

## 核水素化ピロメリット酸二無水物(H-PMDA)より得られる溶液加工性透明ポリイミド(7) 低熱膨張特性改善に対する新規なジアミンの効果

東邦大理 市川 克樹、石井 淳一、長谷川 匡俊

**【要旨】**核水素化ピロメリット酸二無水物(H-PMDA)は、組み合わせるジアミンによっては(例えばTFMB)、柔軟なフィルムが得られない場合がある。またその立体構造に由来して低熱膨張特性が得られにくいという問題があった。これらを解決するため本研究では、剛直な構造を有する新規な高重合反応性ジアミンおよび最適な重合反応プロセスを検討し、低熱膨張化を試みた。

**【緒言】**現在、液晶ディスプレイ等の各種フラットパネルディスプレイ(FPD) (図1)にはガラス基板が用いられているが、FPDの薄型化と共に軽量化が重要な課題となっており、ガラス基板代替材料として、耐熱性や透明性に優れ且つ寸法安定性(低熱膨張特性)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。ポリエーテルスルホン等の現行の透明スーパーエンジニアプラスチックでは、耐熱性や寸法安定性が不十分であり、FPD製造工程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透明ポリイミド(PI)が検討されているが、熱寸法安定性の点では検討の余地が残されている。全芳香族PIは電荷移動(CT)相互作用のためフィルムが強く着色しているため、上記のような光学部材としての適用が大きく制限される。PIフィルムを透明化するにはCT相互作用を阻害する脂環構造の導入が有効である[1]。近年様々な透明PIが検討されているが[2]、脂環構造をジアミン側に用いると重合時に塩形成が起こり、しばしば分子量が十分に上がらないといった問題が生じる。本研究では塩形成の心配がない脂環式テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンより得られる系に絞って開発検討を行った。しかし、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あまり多くない(図2)。その中で、

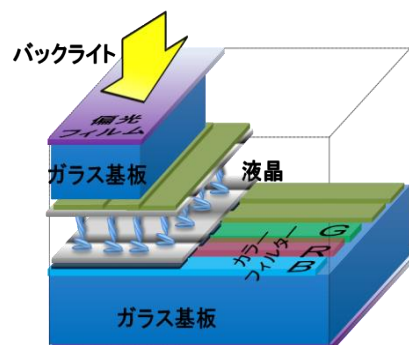


Fig.1. Schematic illustration of LCDs.

脂環式テトラカルボン酸二無水物として現在透明ポリイミド(PI)が検討されているが、熱寸法安定性の点では検討の余地が残されている。全芳香族PIは電荷移動(CT)相互作用のためフィルムが強く着色しているため、上記のような光学部材としての適用が大きく制限される。PIフィルムを透明化するにはCT相互作用を阻害する脂環構造の導入が有効である[1]。近年様々な透明PIが検討されているが[2]、脂環構造をジアミン側に用いると重合時に塩形成が起こり、しばしば分子量が十分に上がらないといった問題が生じる。本研究では塩形成の心配がない脂環式テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンより得られる系に絞って開発検討を行った。しかし、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あまり多くない(図2)。その中で、

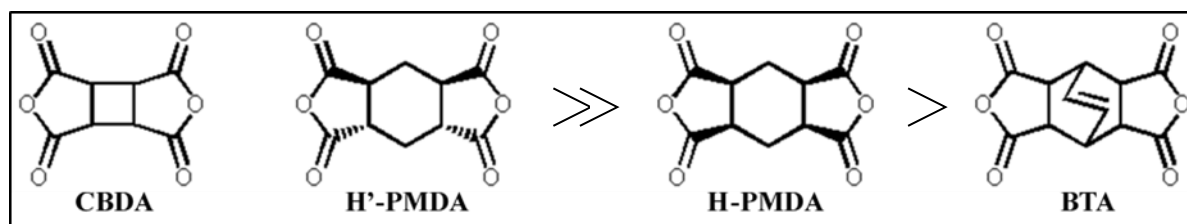


Fig.2. Polymerizability of cycloaliphatic tetracarboxylic dianhydrides.

シクロブタン型脂環式テトラカルボン酸二無水物(CBDA)は最も高い重合反応性を示し、PIフィルムの透明性や寸法安定性を高めるのに有利であるが[3]、しばしば溶液加工性に乏しいPIを与える。またモノマー自身は光反応で製造するため、大規模生産に必ずしも適していない。一方、H'-PMDAは高い重合反応性を有し、比較的低いCTEを有するPIフィルムを与えるが[4]、今のところ工業的に製造されていない。BTAは重合反応性が非常に低く、得られたPAAは分子量が低すぎて製膜性が殆どない。現在大規模生産されている実用的な脂環式テトラカルボン酸二無水物は、核水素化ピロメリット酸二無水物(H-PMDA、図3)に限られている。本研究ではH-PMDAと各種芳香族ジアミン

を組み合わせ、透明性と耐熱性を維持しながら低熱膨張化する検討を行った。H-PMDA を用いると、ジアミンによっては(例えば TFMB)、十分な高分子量が得られず、製膜が困難になる場合がある[5]。また、H-PMDA の立体構造に起因して低熱膨張性を有する PI フィルムが得られにくいという問題もあった。本研究では、上記問題を解決するため、重合プロセスおよび H-PMDA と組み合わせる新規なジアミンを検討した。

**【実験】**新規ジアミン(X、Y、Z ジアミン)を合成し、FT-IR、<sup>1</sup>H-NMR および元素分析より分子構造を確認した。H-PMDA と汎用ジアミンおよび新規ジアミンより、以下の3つの方法即ち、PAA 重合・製膜・熱イミド化(方法①)、PAA 重合・化学イミド化・再溶解・キャスト製膜(方法②)およびγ-ブチロラクトン(GBL)中でワンポット重合・キャスト製膜(方法③)によりイミド化・製膜を行った。PAA または PI の溶液をガラス基板上に塗布・乾燥・熱処理して得られた PI フィルムについて、線熱膨張係数(CTE)、ガラス転移温度( $T_g$ )、400 nm における光透過率( $T_{400}$ )、濁度(Haze)、黄色度(YI)および機械的特性等を評価した。

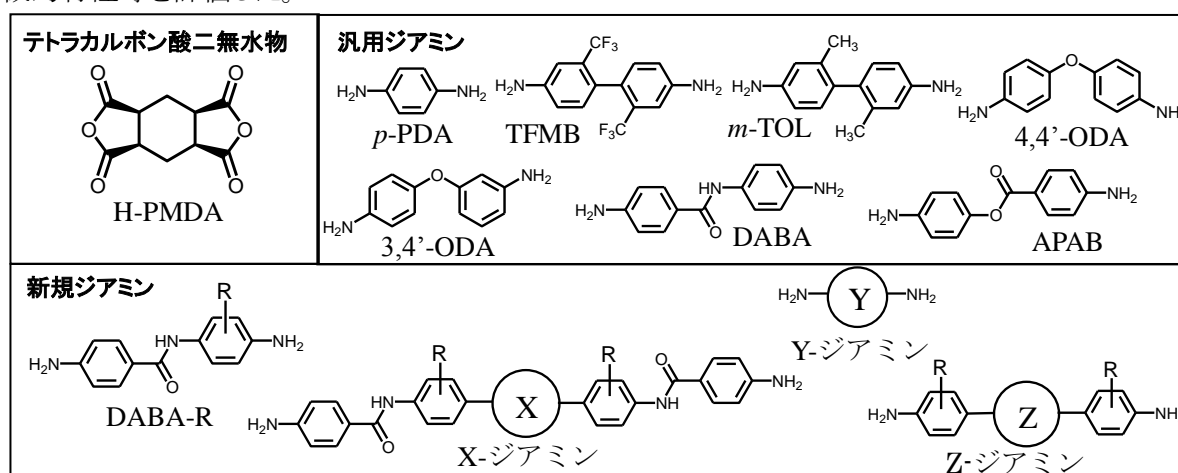


Fig.3. Molecular structures of monomers used in this work.

**【結果と考察】**汎用ジアミンを用いて得られた H-PMDA 系 PI フィルムの膜物性を表1に示す。まず各種イミド化法により、H-PMDA/TFMB 系 PI フィルムを作製した。常法(方法①)にて PAA を重合したところ、重合度が十分に上がらず( $\eta_{red}=0.25$  dL/g)、PAA のフィルムの製膜が困難であった。方法②で化学イミド化後( $\eta_{red}=0.31$  dL/g)、製膜を試みたがやはり製膜不可であった。一方、方法③で重合したところ、透明均一な PI 溶液が得られた。この PI は十分高分子量( $\eta_{red}=1.24$  dL/g)であり、溶液キャスト法により、フレキシブルな PI フィルムが得られた。

表1 H-PMDA/汎用ジアミン PI 系の膜物性

No	ジアミン	$[\eta]_{PI}$ (dL/g)	$T\%$ @400nm	Haze (%)	YI	$\Delta n_{th}$	CTE (ppm/K)	$T_g$ (°C)	$a_b$ (%) [Av/Max]
1	TFMB	1.24	86.9	0.51	1.9	0.016	57.1	340	7.4/8.9
2	m-TOL	1.01	85.7	0.57	1.7	0.019	57.5	381	8.4/18.9
3	4,4'-ODA	1.44	84.0	1.10	1.9	0.016	46.6	321	132.1/206.6
4	3,4'-ODA	0.64	84.4	1.12	2.2	0.007	52.0	274	6.3/8.2
5	p-PDA								
6	DABA								
7	APAB								

重合時析出

この PI フィルム(#1)はまた、高い透明性(高  $T_{400}$ 、低 Haze および低 YI 値)を有していたが、残念ながら低 CTE は示さなかった(57.1 ppm/K)。これは複屈折( $\Delta n_{th}=0.016$ )の値からわかるように H-PMDA 部位の立体的折れ曲がり構造により、製膜過程での PI 鎖の面内配向が促進されなかった

めであると考えられる。同様に *m*-TOL、4,4'-ODA、3,4'-ODA を用いた場合(#2~4)にも、低 CTE 特性は示さなかった。また、嵩高い置換基や屈曲構造を持たない *p*-PDA、DABA、APAB を用いた場合(#5~7)、PI の溶解性が低いためか、重合時に沈殿物が析出した。このことから、高い溶解性を維持したまま低 CTE 特性を発現させることは容易ではないことが示唆された。

表2 H-PMDA/新規ジアミン PI 系の膜物性

No	ジアミン	$[\eta]_{PI}$ (dL/g)	$T_{400}^{\%}$ @400nm	Haze (%)	YI	$\Delta n_{th}$	CTE (ppm/K)	$T_g$ (°C)	$\epsilon_b(\%)$ [Av/Max]
8	DABA-R	1.14	58.2	2.58	9.9	0.027	40.8	330	22.9/36.1
9	X-ジアミン	0.92	83.4	1.37	2.3	0.038	36.6	375	10.1/21.2
10	Y-ジアミン	1.76	77.1	0.60	4.6	0.062	25.9	356	34.6/61.7
11	Z1-ジアミン	1.23	72.6	1.57	4.6	0.045	32.1	362	7.3/11.9
12	Z2-ジアミン	1.22	77.5	1.22	2.9	0.042	37.9	326	52.7/104.0
13	Z3-ジアミン	0.82	82.7	0.97	2.0	0.035	41.5	306	45.1/96.8
14	Z4-ジアミン	3.82	80.3	1.79	2.8	0.069	24.3	373	7.3/13.1

次に、本研究で合成した新規ジアミンを用いて得られた H-PMDA 系 PI フィルムの膜物性を表2に示す。ジアミンとして嵩高い置換基を有しながら、分子間水素結合が期待されるアミド基含有ジアミン(DABA-R)を用いたところ(#8)、CTE がやや低減(40.8 ppm/K)したが、更なる低 CTE 化の余地があった。そこで DABA-R 類似構造を有する X-ジアミンを使用したところ(#9)、透明性が改善されたことに加え、CTE を 36.6 ppm/K まで低減することができた。新規な Y-ジアミンを用いた系(#10)では、高い透明性( $T_{400}=77.1\%$ )を維持したまま、CTE を更に低減することが可能であった(25.9 ppm/K)。Z-ジアミンを用いた系(#11~13)ではいずれも Y-ジアミン系には劣るものの低い CTE を示した。特に Z2 ジアミンを用いた系では、高い膜靱性を有する PI フィルムが得られた ( $\epsilon_b^{\max}=104.0\%$ )。

**【結論】**図4に PI フィルムの CTE-透明性-溶解性ダイアグラムを示す。従来の可溶性透明ポリイミド(◇)は高い透明性及び良好な溶液加工性を示すが、低 CTE 特性は示さない。従来の全芳香族ポリイミド(●)は極めて低い CTE を示すものもあるが、強く着色している。また、従来の不溶性透明ポリイミド(■)では比較的低い CTE を示しながら高い透明性を有するものもいくつか知られているが、溶液加工性に乏しいという欠点がある。一方、本研究で検討した H-PMDA 系(△)は全て無着色透明で、GBL 加工性を有しており、特に#14 の系は、従来の可溶性透明ポリイミドより明らかに低い CTE を示した。

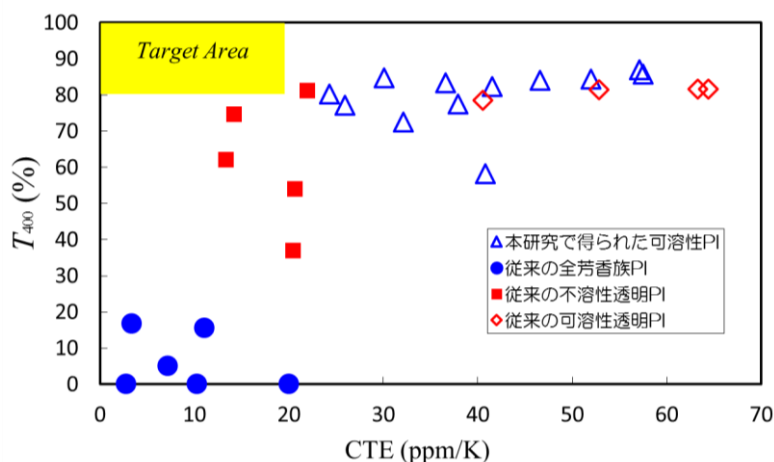


Fig.4. CTE-transparency-solubility diagram.

**【参考文献】** [1] M. Hasegawa, K. Horie, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 259 (2001).  
 [2] M. Hasegawa, *Polymers (MDPI)*, **9**, 520 (2017).  
 [3] M. Hasegawa, Y. Watanabe, S. Tsukuda, J. Ishii, *Polym. Int.*, **65**, 1063 (2016).  
 [4] M. Hasegawa, M. Fujii, J. Ishii, S. Yamaguchi, E. Takezawa, T. Kagayama, et al., *Polymer*, **55**, 4693 (2014).  
 [5] M. Hasegawa, D. Hirano, M. Fujii, M. Haga, et al., *J Polym Sci A Polym Chem.*, **51**, 575 (2013).