

シクロアルカノンビススピロノルボルナン構造の脂環式ポリイミド

東京工芸大工 ○石黒榮梨子・中川聡矢・木村亮介・松本利彦

要旨

ケト基と多脂環構造を併せ持つシクロアルカノンビススピロノルボルナン構造テトラカルボン酸二無水物(CpODA、ChODA)を合成し、これと芳香族ジアミンとから固有粘度 η_{inh} 1.07-0.47 (dL/g)のポリアミド酸が得られた。ポリアミド酸から熱イミド化あるいは化学イミド化の二通りの方法でポリイミドフィルムを作製した。熱イミド化の場合、 T_g 以上で加熱するとポリイミドの重合度が增大することがわかった。 1H -NMR で評価したイミド化率は、化学イミド化では97%以上、熱イミド化ではほぼ100%であった。ポリイミドフィルムの5%重量減少温度(T_5)と分解温度(T_d)は470°Cを超え、ガラス転移温度(T_g)は300°C以上であった。高い T_g は双極子-双極子相互作用に起因するものと考えられる。熱膨張係数(CTE)は、殆どのポリイミドは50-60ppm/Kを示したが、PI(CpODA+4,4'-DABA)は15ppm/Kと銅に近い値になった。ポリイミドフィルムの可視域における平均透過率 T_{vis} (%)は85%以上、 $\lambda_{cut-off}$ は265-328nmであった。熱イミド化および化学イミド化によって作製した二種類のポリイミドフィルムについて、空气中250°Cにおける T_{vis} (%)の経時変化を比較すると、化学イミド化では末端アミノ基がアセチル化されるため、酸化着色しにくいことが判明した。

1. 緒言

芳香族ポリイミドの殆どは赤褐色や淡黄色に着色し、無色透明性が高度に要求される分野では使用することができない。この着色は酸二無水物とジアミン部分の間の分子内あるいは分子間での電荷移動という化学構造そのものに起因していることが知られている¹⁾。この電荷移動を抑制して着色を防ぐ方法には芳香環排除があるが、多くの場合ポリイミドを特徴づける耐熱性が損なわれてしまう。当研究室ではこれまでに、剛直な多脂環構造を酸二無水物に導入して耐熱性を犠牲にせず、無色透明なポリイミドを開発してきた。本研究では、多脂環構造とケト基を併せ持つテトラカルボン酸二無水物を合成し、これと芳香族ジアミンとから双極子-双極子相互作用によって耐熱性が高い、特に T_g が300°Cを超える無色透明ポリイミドを作製することを目指した。

2. 実験

2.1 シクロアルカノンビススピロノルボルナン構造テトラカルボン酸二無水物の合成
シクロヘキサノンビススピロノルボルナンテトラカルボン酸二無水物(norbornane-2-spiro- α -cyclohexanone- α' -spiro-2'-norbornane-5,5'',6,6''-tetracarboxylic dianhydride, ChODA)について以下に述べる。

メカニカルスターラー、3-L ゴム風船、ガス導入管を備えた2-L 四口フラスコに、

シクロヘキサノンビススピロノルボルネン(ChONE, 2.12 g, 8.32 mmol)、CuCl₂ (8.95 g, 66.57 mmol)、酢酸ナトリウム(7.52 g, 91.67 mmol)、PdCl₂ (34 mg, 0.19 mmol)、およびメタノール (800 mL)を仕込んだ。装置内の空気を一酸化炭素で置換した後、ゴム風船に満たした。反応混合物を激しく攪拌しながら室温で反応させ、時々ゴム風船に一酸化炭素を導入しながら、消費されなくなるまで続けた (約3時間)。反応溶液をエバポレータで濃縮乾固させ、クロロホルム 500mL を加えてセライトろ過した。ろ液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄した。有機層を濃縮して淡黄色の固体(4.04g、ChOME として 99%)を得た。IR(KBr) : 2952、1746、1689、1202 cm⁻¹。

アリーン冷却器を装着した 100-mL 三口フラスコに ChOME (1.99 g, 4.05 mmol)、ギ酸 (14 mL, 222 mmol)、無水 *p*-トルエンスルホン酸(0.1 g, 0.306 mmol)を仕込み、120°C、6 時間磁気攪拌した。副生したギ酸メチルを除去するためにエバポレータを用いて約半量まで濃縮した後、ギ酸(7 mL, 111 mmol)を加えて 120°C、6 時間反応させた。この操作を 3 回繰り返して得られた濃縮溶液に無水酢酸(18 mL, 127 mmol)とギ酸(7 mL, 111 mmol)を添加して 120°C、6 時間加熱した。溶媒を減圧留去して得られた固体をジエチルエーテルで洗浄し、水冷コールドフィンガー付ガラスチューブオーブン (SHIBATA GTO-350)に入れ、260-280°C 3.5 時間、真空下で昇華させて白色固体を回収した(ChODA として 88%)。IR (KBr): 2973, 2940, 1864, 1781, 1691 cm⁻¹. ¹³C-NMR (DMSO-d₆, limited area: 215-170 ppm): 211.5, 210.4, 173.1, 172.4, 172.3, 172.1, 171.9, 171.8.

シクロペンタノンビススピロノルボルナンテトラカルボン酸二無水物(CpODA)は既報に従って合成した²⁾。

2.2. ポリアミド酸の合成およびポリイミドフィルムの作製

典型的な重合法は以下の通りである。メカニカル攪拌器と窒素ガス導入管を装着した 30-mL三口フラスコにジアミン3,4'-DDE (2.0 mmol) と 3 mLのDMAcを仕込み、窒素ガスを導入しながらジアミンが完全溶解するまで攪拌した。ジアミン溶液に酸二無水物 ChODA (2.0 mmol)と 2 mLのDMAcを加え、室温で24時間攪拌した。

熱イミド化法: 重合溶液の一部をガラス板に流延して、減圧オーブンの中80°Cで1時間、250-350°Cで所定時間加熱した。ガラス板を熱湯に浸漬してポリイミドフィルムを剥離させた。残った重合溶液の半分量をメタノールに再沈澱させ、ポリアミド酸固体を得た。

化学イミド化法: フラスコ内の残った重合溶液 (約半分量) に無水酢酸(6.0 mmol) と *N*-メチルピペリジン(2.0 mmol)を加えて75°Cで3時間加熱した。反応液をメタノール (300 mL)に再沈澱させてポリイミド固体を回収し、これをDMAcに再溶解した溶液を用いて上述のようにポリイミドフィルムを作製した。

2.3. 測定

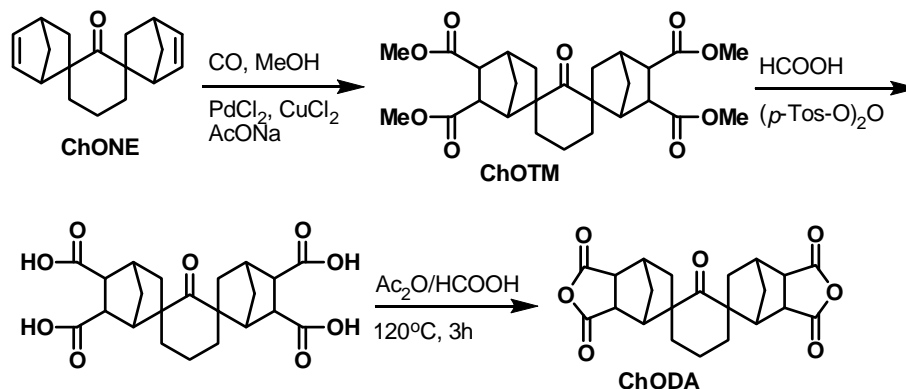
赤外線吸収スペクトルおよび紫外-可視透過スペクトルの測定にはそれぞれ、フーリ

エ変換分光光度計JASCO 460Plus、JASCO V-570 UV/vis/NIR分光光度計を用いた。¹H-と¹³C-NMRスペクトルはJEOL JNM-LA 500を使用して測定した。ポリアミド酸の固有粘度については、重合溶液にDMAcを加えて0.5g/dLに希釈し、Ostwald粘度計を用いて30°Cにて測定した。セイコー電子工業（株）熱分析装置SSC5200-TG/DTA 220を用い、窒素気流下(200 mL/min)、昇温速度10 K/minで熱重量分析を行った。T_gはセイコー電子工業（株）SSC 5200-DSCを使用して窒素気流下(200 mL/min)、昇温速度10 K/min、あるいは熱機械分析装置TMA/SS100を用い、針侵入法（0.125 MPa）により空气中、昇温速度10 K/minで測定した。ポリイミドフィルム(サイズ：長さ10 mm、巾 3.5 mm、厚さ10-20 μm)の熱膨張係数(CTE)については、上述のTMA/SS100を用い昇温速度5 K/min、温度範囲40-240°C、空气中引張り加重を1μm当たり0.35 g(980 mN/mm²)の条件で測定し、数値は100-200°Cの平均値とした。

3. 結果と考察

3.1.モノマー合成

シクロヘキサノンビススピロノルボルナンテトラカルボン酸二無水物ChODAの合成経路をScheme 1 に示した。Stilleらの方法に準じてシクロヘキサノンビススピロノルボルネン(ChONE)を塩基と塩化銅存在下、Pd触媒メトキシカルボニル化してテトラメチルエステルChOTMを、収率99%で合成した³⁻⁵⁾。



Scheme 1. Synthesis of cyclohexanone bis-spiroborbornanetetracarboxylic diannhydride (ChODA).

次いで、無水 *p*-トルエンスルホン酸を触媒に用いたエステル交換反応によってテトラカルボン酸に換え、これを精製することなく過剰の無水酢酸によって脱水閉環して目的の酸二無水物 CpODA を合成した。出発原料の ChONE は、シクロペンタノン誘導体から類推すると6種類の異性体から構成され、主成分は *trans-endo-endo* 体と *cis-endo-endo* 体であると考えられる。また、Pd 触媒メトキシカルボニル化反応によってノルボルネン環に導入される二つのメトキシカルボニル基は *cis* 配置、かつ架橋頭メ

チレンに対して *exo* 配置になることがわかっている。一方、エステル交換反応では、メトキシカルボニル基からカルボキシル基に立体化学が保持されて変換されるため、生成した ChODA の構造は Fig. 2 のように推定される。このことは、ChODA の ^{13}C -NMR において、ケト基炭素シグナルがほぼ同強度で 211.6ppm と 210.4 ppm に現れ、173.1 ppm と 171.8 ppm の範囲に 6 本の酸無水物カルボニル炭素が観察されることから支持される。

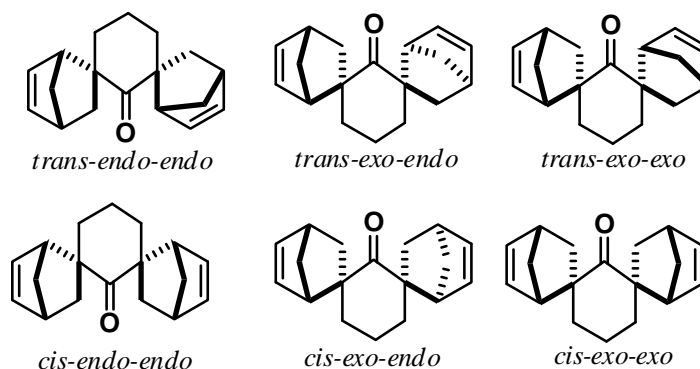


Fig.1. Possible six stereoisomers of cyclohexanone bis-spiroornbornene ChONE.

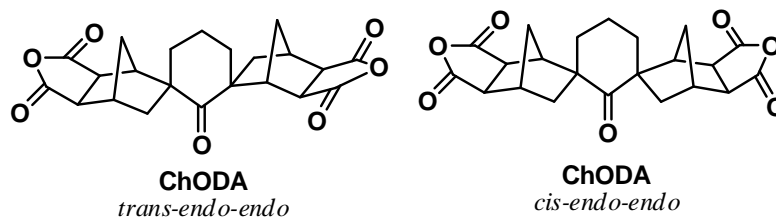
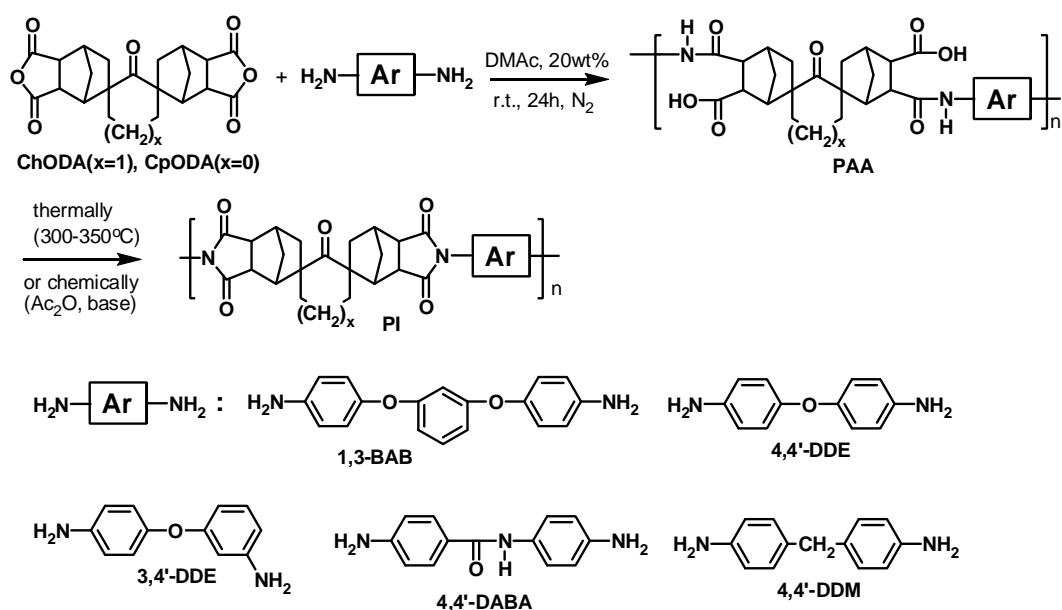


Fig.2. Estimated structures for cyclohexanone bis-spiroornbornanetetracarboxylic dianhydride ChODA.

3.2 ポリアミド酸の合成およびポリイミドフィルムの作製

使用したモノマーの化学構造と略記号、およびポリイミドに至る合成経路を Scheme 2 に示した。最大の光透過率をもつポリイミドフィルムを作製するために、長期間保管によって僅かに着色した芳香族ジアミンは全て使用直前に昇華精製した。また、酸二無水物には微量の開環したカルボン酸が含まれているのでやはり直前に 170°C で 2 時間脱水閉環したものを使用した。ポリイミドはポリアミド酸を経る通常二段階法で合成した。窒素気流下、室温で 24 時間攪拌すると固有粘度 $\eta_{\text{inh}} 1.07\text{--}0.47\text{dL/g}$ のポリアミド酸が得られた (Table 1)。固有粘度は反応時間とともに徐々に上昇し、5 時間程度で上限値に達してそれ以上続けても数値は殆ど変化せず、またゲル化も起こらなかった。



Scheme 2. The synthesis of polyimide, the chemical structures of monomers, and their abbreviations.

ポリアミド酸の一部を洗浄したガラス板上に流延してガラスチューブオープンに入れ、減圧下 80°Cで1時間加熱して溶媒を留去した後、所定温度(250~350°C)まで上昇させて所定時間保持した。残ったポリアミド酸の半分量をメタノールに再沈澱してポリアミド酸固体を回収し、最後に残った半分量に無水酢酸と *N*-メチルピペリジンを加えて75°Cで3時間加熱して化学イミド化した。ポリイミド PI(ChODA+3,4'-DDE)フィルムのIRスペクトルでは、1777と1715 cm^{-1} にイミドカルボニル基 $\nu(\text{C}=\text{O})$ が、またシクロヘキサノンケトン基 $\nu(\text{C}=\text{O})$ が1710 cm^{-1} に1715 cm^{-1} のショルダーピークとして観測された。ポリイミドフィルムが有機溶媒や濃硫酸に可溶なこと、ケチミン $\nu(\text{C}=\text{N})$ 由来のピークがないことからケトン基とジアミンのアミノ基と間の反応は無視できることがわかった。

強靱なポリイミドフィルムが得られるかどうかはイミド化条件、特にイミド化温度に大きく影響される。ポリアミド酸 PAA(ChODA+3,4'-DDE)溶液をキャストしたガラス板を250°Cで加熱して得られるフィルムは脆く、350°Cの高温では強靱になった。再沈澱して回収した固体状ポリアミド酸 PAA(ChODA+3,4'-DDE)を減圧下、300°C1時間加熱したポリイミド固体の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおいて、末端アミノ基と芳香環のプロトン比から平均重合度(PD)は17と見積もられたが、300°C1時間加熱後さらに350°C0.5時間追加して加熱するとPDは104に6倍増大した。PI(ChODA+3,4'-DDE)の T_g は330°Cであり、 T_g 近傍あるいはそれ以上に加熱することによって後重合が起きていることが示唆される。SECを用いたPI(CpODA+4,4'-DDE)に関する同様な実験からも、 T_g 以上に加熱してイミド化することによって分子量増加が確認された。

¹H-NMR スペクトルにおける芳香環プロトンと 10ppm 付近のアミド基プロトンとの面積比からイミド化率を求めた。ポリアミド酸溶液をキャスト後、熱イミド化したフィルムの場合、T_g 近傍の加熱によってイミド化率はほぼ 100%になる。化学イミド化した PI(ChODA+3,4'-DDE)ではイミド化率が 97%であったが、化学イミド化法ではポリマー末端アミノ基もアミド基に変換されるので、イミド化率はもっと高くほぼ 100%に達しているものと考えられる。参考として化学イミド化固体を減圧下 350°Cで 1 時間加熱したが、10ppm 付近のアミド基シグナルは消失しなかった。

Table 1. Thermal and optical properties of alicyclic of polyimides derived from cycloalkanone bis-spiroornbornane tetracarboxylic dianhydrides.

Polyimide	η^a (dL/g)	T5 ^{b)} (°C)	Td ^{c)} (°C)	Tg ^{d)} (°C)	CTE (ppm/K)	T _{vis} ^{e)} (%)	$\lambda_{\text{cut-off}}^f$ (nm)
PI(CpODA+1,3-BAB)	0.71	487	496	290	56	89	290
PI(ChODA+1,3-BAB)	0.58	471	483	292	60	86	285
PI(CpODA+4,4'-DDE)	1.07	468	488	354 ^{g)}	49	85	283
PI(ChODA+4,4'-DDE)	0.71	469	483	356 ^{g)}	ND	88	275
PI(CpODA+3,4'-DDE)	0.61	484	496	333	57	85	265
PI(ChODA+3,4'-DDE)	0.47	467	483	330 ^{g)}	55	87	286
PI(CpODA+4,4'-DABA)	0.75	481	501	369 ^{g)}	15	85	328
PI(CpODA+4,4'-DDM)	0.67	469	483	307 ^{g)}	58	86	271

a) 0.5g/dL in DMAc, 30°C b) 5%weight loss and c) decomposition temps. in N₂. d) by DSC. e) average transmittance in the visible region(400-780nm) f) the point at 1%-transmittance g) by TMA

3.3 ポリイミドの性質

3.3.1. 熱安定性

ポリイミドフィルムの熱安定性を Table 1 にまとめた。窒素下、昇温速度 10K/min で測定した 5%重量減少温度(T5)と分解温度(Td)は 470°Cを超え、400°Cまでは重量減少が観測されなかった。また、DSC 法もしくは TMA 法を用いて測定したガラス転移温度(Tg)は、ジアミンに屈曲性の高い 1,3-BAB を用いた場合を除いて 300°Cを超える極めて高い値になった。これは剛直な多脂環構造に加えて、高分子鎖間のケト基どうしに働く双極子-双極子相互作用に起因するものと考えられる。

熱膨張係数 (CTE) は、空气中引張り加重 980 mN/mm²の条件で測定し、100-200°Cの平均値とした。殆どのポリイミドが汎用透明プラスチックに近い値の 50-60ppm/K を示したが、PI(CpODA+4,4'-DABA)は銅に匹敵する 15ppm/K になった。長谷川らは、剛直線状な主鎖構造がイミド化時に面内分子配向の劇的増加を誘発し、棒状構造のポリイミドはほとんど例外なく低 CTE になると報告している⁶⁾。4,4'-DABA は平面構造の

アミド結合を持ち、ポリイミド骨格が剛直棒状になっているため、CTE が低くなつたと考えられる。

3.3.2. ポリイミドフィルムの光透過率

free-standing なフィルム試料（厚さ 10-20 μm 程度）については UV-vis 透過スペクトルを測定した。透過率が 1%になる波長を $\lambda_{\text{cut-off}}$ (nm)、可視光領域(400-780nm)の平均透過率を $T_{\text{vis}}(\%)$ として Table 1 に、いくつかの試料について 280-480nm 範囲のスペクトルを Fig. 3 に示した。本研究で作製したポリイミドの可視域における平均透過率 $T_{\text{vis}}(\%)$ は 85%以上、 $\lambda_{\text{cut-off}}$ は PI(CpODA+4,4'-DABA)を除いて、265-290nm である。PI(CpODA+4,4'-DABA)では 328nm と $\lambda_{\text{cut-off}}$ が約 30nm 長波長側にシフトしているのは、アミドの水素結合によって分子間電荷移動が可能な位置まで高分子鎖間距離が短縮したとも推測されるが、それよりもジアミン 4,4'-DABA 分子内の電荷移動が主因であると考えられる。

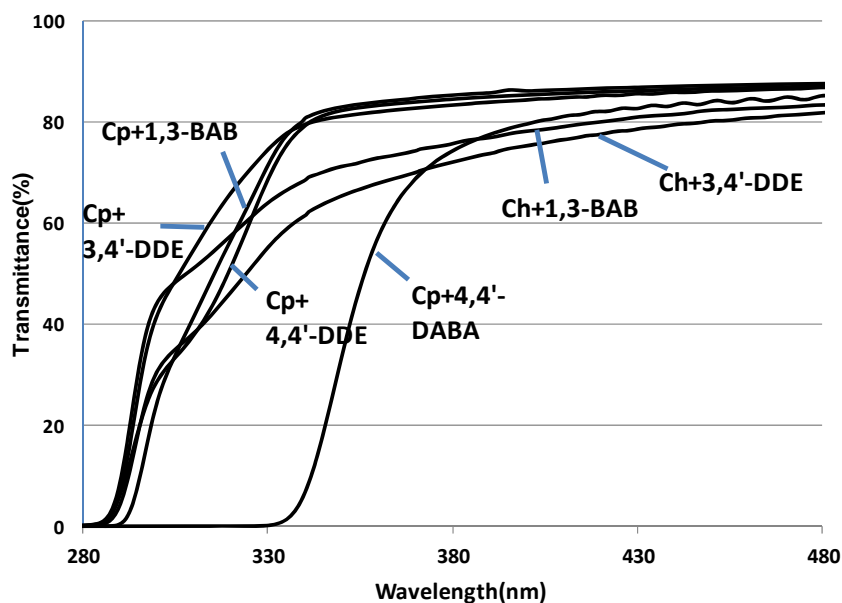


Fig. 3. Transmission UV-vis spectra of the alicyclic polyimide films (ca. 10-20 μm thick).

熱イミド化および化学イミド化によって作製した二種類の PI(ChODA+3,4'-DDE)フィルムについて、空气中 250 $^{\circ}\text{C}$ における透明性の経時変化を調べた。フィルムをガラスチューブオーブンで 1 時間加熱後、室温まで放冷して UV-vis 透過スペクトルを測定し、再度オーブン中で加熱した。この操作を 10 回繰り返す、それぞれのスペクトル Fig. 4 a)、b)に、また可視光領域の平均透過率 $T_{\text{vis}}(\%)$ の加熱時間依存性を Fig. 4c)に示した。い

ずれの方法で作製したフィルムも加熱時間とともに直線的に $T_{vis}(\%)$ が減少するが、その割合は熱イミド化フィルムの方が4倍大きい。アニリンが酸化剤によって容易に酸化されて紫色、そして最後は黒色に変化するように、ポリマー末端のアミノ基も空气中で加熱されると着色する要因になる。化学イミド化では、末端アミノ基がアセチル化されるため、酸化着色しにくくなったものと考えられる。

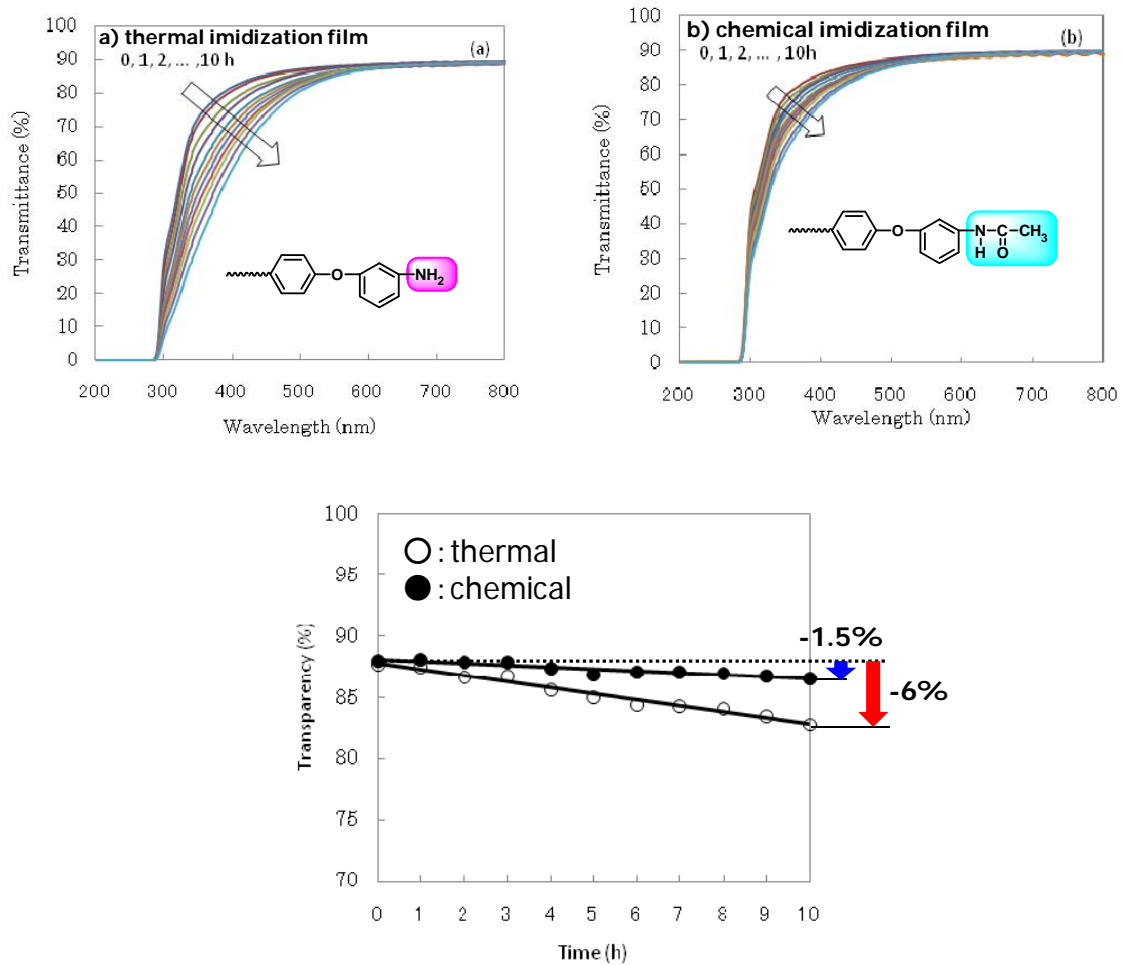


Fig.4. Dependency of the curing time in air at 250°C on the UV-vis transmission spectra of PI(ChODA+3,4'-DDE) films. a) prepared by thermal imidization, b) prepared by chemical imidization, c) transparency in the visible region (400-780nm) (open circles: thermal imidization, full circles: chemical imidization).

4. 結論

シクロアルカノンビススピロノルボルネンを出発原料とし、数ステップを経てケト基と多脂環構造とを併せ持つ二種類のシクロアルカノンビススピロノルボルナン構造テ

トラカルボン酸二無水物(ChODA, CpODA)を合成した。これらと種々の芳香族ジアミンとを窒素気流下 DMAc 中室温で1日重合させて固有粘度 η_{inh} 1.07-0.47 (dL/g)のポリアミド酸を調製した。ガラス基板にキャストしたポリアミド酸、または再沈澱させて回収したポリアミド酸固体を加熱する熱イミド化、あるいは化学イミド化の二通りの方法でポリイミドフィルムを作製した。熱イミド化した場合、T_g 近傍あるいはそれ以上で加熱すると後重合がおこって重合度が増大することがわかった。¹H-NMR で見積ったイミド化率は、化学イミド化では97%以上、熱イミド化ではほぼ100%であった。ポリイミドフィルムの5%重量減少温度(T₅)と分解温度(T_d)は470°C以上、ガラス転移温度(T_g)は、300°Cを超える高い値になった。これは、シクロアルカノンビススピロノルボルナン構造の剛直性に加えて、ケト基間の双極子-双極子相互作用に起因するものと考えられる。熱膨張係数(CTE)は、殆どのポリイミドは汎用透明プラスチックと同様の値50-60ppm/Kを示したが、PI(CpODA+4,4'-DABA)は15ppm/Kと銅に近い値になった。ポリイミドフィルムの可視域における平均透過率 T_{vis}(%)は85%以上、 $\lambda_{cut-off}$ は265-328nmであった。熱イミド化および化学イミド化によって作製した二種類のポリイミドフィルムについて、空气中250°Cにおける透明性劣化の経時変化を比較すると、化学イミド化では末端アミノ基がアセチル化されるため、酸化着色しにくいことが判明した。

本研究で合成したシクロアルカノンビススピロノルボルナン構造の脂環式ポリイミドは優れた耐熱性を示し、かつ無色透明であることからフレキシブルデバイス用プラスチック基板としての応用が期待される。

参考文献

- 1) T. Matsumoto, *High Perform. Polym.* **11**, 367-377(1999).
- 2) 木村亮介,松本利彦 *高分子論文集* **68(3)**, 127-131(2011).
- 3) D. E. James, L. F. Hines and J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1806-1809(1976).
- 4) D. E. James and J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1810-1823(1976).
- 5) M. Yamada, M. Kusama, T. Matsumoto and T. Kurosaki, *J. Org. Chem.* **57**, 6075-6077(1992).
- 6) J. Ishii, A. Tanaka, Y. Oami, R. Yokota, L. Vladimirov and M. Hasegawa, *European Polym. J.* **46**, 681-693(2010).