

# 化学イミド化沈殿法による高 Tg 高透明脂環式ポリイミドの 低温フィルム作製プロセス

東京工芸大学工学部 小澤将希・石黒榮梨子・松本利彦  
JX エネルギー (株) 機能化学品カンパニー 小松伸一  
e-mail: matumoto@chem.t-kougei.ac.jp

**ABSTRACT:** A cyclopentanone-containing alicyclic tetracarboxylic dianhydride (CpODA) was polycondensated with aromatic diamines in an aprotic polar solvent such as DMAc at room temperature. The poly(amic acid) was imidized using a “precipitation chemical imidization” method. The precipitated polyimide was dissolved in halogenated hydrocarbons such as chloroform, and the solution was cast on the glass plate. The plate was cured below 200°C and the resulting polyimide films had Tgs over 330°C and a 5 %-wt loss temperature range of 460-490°C. The free-standing films were colorless and highly transparent (>88 % transmittance in the visible region) due to low-temperature fabrication.

## 1. 緒言

われわれはケト基含有多脂環構造の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)と芳香族ジアミンとから高 Tg 透明ポリイミドフィルムを作製してきた。フィルム成型性に優れる高分子量ポリイミドを従来の二段階(熱イミド化)法で作製する場合、Tg 近傍で加熱するプロセス必須であり、酸化着色が懸念される。今回、化学イミド化沈殿法による高 Tg 高透明脂環式ポリイミドの低温フィルム作製法について検討したので報告する。

## 2. 実験

### 2. 1. ポリアミド酸 (PAA) の合成

メカニカルスターラーと窒素導入口を備えた 30 mL 三口フラスコにジアミン(2.00 mmol)を仕込み、これに DMAc 2.0 g を加え攪拌して完全に溶解させた。当モルの CpODA を添加し、固形分濃度 20 wt% になるように DMAc を追加し、窒素気流下、室温にて約 24 時間攪拌した。

### 2. 2. 化学イミド化沈殿法

代表的な例を以下に示した。PAA(CpODA+3,4'-DDE) 溶液 2.92 g (CpODA、3,4'-DDE 各 1.0 mmol, 固形分濃度 20 wt%) に *N*-メチルピペリジン (2.00 mmol) と無水酢酸 (6.00 mmol) を加え、70-80°C で 3 時間加熱攪拌した。得られた白色沈殿を含む懸濁液をメタノールに再沈殿させた。また、別法としてイミド化時に沈殿した固体部と液体部を分離し、それぞれをメタノール再沈させて固体を回収した。

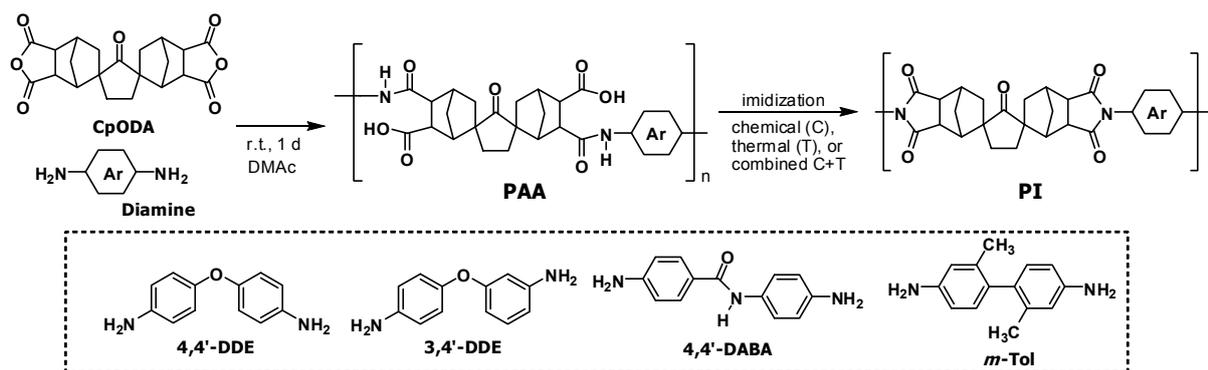
### 2. 3. ポリイミドフィルム作製

CHCl<sub>3</sub> または CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 0.90 g にポリイミド固体 0.10 g を加え 1 日間攪拌して完全溶解させた。得られた均一透明溶液をドクターブレードでガラス板にキャスト後、減圧下、所定温度

で熱処理し、ガラス板を熱水に浸してフィルムを剥離させた。

### 3. 結果と考察

ポリイミドの合成経路と使用した芳香族ジアミンの構造と略記号を Scheme 1 に示した。CpODA とこれら芳香族ジアミンから得られたポリアミド酸 PAA の対数粘度は 0.46~1.47 dL/g (0.5 g/dL, 30.0 °C) であり、イミド化剤 (*N*-メチルピペリジン+無水酢酸) を加え、70-80°C で 0.5~3 h 加熱するとイミド化反応が進行し、ポリイミドが白色固体として沈殿した。この懸濁液をメタノールに再沈して全ポリイミドを回収した。



Scheme 1. Synthetic route to CpODA-based polyalicyclic polyimide and the structures and abbreviations of the monomers.

熱イミド化を経る通常の二段階法で強靱なポリイミドフィルムを得るには、後重合によって分子量を増大させるために通常ガラス転移温度 ( $T_g$ ) 近傍での焼成が必要である。ケト基を含有する多脂環構造酸二無水物 CpODA を用いたポリイミドの場合、高分子鎖ケト基間の双極子相互作用によって  $T_g$  が 300°C を超え、減圧下あるいは不活性雰囲気中においても酸化着色による透明性低下の回避は困難である。一方、化学イミド化法は重合溶媒に可溶なポリイミドにしか適用できないとされてきた。溶解性の高い脂環式ポリイミドに関しても、屈曲性で対称性の低いモノマーに、あるいは、複数の酸二無水物もしくはジアミンを組み合わせた共重合体に限定される。最近、ジアミンに 3,4'-DDE もしくは *m*-Tol を用いたポリイミド沈殿固体が DMAc、DMF、NMP、DMSO などの非プロトン性極性有機溶媒には溶解しないが  $\text{CHCl}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  などハロゲン系炭化水素に可溶なことがわかった。しかし、4,4'-DDE 及び 4,4'-DABA を用いたポリイミドはこれらにも不溶であり、本手法によるフィルム作製に至らなかった。 $\text{CHCl}_3$  に固形分濃度 10 wt% で溶解させたポリイミド溶液からキャスト法によって 80°C、200°C、350°C いずれの焼成温度でも無色透明で柔軟なフィルムが得られた。キャスト後、異なる温度で焼成した PI (CpODA+3,4'-DDE) フィルムの SEC 曲線を Fig. 1 に示した。熱イミド化や化学・熱併用イミド化とは異なり、分子量の焼成温度依存性は現れない。イミド化剤によって低温でイミド化が完結しているため、ポリアミド酸の分子量がそのまま固定され、中温領域 (150-250°C) での解重合や高温領域 (300°C 以上) での後重合が起こらないためである。

減圧下の熱イミド化では生成する水により発泡するため、通常膜厚は 20 $\mu\text{m}$  程度が限界とされているが、本手法によって 50 $\mu\text{m}$  以上の厚膜が作製可能である。

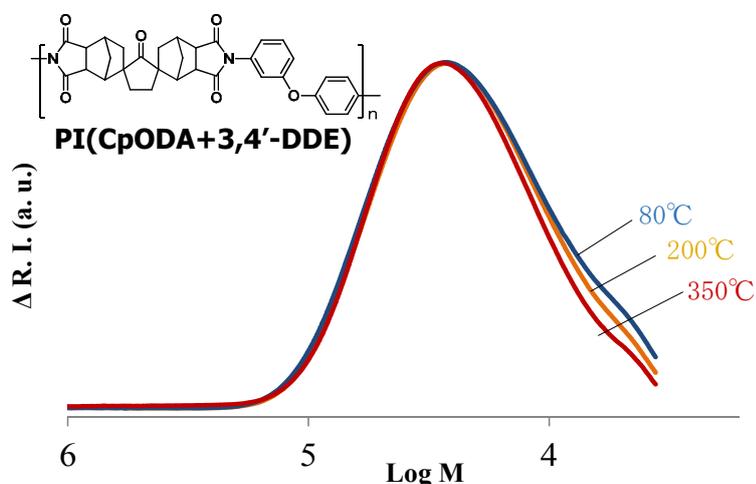


Fig. 1. SEC profiles of PI(CpODA+3,4'-DDE) films fabricated at different cure temperature (precipitation chemical imidization).

様々な方法で作製したポリイミドフィルムの熱的性質を Table 1 に示した。得られたポリイミドフィルムの 5%重量減少 (T5) は 456-487 $^{\circ}\text{C}$ 、分解温度 (Td) は 475-501 $^{\circ}\text{C}$ を示した。異なる

Table 1. Thermal properties of CpODA-based polyimide films prepared by different imidization methods.

method <sup>a)</sup>	diamine	T5 <sup>''</sup> ( $^{\circ}\text{C}$ )	Td <sup>''</sup> ( $^{\circ}\text{C}$ )	Tg <sup>''</sup> ( $^{\circ}\text{C}$ )	CTE <sup>''</sup> (ppm/K)
C	<i>m</i> -Tol	456	475	345	38
	3,4'-DDE	478	488	329	48
C+T	4,4'-DABA	472	495	>400	24 <sup>g)</sup>
	3,4'-DDE	472	488	331	54
T	4,4'-DABA	481	501	>400	17
	3,4'-DDE	467	483	333	57
	4,4'-DDE	468	488	354	49
	1,3-BAB <sup>h)</sup>	487	496	290 <sup>e)</sup>	56

<sup>a)</sup>C : chemical imidization(80  $^{\circ}\text{C}$ ), C+T : combined chemical and thermal imidization(200  $^{\circ}\text{C}$ ), T : thermal imidization(300-350  $^{\circ}\text{C}$ ). <sup>b)</sup>5 % weight-loss and <sup>c)</sup>decomposition temperatures in  $\text{N}_2$  at 10 K/min. <sup>d)</sup>measured by TMA in air at 10 K/min. <sup>e)</sup>by DSC. <sup>f)</sup>coefficient of thermal expansion(100-200  $^{\circ}\text{C}$ ) measured by TMA in air or <sup>g)</sup> $\text{N}_2$ . <sup>h)</sup>by Kimura

3つの方法で作製したフィルムは同等の熱分解性を有している。また、300°C以上の高いT<sub>g</sub>を示したのは CpODA のケト基同士の双極子相互作用によって高分子鎖のミクロブラウン運動が高温側まで抑制されたためだと考えられる。アミド結合を持つ PI(CpODA+4,4'-DABA) では分子間水素結合の寄与を加わってさらに上昇し、400°C以下にT<sub>g</sub>が認められなかった。

柔軟なポリイミドフィルムが得られた場合について UV-vis 透過スペクトルを測定した。イミド化法の異なるフィルムの UV-vis スペクトルを Fig. 2 示した。可視光領域 (400-780 nm) での平均透過率はほとんどの場合で 85 %以上、透過率が 1 %以下になる吸収端波長  $\lambda_{\text{cut-off}}$  は 268-337 nm であり、完全に無色透明である。PI(CpODA+4,4'-DABA) の cut-off 波長が長波長側にシフトしているのは 4,4'-DABA そのものの化学構造に起因する。Fig. 2 より化学・熱併用イミド化法で低温焼成 (200°C) したフィルムは、350°Cで熱イミド化したものよりも酸化着色が抑えられ、可視光平均透過率が 86%以上と高い。化学イミド化沈殿法で作製した PI(CpODA+3,4'-DDE) フィルムは 350°Cで焼成した時でも高い平均透過率 (88 %以上) を示し、顕微鏡用カバーガラス (硼珪酸ガラス) に匹敵する。これは、熱イミド化法で作製したポリイミドはポリマー末端アミノ基が減圧下においてさえ微量に存在する酸素によって酸化着色するが、化学イミド化ではアミノ基がアセチル基に変換されたためだと考えられる。

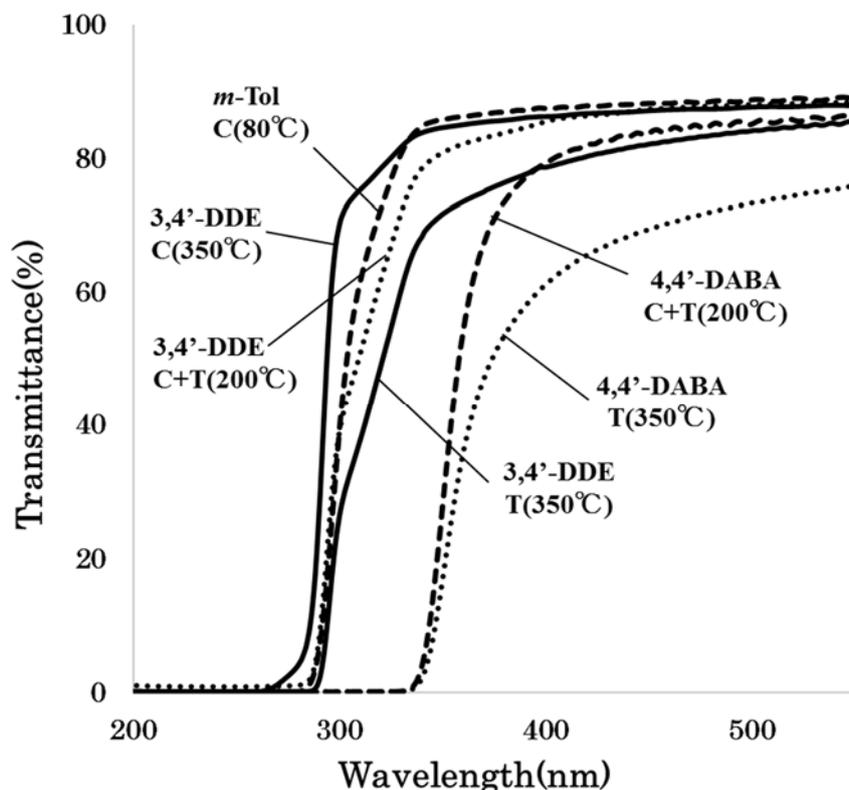


Fig. 2. UV-vis transmission spectra of CpODA-based polyimide films prepared by three different imidization methods. T; thermal, C; precipitation chemical (the present work), C+T; combined chemical and thermal.