

トリメリット酸無水物から誘導されるポリエステルイミド[VII]

—フルオレニル基含有可溶性ポリイミド—

東邦大理 富永梓己、長谷川匡俊

【要旨】無水トリメリット酸クロリドとフルオレニル基含有ジフェノールより2種類のフルオレニル基含有酸二無水物を合成した。この酸二無水物と各種ジアミンよりフルオレニル基含有ポリイミド前駆体を重合し、固有粘度 0.52~1.67dL/g の高重合体を得られた。熱イミド化により得られたポリエステルイミドフィルムは、277°C~325°Cと高いT_gを保持しながら、NMPに10wt%以上で溶解性を示した。脂環式ジアミンを用いた場合、高T_g・高透明性・高溶解性を示すポリエステルイミドが得られた。

【緒言】ポリイミド(PI)は高分子材料として、非常に高い耐熱性を持ち、宇宙航空分野や電子材料用途に幅広く利用されている。しかしながらPIの多くは不溶・不融であるため成型加工性が悪く、通常は前駆体であるポリアミド酸(PAA)の段階でフィルム状に成形加工がなされる。これまで検討されてきた可溶性および熱可塑性PIは、PI主鎖が折れ曲がった構造を持つものや側鎖としてフッ素基を持つものが多く、耐熱性において不利である。本研究では耐熱性を保持しながら可溶性や誘電率の低下が期待されるフルオレン骨格を導入したポリエステルイミド(PEsI)の検討を行った。

【実験】

1. フルオレニル基含有酸二無水物の合成

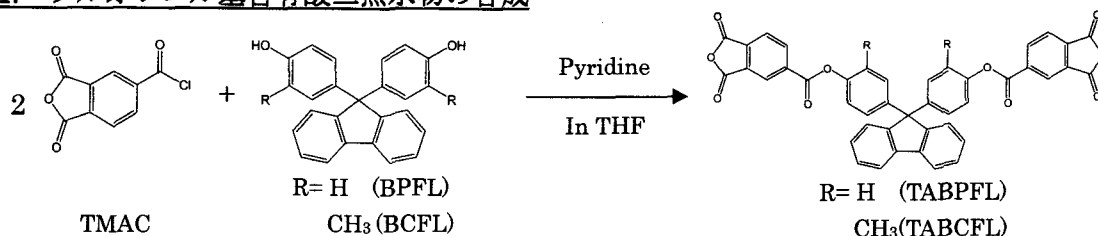


Fig.1 フルオレニル基含有酸二無水物の合成スキーム

a. TABPFLの合成

無水トリメリット酸クロリドと9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンを、THF中0°Cでピリジン脱酸剤として反応させた。ピリジン塩酸塩の白色沈殿を濾別後、溶液をエバポレーションして黄色生成物を得た。生成物を無水酢酸で再結晶して精製を行い淡黄色の生成物を得た。この生成物の分子構造はFT-IR(KBr)および¹H-NMR(CDCl₃)より確認された。生成物の融点は290°Cだった。FT-IR吸収ピーク:1740cm⁻¹(エステルC=O)、1865cm⁻¹,および1782cm⁻¹(酸無水物C=O)。

b. TABCFLの合成

TABPFLの合成と同様に9,9-ビス(3-メチル4-ヒドロキシフェニル)フルオレンと無水トリメリット酸クロリドをTHF中0°Cでピリジン脱酸剤として反応させた。ピリジン塩酸塩を濾別して除き、黄色溶液をエバポレーションして黄色生成物を得た。生成物を水洗して洗浄を行い、無水酢酸で脱水閉環し、淡黄色の生成物を得た。この生成物の分子構造はFT-IR(KBr)および¹H-NMR(DMSO-d₆)より確認された。この生成物は結晶性が低いためか明瞭な融点を示さなかった。FT-IR吸収ピーク2923cm⁻¹(メチル基C-H)、1740cm⁻¹(エステルC=O)、1865cm⁻¹および1782cm⁻¹(酸無水物C=O)。

2. PEsAAの重合とPEsIフィルム物性

合成したフルオレニル基含有酸二無水物とFig.2に示す各種ジアミンをDMAcまたはNMP中で反応させ各種PEsAA溶液を得た。PEsAAを製膜後、300~350℃で熱イミド化を行い、PEsIフィルムを得た。得られたPEsIフィルムについて、溶解性、透明性、ガラス転移温度(T_g)、熱重量減少温度(T_d^5)、線熱膨張係数(CTE)、吸水率、機械特性および誘電率(ϵ_{cal} , ϵ)の測定を行った。またFig.3に示す類似の骨格を持つエーテル結合型フルオレニル基含有酸二無水物(BPF-PA)を用いてPIフィルムを作製し、その物性を比較した。

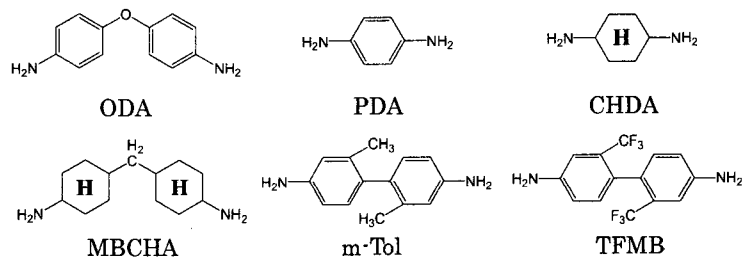


Fig.2 使用したジアミン

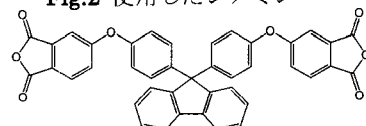


Fig.3 エーテル結合型フルオレニル基含有酸二無水物(BPF-PA)

【結果・考察】

PEsAAの重合とPEsIフィルム物性

a. TABPFLを用いた PEsI

Table 1 TABPFLを用いた PEsI フィルム物性 1

Diamine	η_{inh}^a (dL/g)	PEsI film quality ^b	T% (400nm)	Cut off ^c (nm)	T_g^d (°C)	CTE (ppm/K)	T_d^{5e} (°C)	
							N ₂	Air
ODA	0.753	Flexible	4.0(28) ^f	388	299	62.5	452	425
PDA	0.791	Flexible	10.3(28)	383	324	58.3	461	453
CHDA	0.738	Slightly brittle	69.0(18)	350	325	62.1	433	410
MBCHA	0.630	Flexible	65.3(26)	353	290	62.4	423	394
m-Tol	1.672	Flexible	13.1(32)	379	312	61.7	435	443
TFMB	0.740	Flexible	64.4(13)	357	309	67.6	463	457
比較例 BPF-PA 系								
ODA	0.852	Flexible	44.7(21)	368	286	54.7	528	518
PDA	0.637	Flexible	50.8(14)	368	303	54.3	541	533
MBCHA	0.670	Flexible	73.9(25)	357	259	55.9	473	459

a) PAAを濃度0.5g/dL、30℃で測定

c) 透過率0.5%での波長

b) イミド化条件;基板上300~350℃/2h,

d) DMAにより、昇温速度5℃/min,周波数0.1MHzで測定

e) Tg-DTAにより、昇温速度10℃/minで測定

f) 括弧内膜厚(μm)

TABPFLと種々のジアミンとの重合より、固有粘度(η_{inh})0.63~1.67dL/gの十分高重合度のPEsAAが得られ、用いたTABPFLは重合を行うのに十分に高い純度と反応性を持っていることがわかった。このPEsAAを熱イミド化してその諸物性を測定した。Table 1にPIフィルムの透明性および熱物性を示す。フルオレニル基含有酸二無水物は9位の炭素のところで屈曲しているため、PEsIの T_g の低下が懸念されたが、嵩高いフルオレニル基が、内部回転の抑制に寄与し、290~325℃の高い T_g を示した。脂環式ジアミンを用いたPEsIフィルムは高い透明性を有していた。これは全芳香族PIの着色原因である電荷移動相互作用が、脂環構造導入により断ち切られたためと考えられる。線熱膨張係数は屈曲した構造であるため60ppm/K程度と、高い値であった。熱分解温度を

見ると、エステル基の熱安定性の問題なのか、全芳香族PIと比較すると若干低い値となった。エーテル結合型フルオレニル基含有PIと比較すると、反応性・膜物性ともに差が見られないが、エーテル結合型PIの方がより透明性が優れている。これは酸二無水物が電子吸引性基であるC=O(エステル基)を持たないためと思われる。TgはPEsIの方がより高かった。これはエーテル結合よりエステル結合の方が内部回転がより束縛されているためであると考えられる。

Table 2 TABPFLを用いた PEsI フィルム物性 2

Diamine	Elongation at Break (%)	Tensile modulus (GPa)	Tensile Strength (GPa)	Water absorption ^a (%)	Electric Properties		
					ϵ_{cal}^b	ϵ^c	$\tan \delta^c$
ODA	12.1	2.6	0.105	0.711	3.079	3.005	0.014
PDA	10.4	2.9	0.114	1.770	3.103	3.047	0.014
CHDA	—	—	—	—	2.976	—	—
MBCHA	13.5	2.2	0.094	0.604	2.924	2.899	0.011
m-Tol	6.7	3.6	0.100	0.805	3.069	3.071	0.017
TFMB	9.0	2.8	0.106	0.681	2.936	3.021	0.016
比較例 BPF-PA 系							
ODA	—	—	—	—	3.131	—	—
PDA	—	—	—	—	3.149	—	—
MBCHA	—	—	—	—	2.944	—	—

a) 水中 23℃で 24 時間浸漬前後 重量変化(JIS K 7209) b) 屈折率より算出 $n_{ave}=(2n_{in}+n_{out})\div 3$ c) LCRメーターより実測
 $k_{cal}=1.1\times n_{ave}^2$ (at 1MHz 室温・乾燥したフィルム)

また **Table 2** に見られるように、PEsI 膜の破断伸びは最大でも 13%であり、あまり高くはないが、180° 折曲試験では TABPFL/CHDA 系を除くすべての PEsI フィルムで膜の破断は見られなかった。通常の PI では 2~3%程度である吸水率が概ね 1%を下回る低い値が得られた。これはフルオレニル基の疎水性やポリマーの繰り返し単位の分子量が大きくイミド基濃度が低下したことによる。誘電率は嵩高いフルオレニル基の存在を反映して PI と比較して若干低い $\epsilon=3.0$ 前後の値となった。誘電率はエーテル結合型よりも PEsI の方が低い値であった。

Table 3 の溶解性試験より概ね NMP などに室温でよく溶解して、特に TABPFL/ODA 及び TABPFL/TFMB では NMP に 10wt%以上の濃度で溶解することができ、一ヶ月以上室温で保存していてもゲル化等を起こさず高い保存安定性を示した。この高い溶解性も嵩高いフルオレニル基の存在により分子間相互作用が低下したためと考えられる。一方 BPF-PA は NMP に対して部分的に溶解性を示すのみであった。

Table 3 TABPFL系 PEsI の溶解性試験

diamine	DMAc	NMP	THF	m-cresol
ODA	++	++	—	+
PDA	+	+	—	+
CHDA	±	+	—	+
MBCHA	±	+	—	+
m-Tol	±	+	—	+
TFMB	++	++	++	+
比較例 BPF-PA 系				
ODA	+	±	—	+
PDA	±	+	—	+
MBCHA	—	—	—	±

++;室温で速やかに溶解、+;加熱後溶解して、室温に冷却後均一、±;加熱溶解後、室温で沈殿またはゲル化、—;不溶または膨潤

b. TABCFI を用いた PE_sI

Table 4 TABCFI 系 PE_sI フィルム物性 1

Diamine	η_{inh} (dL/g)	PE _s I film quality	T% (400nm)	Cut off (nm)	T _g (°C)	CTE (ppm/K)	T _d ⁵ (°C)	
							N ₂	Air
ODA	0.735	Flexible	9.57(19)	379	285	63.6	427	435
PDA	0.833	Flexible	10.9(20)	377	312	64.5	430	437
CHDA	0.751	Slightly brittle	66.1(23)	356	310	67.4	425	393
MBCHA	0.597	Flexible	68.1(19)	347	277	67.2	417	380
m-Tol	0.801	Flexible	23.9(19)	371	309	66.6	423	437
TFMB	0.522	Flexible	48(18)	364	293	64.3	414	430

TABCFI と種々のジアミンとの重合より固有粘度 (η_{inh}) 0.52~0.83dL/g の十分高重合度の PE_sAA が得られ、用いた TABCFI が重合を行うのに十分高い純度と反応性を持っていることがわかった。この PE_sAA を熱イミド化してその諸物性を測定した (Table 4)。T_g は TABPFI を用いた場合と比較して若干低い 277°C~312°C であった。透明性もほぼ TABPFI と同等の値を示した。熱分解温度に関してはメチル基の存在により、若干低い値となった。一方 CHDA を用いた PE_sI は TABPFI 系と比較して若干強いフィルムを与えた。

Table 5 TABCFI 系 PE_sI フィルム物性 2

Diamine	Elongation at Break (%)	Tensile modulus (GPa)	Tensile Strength (GPa)	Water absorption (%)	Electric Properties		
					ϵ_{cal}	ϵ	$\tan \delta$
ODA	12.8	2.6	0.116	0.834	3.052	3.103	0.0084
PDA	8.8	3.4	0.126	1.148	3.064	3.071	0.0081
CHDA	7.3	3.1	0.105	1.498	2.952	—	—
MBCHA	10.4	2.6	0.109	0.851	2.901	2.880	0.0113
m-Tol	11.7	3.7	0.139	0.9934	3.036	2.973	0.0065
TFMB	11.1	3.2	0.127	0.456	2.919	2.868	0.0111

Table 5 に機械的特性を示す。破断強度・破断伸び共に TABPFI 系と同等の値を示した。吸水率も全体的に低く、誘電率に関してはメチル基を持つため、TABPFI を用いた場合と比較して全体的に 0.02 程度低い値を示した。

溶解性試験の結果を Table 6 に示す。ほとんどの PE_sI は NMP へ高い溶解性を示した。メチル置換基の存在により、更なる溶解性の増加が期待されたが、MBCHA を用いた PE_sI では加熱溶解後室温に戻すと沈殿が生じてしまい、TABPFI を用いた場合に比べて、若干溶解性が低い傾向が見られた。

Table 6 TABCFI 系 PE_sI の溶解性試験

Diamine	DMAc	DMF	NMP	THF	m-cresol
ODA	+	+	+	-	+
PDA	+	±	+	-	+
CHDA	±	±	+	-	+
MBCHA	±	±	±	-	+
m-Tol	±	±	+	-	+
TFMB	+	+	+	-	+