

新規な脂環式テトラカルボン酸二無水物より得られる 溶液加工性透明ポリイミド(5)

東邦大理 星野 克尚, 佐藤 寛貴, 石井 淳一, 長谷川 匡俊

【要旨】現在大規模生産されている脂環式テトラカルボン酸二無水物の種類は限られている。そこで新規な脂環式テトラカルボン酸二無水物(OHADA)の合成を検討したところ、得られたOHADAは当初強く着色しており、脱色が必要であった。そこで本研究では、無着色のOHADAを得るための製造方法を検討した。またOHADAと各種ジアミンを重合・製膜し、PIフィルムの物性を評価した。

【緒言】各種フラットパネルディスプレイ(FPD)、例えば液晶ディスプレイ(図1)にはガラス基板が用いられているが、現在、FPDの軽量化や薄型化が重要な課題となっている。その課題を克服し得るガラス代替材料として、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。現在、スーパーエンジニアリングプラスチックの中で透明且つ最も耐熱性の高いものとしてポリエーテルスルホン(PES)が知られているが、プラスチック基板に用いるには耐熱性が不十分であり、FPD製造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、ポリイミド(PI)が検討されている。PIはその優れた機械的及び熱的特性から宇宙航空材料から小型電子機器の基板材料に至るまで幅広く用いられている。最も耐熱性に優れたPIとして全芳香族PIが挙げられる。しかし、全芳香族PIは分子内及び分子間における電荷移動(CT)相互作用の影響で可視光領域に吸収帯を生じ、フィルムが黄色く着色してしまう[1]。透明PIは脂環式テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンを組み合わせることによって得られる[1]。しかしながら、入手できる実用的な脂環式テトラカルボン酸二無水物は限られている。その中で、シクロブタン型脂環式テトラカルボン酸二無水物(CBDA)は高い重合反応性を有するが、これより得られたPIは溶液加工性が大きく低下することが知られている[2]。また、シクロヘキサン型脂環式テトラカルボン酸二無水物(H-PMDA)は重合反応性に乏しく、得られたフィルムが脆弱になるという欠点を有する[2]。そして、これら全ての欠点を克服しうる脂環式テトラカルボン酸二無水物は現在、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(OHADA)の合成を検討した。

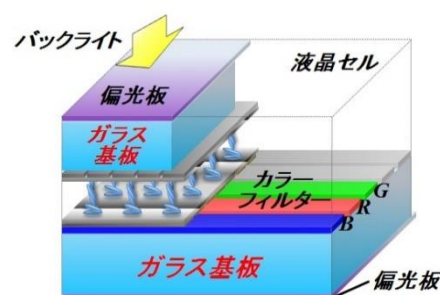


図1 LCDの断面模式図

られているが、プラスチック基板に用いるには耐熱性が不十分であり、FPD製造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、ポリイミド(PI)が検討されている。PIはその優れた機械的及び熱的特性から宇宙航空材料から小型電子機器の基板材料に至るまで幅広く用いられている。最も耐熱性に優れたPIとして全芳香族PIが挙げられる。しかし、全芳香族PIは分子内及び分子間における電荷移動(CT)相互作用の影響で可視光領域に吸収帯を生じ、フィルムが黄色く着色してしまう[1]。透明PIは脂環式テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンを組み合わせることによって得られる[1]。しかしながら、入手できる実用的な脂環式テトラカルボン酸二無水物は限られている。その中で、シクロブタン型脂環式テトラカルボン酸二無水物(CBDA)は高い重合反応性を有するが、これより得られたPIは溶液加工性が大きく低下することが知られている[2]。また、シクロヘキサン型脂環式テトラカルボン酸二無水物(H-PMDA)は重合反応性に乏しく、得られたフィルムが脆弱になるという欠点を有する[2]。そして、これら全ての欠点を克服しうる脂環式テトラカルボン酸二無水物は現在、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(OHADA)の合成を検討した。

【実験】図2の経路でOHADA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。図3にPIの合成経路を示す。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(熱)、PAA重合・化学イミド化・再溶解・キャスト製膜(化学)およびワンポット重合・キャスト製膜(還流)により作製した。得られたPI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(YI)および機械的特性等を評価した。

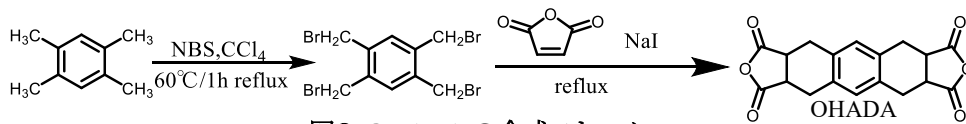


図2 OHADA の合成スキーム

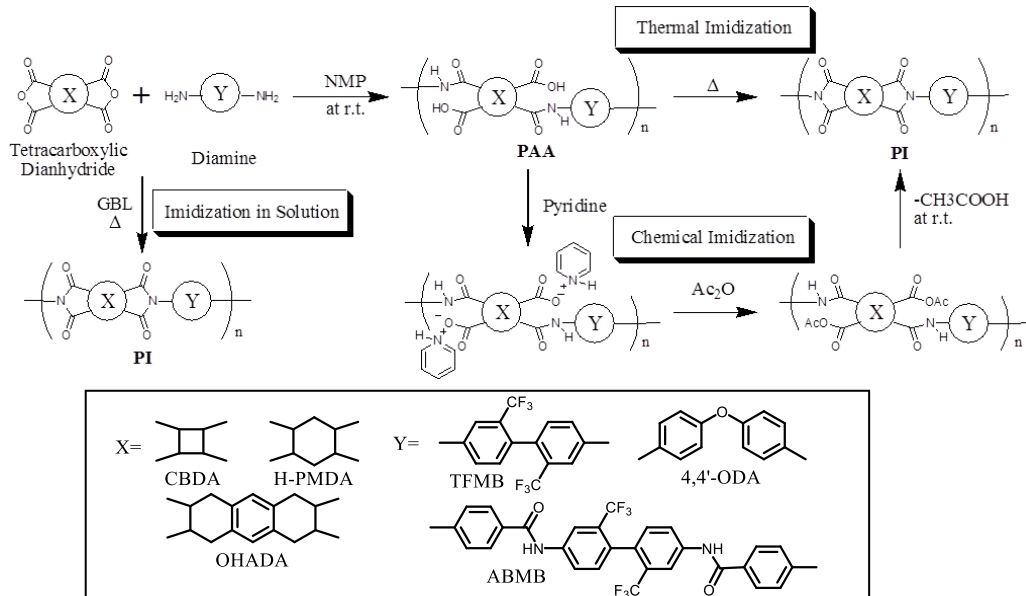


図3 PI の合成経路及び本研究で用いたモノマーの分子構造

【結果と考察】当初合成した OHADA は、スペクトル上では純粋なものであったが、強く着色しており(図4(a))、これを用いて得られた PI フィルムも強く着色するという問題があった。着色した OHADA を昇華し、続いて再結晶を行うことで、着色の殆どない OHADA が得られることがわかったが、この方法では工程が煩雑であった。そこで本研究では合成条件を見直すことで着色の弱い生成物(図4(b))が得られた。更にこれを γ -ブチロラクトン (GBL) より再結晶することで完全に無色の OHADA (図4(c))を得ることができた。図5に白色の OHADA の

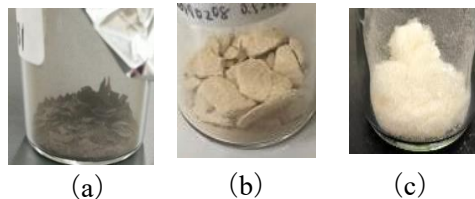


図4 新規脂環式テトラカルボン酸二無水物 OHADA (a) DMF 中で合成 (b) GBL 中で合成 (c) (b) を再結晶

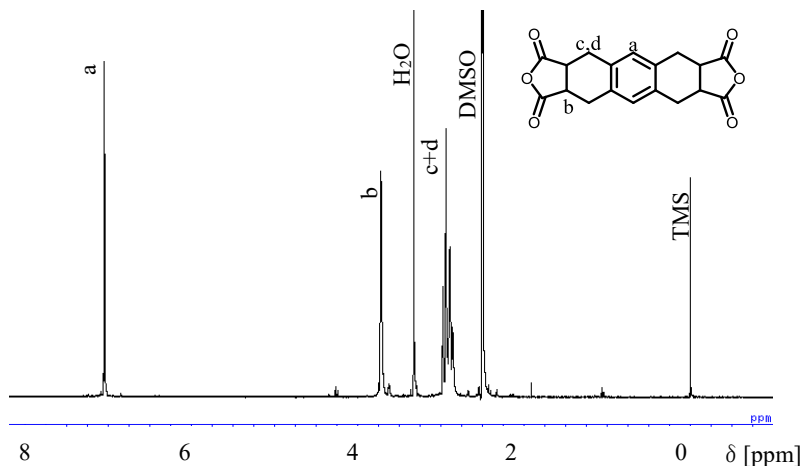


図5 OHADA (白色) の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル(DMSO- d_6)

の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す。酸無水物基が結合した炭素上のプロトンである b のプロトンシグナルはシングレット(st, $J = 2.4 \text{ Hz}$)として観測された。参考のため、図6に OHADA 類似化合物である H-PMDA と H'-PMDA の立体構造及び $^1\text{H-NMR}$ を示す。酸無水物基が結合した炭素

上のプロトンが等価である H-PMDA (図6左) では単一のプロトンシグナルが観測されるのに対し、等価ではないプロトンを有する H^β-PMDA (図6右) ではピークが二本に分かれて観測される。このことより、もし、得られた OHADA が立体異性体の混合物であった場合は、酸無水物基が結合した炭素上のプロトンは複数のシグナルを与えるはずである。しかしながら実際には単一のピークが観測された (図5) ことから、得られた OHADA の立体構造は単一であることが示唆される。現在、X 線構造解析により立体構造を決定するために、モデル化合物の単結晶化を検討中である。

表1に PI フィルムの物性を示す。OHADA を用いた系は H-PMDA を用いた系 (#1) よりも高い還元粘度を有していた。黒色の OHADA (#2) を用いると、強く着色したフィルムが得られたのに対し、白色の OHADA を用いたところ、透明性に優れた PI フィルムが得られた。また、白色の OHADA を用いた系 (#3) では黒色の OHADA を用いた場合 (#2) に比べて、還元粘度が上昇した。これは前者の純度が高いためである。この系を化学イミド化したところ、均一状態のままイミド化を完結することが可能であった。これはこの系の溶解性の高さを反映したものである。化学イミド化を経て製膜された PI フィルム (#4) は、熱イミド化によって得られた PI フィルム (#3) よりも高い透明性を示した。しかしながら、これらの PI フィルムは高い CTE (> 50 ppm/K) を示した。これはジアミン成分として屈曲性の 4,4'-ODA を使用したためである。

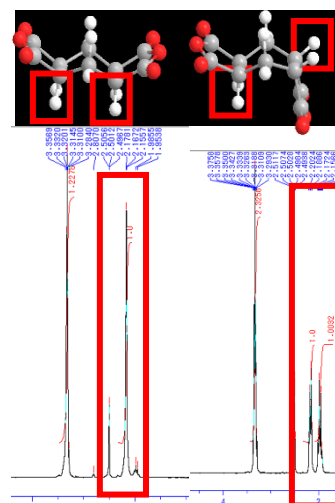


図6 H-PMDA (左) と H^β-PMDA (右) の ¹H-NMR スペクトル (400 MHz, DMSO-d₆)

4,4'-ODA の代わりに直線性の高い構造を有するジアミン TFMB を用いて PAA 重合を検討したが、重合が進行しなかった。そこで、ワンポット法を検討したところ重合は問題なく進行し、これをキャスト製膜した PI フィルムは無色透明であった (図7)。この系より得られたフィルムは溶液加工性や耐熱性に優れていたが、CTE の低減は見られなかった (#5)。更に剛直な構造を有する ABMB (#6) を用いたところ CTE がやや低減したが、更なる低減検討の余地があった。そこで #6 の PI の製膜温度条件を変更したところ、CTE をやや低減させることができた (#6')。



図7 OHADA/TFMB (#4) の PI フィルム

表1 PI フィルムの物性

系	テトラカルボン酸二無水物	ジアミン	イミド化工程	η_{red} [dL/g]	T_{400} [%]	YI	CTE [ppm/K]	T_g [°C]	ϵ_b (%) [ave/max]
1	H-PMDA	4,4'-ODA	熱	0.57	83.3	—	51.4	335	36.2/100
2	OHADA (黒色)	4,4'-ODA	熱	0.88 ^{a)}	6.1	51.4	53.5	304	—
3		4,4'-ODA	熱	1.32 ^{a)}	76.4	4.8	52.5	306	2.8/4.1
4		4,4'-ODA	化学	0.77 ^{b)}	74.7	2.4	53.8	290	—
5	OHADA (白色)	TFMB	還流	0.51 ^{b)}	82.4	2.7	59.9	297	3.1/4.7
6		ABMB	還流	0.59 ^{b)}	76.3	4.6	48.7	355	6.1/9.4
6'					79.4	4.2	41.5	354	4.7/6.7

^{a)}PAA 粘度, ^{b)}PI 粘度

【まとめ】OHADA の合成条件を見直すことで昇華精製よりも簡便に白色の OHADA を合成することができ(図4(c))、この方法により得られた OHADA を用いた PI フィルムは 80%近い T_{400} 値を示すなど、H-PMDA を用いた系と同等の高い透明性を有していた(表1)。図 8 は OHADA、H-PMDA および CBDA と TFMB より得られる PI フィルムの耐熱性(T_g 、 T_d^5)を比較したものである。OHADA は 300°C近い高い T_g を有していた。しかしながら、従来の脂環式テトラカルボン酸二無水物である H-PMDA や CBDA を用いた系と比較すると低い T_g であった。これは OHADA を用いた系では、ポリマー中のイミド基濃度が低下することが一因であると考えられる(OHADA 系:24 wt%、CBDA 系:30 wt%)。一方、OHADA 系の 5%重量減少温度(T_d^5)は、全脂環の CBDA 系や H-PMDA 系よりも高く、芳香環含有の効果が見られた。また、OHADA から得られた PI(OHADA/TFMB, OHADA/ABMB)はいずれも非アミド系溶媒である GBL に室温で溶解するなど、良好な溶解性を示したことから OHADA を用いた PI は CBDA を用いた PI よりも高い溶液加工性を有している事が分かった。そして、H-PMDA を用いた系では、 η_{red} が 0.57[dL/g](表1、#1)なのに対し、OHADA を用いた系では $\eta_{red} = 1.32$ [dL/g](表1、#3)であることから、OHADA は H-PMDA よりも高い重合反応性を有していると考えられる。以上より、新規脂環式テトラカルボン酸二無水物 OHADA は従来の脂環式テトラカルボン酸二無水物の有する欠点を補うモノマーであると考えられる。

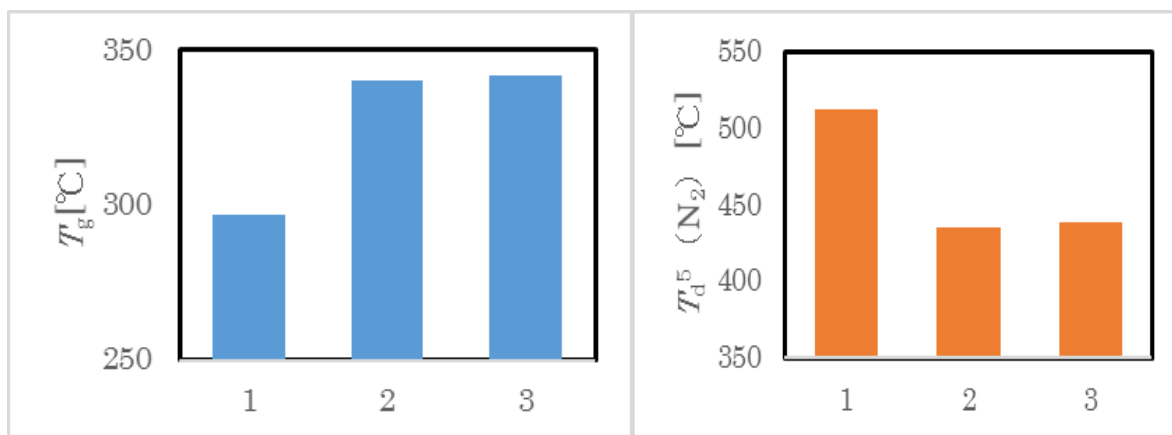


図 8 PI フィルムの熱的特性の比較

(1: OHADA/TFMB 系 2: H-PMDA/TFMB 系 3: CBDA/TFMB 系)

【参考文献】

- [1] M. Hasegawa, K. Horie, *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 26, 259-335
- [2] M. Hasegawa, *Polymers (MDPI)*, **2017**, 9, 520