

剛直な脂環式テトラカルボン酸二無水物より得られるポリイミド

東邦大理 佐藤 寛貴, 石井 淳一, 長谷川 匡俊

【要旨】 本研究では、新規脂環式テトラカルボン酸二無水物を合成し、モノマーの脱色の検討を行ない、無色の脂環式テトラカルボン酸二無水物が得られた。これより得られた PI 系について検討した。

【緒言】 現在、液晶ディスプレイ等の各種フラットパネルディスプレイ (FPD、**図1**) にはガラス基板が用いられているが、FPD の薄型化、軽量化が重要な課題となっている。ガラス基板代替材料として、耐熱性や透明性に優れ且つ寸法安定性 (低熱膨張特性) を有する透明プラスチック基板の開発が求められている。ポリエーテルスルホンやポリカーボネート等の現行の透明エンジニアプラスチック

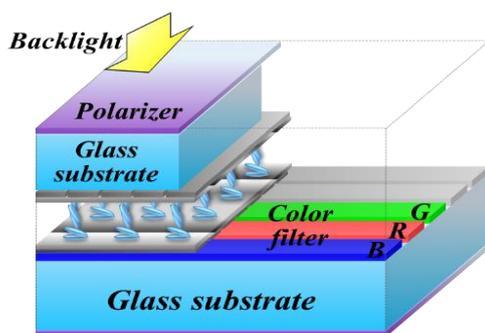


図1 液晶ディスプレイの断面模式図

では、耐熱性や寸法安定性が不十分であり、FPD 製造工程時の熱プロセスに適合しない。上記用途の候補材料として現在透明ポリイミド (PI) が検討されているが、熱寸法安定性の点では検討の余地が残されている。全芳香族 PI は電荷移動 (CT) 相互作用のためフィルムが強く着色しているため適用不可である。PI フィルムを透明化するには CT 相互作用を阻害する脂環構造の導入が有効である。近年様々な透明 PI が検討されているが、脂環構造をジアミン側に用いると重合時に塩形成が起こり、しばしば分子量が十分上がらないといった問題が生じる。本研究では塩形成の心配がない脂環式テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンより得られる系を検討した[1]。しかしながら入手可能な脂環式テトラカルボン酸二無水物 (**図2**) の種類が限られており、物性改質の幅が狭い状況にある。従来の脂環式テトラカルボン酸二無水物である BTA や H-PMDA は重合反応性があまり高くないため分子量が十分に上がらず、しばしば脆弱なフィルムを与える。また、CBDA は PI の透明性、寸法安定性に有利であるが、溶液加工性の点で不十分である。モノマーの重合反応性 (結果として膜靱性)、PI フィルムの耐熱性および低熱膨張性、PI の溶液加工性の三つを同時に満たす脂環式テトラカルボン酸二無水物は知られていない。そこで本研究では、新規な脂環式テトラカルボン酸二無水物 (X、**図3**) の合成を検討した。

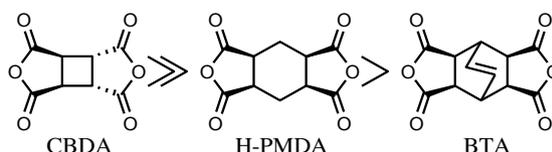


図2 従来の脂環式テトラカルボン酸二無水物の重付加反応性

また、CBDA は PI の透明性、寸法安定性に有利であるが、溶液加工性の点で不十分である。モノマーの重合反応性 (結果として膜靱性)、PI フィルムの耐熱性および低熱膨張性、PI の溶液加工性の三つを同時に満たす脂環式テトラカルボン酸二無水物は知られていない。そこで本研究では、新規な脂環式テトラカルボン酸二無水物 (X、**図3**) の合成を検討した。

【実験】 **図3** に用いたモノマーの一例を示す。本研究では新規脂環式テトラカルボン酸二無水物 (X) を合成・脱色・精製し、FT-IR スペクトル、¹H-NMR スペクトル、元素分析より分子構造を確認した。PI フィルムは以下の3つの工程即ち、PAA 重合・製膜・熱イミド化 (工程: 熱)、PAA 重合・化学イミド化・再溶解・キャスト製膜 (工程: 化学) およびワンポット重合・キャスト製膜 (工程: 還流) により作製した。得られたフィルムについて、線熱膨張係数 (CTE)、ガラス転移温度 (T_g)、光透過率@400 nm (T_{400})、黄色度指数 (YI)、機械的特性等を評価した。

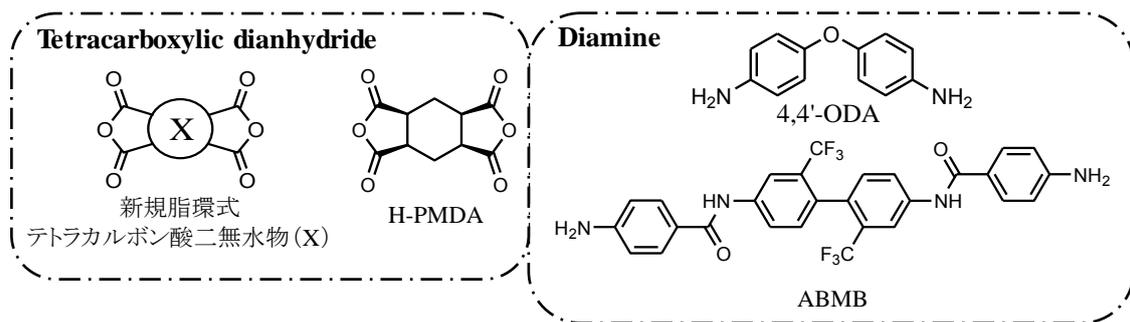


図3 用いたモノマーの分子構造

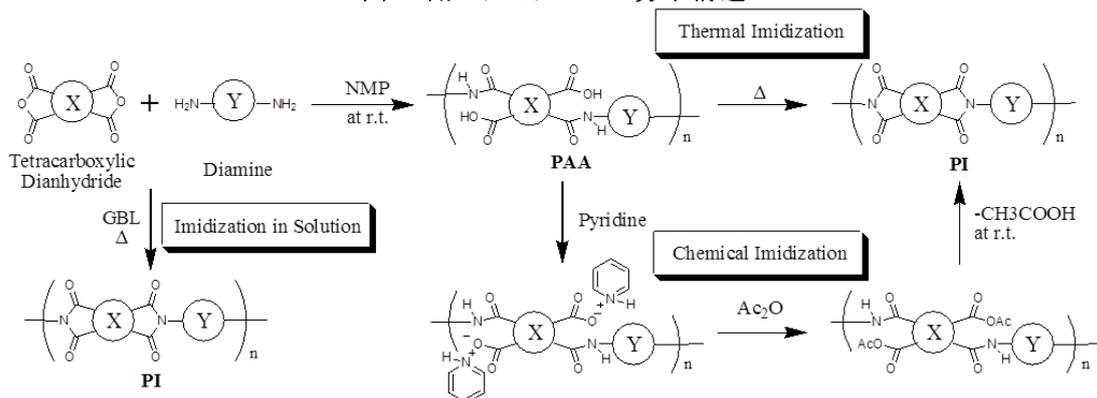


図4 ポリイミドの合成経路

【結果と考察】

① 新規脂環式テトラカルボン酸二無水物(X)の脱色の検討

本研究では新規脂環式テトラカルボン酸二無水物(X)を合成した。得られたモノマーの外観(図5)からわかるように、プロトタイプは強く着色していた。これと4,4'-ODAより得られた半脂環式PIフィルムは、原理的には透明になるはずであったが、実際にはモノマー段階での着色を引きずった結果、PIフィルムも強く着色していた(図5)。そこでモノマーの脱色を検討した。様々な方法を検討した中で、X(プロトタイプ)を昇華した後に再結晶を行うことによりほぼ完全に脱色することができた(図6)。この脱色済みモノマーXと4,4'-ODAより無色透明なPIフィルムが得られた(図6)。



図5 モノマーX(プロトタイプ)の外観とX/4,4'-ODA系(#2)PIフィルム



図6 モノマーX(脱色後)の外観とX/4,4'-ODA系(#3)PIフィルム

② 新規脂環式テトラカルボン酸二無水物(X)より得られるPI系

PI フィルムの物性を表1に示す。H-PMDA/4,4'-ODA 系(#1)を常法にてPAAを重合したところ、PAA還元粘度は0.57 dL/gとあまり高くはならなかった。これはH-PMDAの官能基間距離が近く、また官能基が同じ方向を向いたH-PMDA特有の立体構造に基づくもので、アミノ基による求核攻撃が成長鎖により立体障害を受けたことによるものと考えられる[2]。それに対して新規脂環式テトラカルボン酸二無水物X(プロトタイプ)を用いた系(#2)では、PAA還元粘度が0.88 dL/gと比較的高い値が得られた。これは一種のスペーサー効果により、上記のような立体障害が緩和された結果によるものと考えられる。また、このPIフィルムは比較的高い T_g (304°C)を示したが、系(#1)より約30°C低い値であった。これは恐らくX(プロトタイプ)/4,4'-ODA系(#2)の方が系(#1)よりイミド基含有率が低いためである。また系(#2)のCTEは53.5 ppm/Kと高い値であった。これは屈曲性のジアミン(4,4'-ODA)を用いたためであり、もし剛直なジアミンを使用すれば、低CTEが得られる可能性がある。

X(脱色)/4,4'-ODA系(#3)のPAA還元粘度は1.32 dL/gであり、X(プロトタイプ)を用いた系(#2)の還元粘度(0.88 dL/g)と比べて高い値であった。これはX(脱色)の純度が高いためであると思われる。さらにX(脱色)を用いることで光学特性が劇的に改善され、 T_{400} は76.4%に大幅に増加し、YI値は4.8に大きく低下したが、 T_g とCTEは殆ど変化しなかった。またPIフィルム(#3)は可撓性のある自立膜として得られたが、引張試験では最大伸びが5.5%とそれほど強靱ではなかった。

また、X(脱色)/4,4'-ODA系はゲル化することなく化学イミド化を完結することが可能であった。これはこの系の溶媒溶解性が高いためである。化学イミド化を経て得られたPIフィルム(#4)の物性を表1に示す。化学イミド化したことにより、熱イミド化系(#3)に比べ、YI値がやや低下した。一方、CTEは52~54 ppm/Kと高い値であった。これは屈曲性のジアミン(4,4'-ODA)を用いたためである。そこで、剛直なジアミンであるABMB(図3)を用いてCTEの改善を試みた。この系は溶媒溶解性に優れているため、還流イミド化法によるイミド化が可能であった。得られたPIフィルム(#5)の物性を表1に示す。剛直なジアミンを使用したことにより透明性を維持しながら、CTEが45 ppm/Kとやや低減することができ、さらに T_g が331°Cと明らかに上昇した。またPIフィルム(#5)は屈曲基を含んでいないにもかかわらず、それほど脆弱ではなく、10%程度の最大伸びを有していた。現在、更なる低CTE化の検討を行っている。

Table 1 Properties of PIs.

系	Tetracarboxylic dianhydride	Diamine	イミド化工程	η_{red} (PAA) [dL/g]	T_{400} [%]	YI	CTE [ppm/K]	T_g [°C]	ϵ_b (%) [ave/max]
1	H-PMDA		熱	0.57	83.3	—	51.4	335	36.2/100
2	X(プロトタイプ)	4,4'-ODA	熱	0.88	6.1	51.4	53.5	304	—
3	X(脱色)		熱	1.32	76.4	4.8	52.5	306	4.0/5.5
4	X(脱色)		化学	0.77 ^{a)}	74.7	2.4	53.8	290	—
5		ABMB	還流	0.66 ^{a)}	67.5	10.2	45.0	331	7.1/9.6

^{a)}PI粘度

【参考文献】 [1] M. Hasegawa *et al.*, *Polym. Int.*, **65**, 1063 (2016).

[2] M. Hasegawa *et al.*, *Eur. Polym. J.* **48**, 483 (2012).