

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(6)

東邦大理 ○荒尾 康尚, 星野 克尚, 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、OHADAの脱色方法について検討した。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。さらに、新規脂環式テトラカルボン酸二無水物の合成および重合も行った。

【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。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するが、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透明PIが得られる[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)の重合反応性はCBDAと比べると低く、得られたフィルムが脆弱になるという傾向がある。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(T)、PAA重合・化学イミド化・PI粉末単離・再溶解・キャスト製膜(C)およびワンポット重合・PI粉末単離・再溶解・キャスト製膜(R)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。

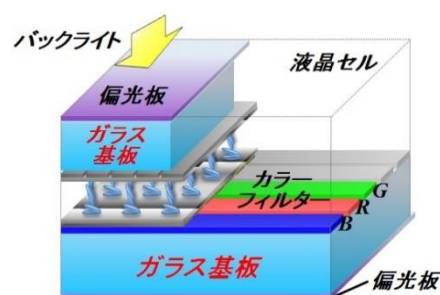


図1 LCDの断面模式図

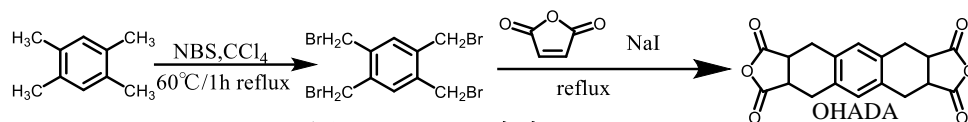


図2 OHADAの合成スキーム

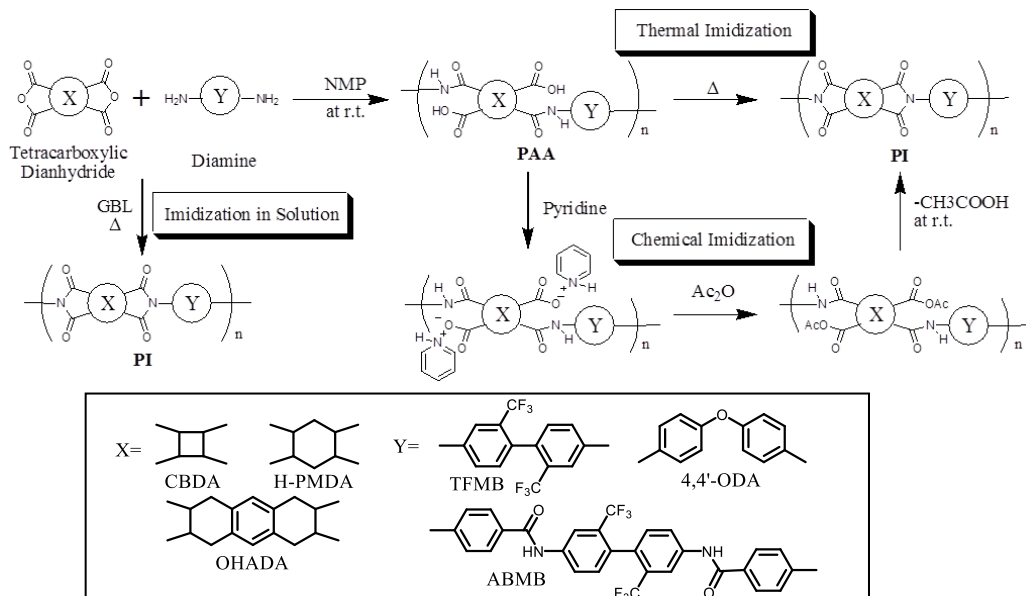


図3 PIの合成経路及び本研究で用いたモノマーの分子構造

【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。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 ¹H-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 Hz) として観測された。得られた OHADA が立体異性体の混合物であった場合は、b 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。

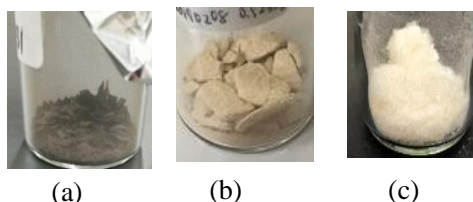


図4 OHADA 粉末の外観

(a) DMF 中で合成 (b) GBL 中で合成 (c) (b)を再結晶

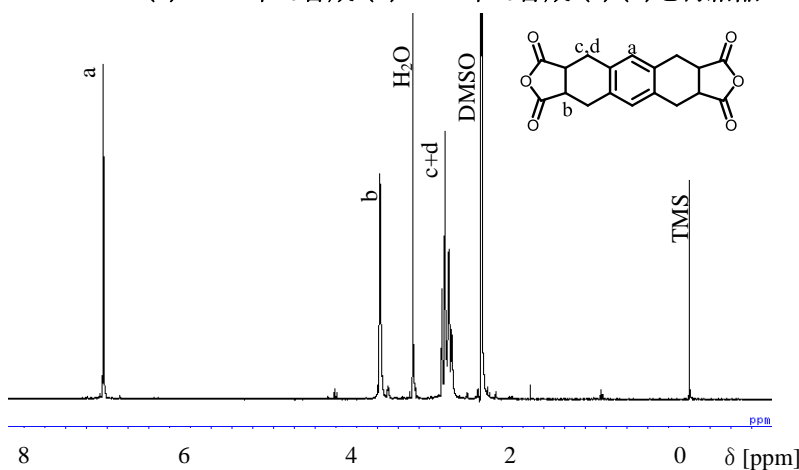


図5 OHADA (白色)の¹H-NMRスペクトル(DMSO-*d*₆)

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)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ている。化学イミド化を経て製膜された PI フィルム(#3)は、熱イミド化によって得られた PI フィルム(#2)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構造の 4,4'-ODA を使用したためである。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、均一な溶液にならず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6)。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(#4)。更に剛直な構造を有する ABMB(#5)を用いたところ CTE がやや低減したが、更なる低減検討の必要があった。ABMB を用いたにもかかわらず、低 CTE 化しなかった結果は、後述のように OHADA の立体構造が、折れ曲がっていることによる可能性がある。



図6 OHADA/TFMB(#4)の PI フィルムの外観

また、ジアミンとして TFMB を使用し、CBDA と OHADA の共重合系を検討した。表2にその膜物性を示す。高い重合反応性を示す CBDA を使用することにより、還元粘度の上昇がみられ高分子量体を得ることができた。しかし、期待したほどは、低 CTE 化ができなかった。

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	T	0.57	83.3	-	51.4	335	36.2/100
2		4,4'-ODA	T	1.32 ^{a)}	76.4	4.8	52.5	306	2.8/4.1
3	OHADA (白色)	4,4'-ODA	C	0.77 ^{b)}	74.7	2.4	53.8	290	-
4		TFMB	R	0.51 ^{b)}	82.4	2.7	59.9	297	3.1/4.7
5		ABMB	R	0.59 ^{b)}	76.3	4.6	48.7	355	4.1/9.4

^{a)}PAA 粘度, ^{b)}PI 粘度

表2 溶液還流イミド化法を用いた TFMB との共重合の膜物性

共重合比	η_{red} PI [dL/g]	T_{400} [%]	YI	CTE [ppm/K]	T_g [°C]	ϵ_b (%) [Av/Max]	Haze
OHADA (100)	0.51	82.4	2.7	59.9	304	3.1/4.7	2.77
OHADA (75) CBDA (25)	0.89	69.3	10.5	58.8	324	3.6/4.8	4.43
OHADA (50) CBDA (50)	0.98	70.5	7.1	56.9	333	3.4/4.9	3.21

OHADA(75)CBDA(25)の系は、低 CTE 化に期待されたが、重合時ゲル化が生じてしまった。CBDA/TFMB 系 PI の場合は、溶液還流イミド化(R)を用いると、右図のようにゲル化が生じてしまった。



図7 CBDA/TFMB 系ゲル化

OHADA の立体構造を決定するためにモデル化合物の合成を行ったが、単結晶を得ることができず立体構造を決定することができなかった。当初、**図8(a)**のような直線的な構造を期待したが、**表1(#5)**の結果で低 CTE 化しなかったことから、**図8(b)**のような折れ曲がった構造である可能性が高い。

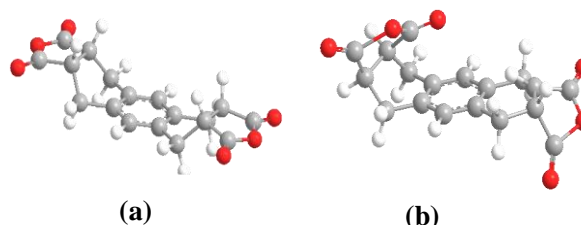


図8 推定される OHADA の立体構造

そこで、新たな脂環式テトラカルボン酸二無水物の合成および重合を行った(**図9**)。

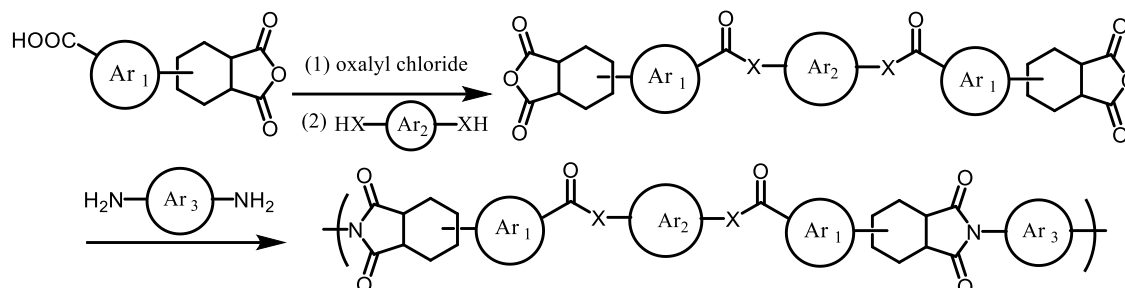


図9 テトラカルボン酸二無水物合成および PI 重合経路

得られたテトラカルボン酸二無水物は**図10(a)**のように強く着色している。これを活性炭により脱色を試みた。すると、**図10(b)**まで脱色に成功した。今回は、**図10(b)**の粉末を使用し PI 粉末を得て膜物性を評価した(**表3**)。脱色を継続し、白色粉末得られれば、**表3**の透明性の値も改善されることが期待される。

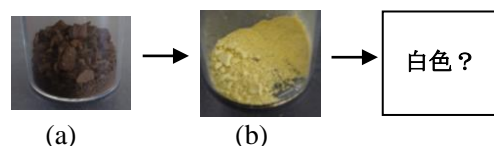


図10 テトラカルボン酸二無水物の脱色

表3 新規脂環式テトラカルボン酸二無水物を使用した PI フィルムの物性

系	ジアミン	イミド化工程	η_{red} [dL/g]	T_{400} [%]	CTE [ppm/K]	T_g [°C]	ϵ_b (%) [ave/max]
6	ABMB	R	0.45	23.4	18.9	296	5.1/8.1
7	TFMB	R	0.21		乾燥時ひび割れ		

表3の透明性が低い理由として、着色したモノマーを使用したことが原因であると考えられる。白色になるまで脱色したものを使用すれば透明性の向上が期待できる。CTEは目標である 20 ppm/K 以下を到達することができた。

【結論】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**)。また、OHADA から得られた PI はいずれも非アミド系溶媒である GBL に室温で溶解する良好な溶解性を示した。新規脂環式テトラカルボン酸二無水物は、低熱膨張係数の目標特性である、20 ppm/K 以下を到達することができた。

【参考文献】

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