colorless and inhibition of heat tinting.

Hironobu OONO, Hideyuki NAKAJIMA, Naofumi FUKATA, Shinichi INOUE, (Nippon Fine Chemical Co., Ltd., 1-1, 5-Chome, Umei, Takasago-City, Hyogo, 676-0074, Japan)

Phone: +81-79-448-7061, FAX: +81-79-448-4867, E-mail: h-oono@nipponseika.com