

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(2)

東邦大理 星野 克尚, 佐藤 寛貴, 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、無着色のOHADAを得るための製造方法を検討した。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。

【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や寸法安定性が不十分であり、FPD製造時の熱プロセスに適合しない。

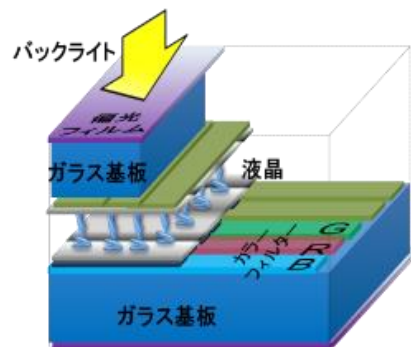


図1 液晶ディスプレイの断面模式図

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改善の余地が残されている。全芳香族性PIは電荷移動(CT)相互作用により、フィルムが強く着色しているため、FPDへの適用は制限される。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フィルムが検討されているが[2]、脂環構造をジアミン側に導入すると重合時に塩形成が起こり、重合反応が進まないか長時間を要するという問題があり、重合したとしても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あまり多くない(図2)。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]、溶液加工性に乏しいPIを与える場合が多い。モノマーの重合反応性(結果として膜靱性)、PIフィルムの耐熱性、低熱膨張性、およびPIの溶液加工性を全て満足す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。

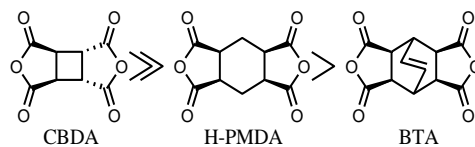


図2 従来の脂環式テトラカルボン酸二無水物の重合反応性

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の合成を検討した。

【実験】図3に OHADA の合成スキームを示し、図4にポリイミドの合成経路及び用いたモノマーを示す。本研究では新規脂環式テトラカルボン酸二無水物 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。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(工程:熱)、PAA 重合・化学イミド化・再溶解・キャスト製膜(工程:化学)およびワンポット重合・キャスト製膜(工程:還流)により作製した(図4)。得られたフィルムについて、線熱膨張係数(CTE)、ガラス転移温度(T_g)、光透過率@400 nm(T_{400})、黄色度指数(YI)、機械的特性等を評価した。

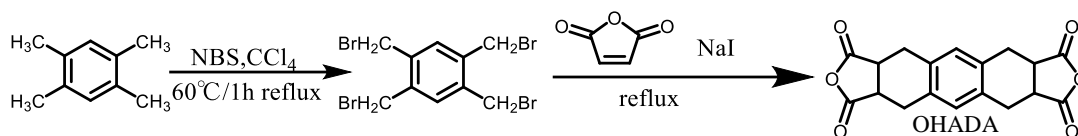


図3 OHADA の合成スキーム

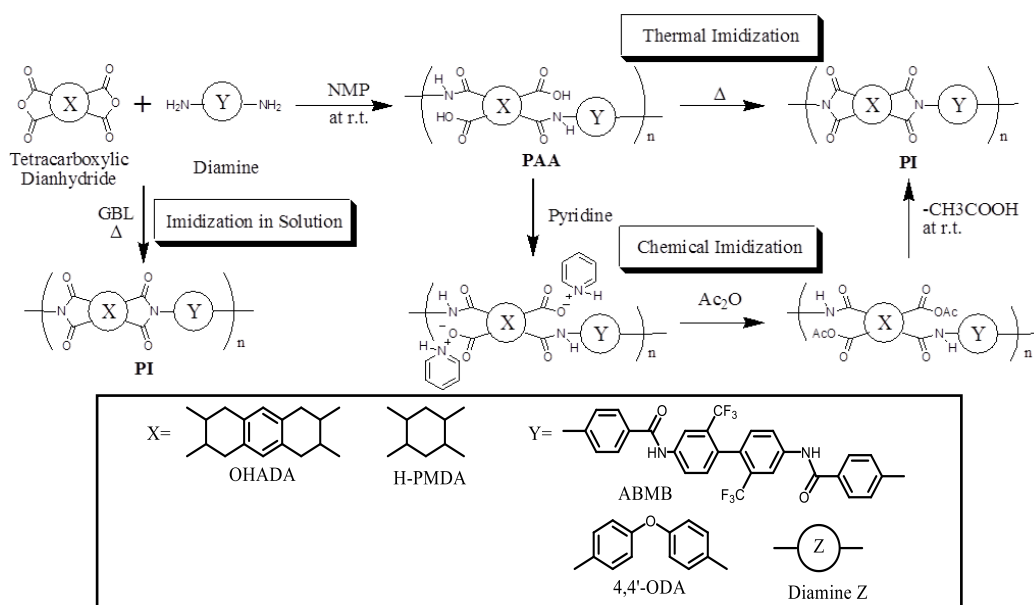


図4 ポリイミドの合成経路

【結果と考察】

① 新規脂環式テトラカルボン酸二無水物(OHADA)の合成と脱色方法の検討

本研究において、当初合成した OHADA は強く着色しており、これを用いて得られた PI フィルムは強く着色しており、透明性に問題があった(図5)。そこで本研究では OHADA の脱色方法を検討した。その結果、昇華と再結晶工程を行うことで、着色の殆どない OHADA が得られることがわかった。しかしながら、この方法では工程が煩雑であり、製造コストの点で不利であった。そこで様々な合成条件を検討したところ、より簡便に無着色の OHADA を得ることが可能になった(図6)。このモノマーを用いて重合を行ったところ、無色透明のポリイミドフィルムが得られた(図6)。



図5 OHADA (プロトタイプ)と OHADA/4,4'-ODA 系(#2)PI フィルムの外観

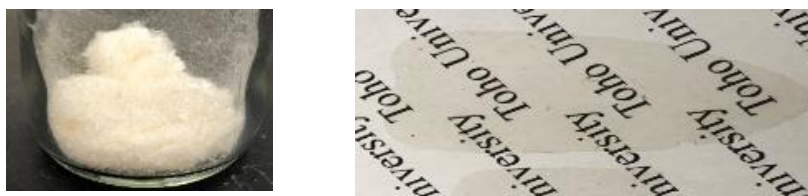


図6 無着色の OHADA と OHADA/Z 系 (#6)PI フィルムの外観

② OHADA より得られる PI

表1に PI フィルムの物性を示す。H-PMDA/4,4'-ODA 系(#1)では、PAA の還元粘度は 0.57 dL/g であり、この系では還元粘度はそれほど高い値にはならなかった。一方、H-PMDA の代わりに OHADA (プロトタイプ)を用いたところ(#2)、PAA の還元粘度は 0.88 dL/g まで増加したことから、OHADA は H-PMDA よりもジアミンとの重合反応性が高いことが伺える。また、無着色の OHADA を用いた系(#3)では OHADA (プロトタイプ)を用いた場合(#2)に比べて、還元粘度が上昇した。これは前者の純度が高いためである。また PI フィルムの透明性も大幅に改善された。更に比較的高い T_g (306°C)を示した。この系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たものである。化学イミド化を経て製膜された PI フィルム(#4)は、熱イミド化によって得られた PI フィルム(#3)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性の 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 (ABMB)を用い、ワンポット法を経て製膜したところ、ある程度 CTE の低減が見られたが(#5)、更なる低減検討の余地があった。PI フィルムの CTE は脂環構造単位の立体構造と密接な関係があるため、現在、OHADA の立体構造を調査中である。ジアミン Z との組み合わせ(#6)では、低 CTE 特性は得られなかったが、溶液加工性に優れ、無着色の PI フィルムが得られた(図6)。

表1 PI フィルムの物性

系	Tetracarboxylic dianhydride	Diamine	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	熱	0.57 ^{a)}	83.3	—	51.4	335	36.2/100
2	OHADA (プロトタイプ)	4,4'-ODA	熱	0.88 ^{a)}	6.1	51.4	53.5	304	—
3		4,4'-ODA	熱	1.32 ^{a)}	76.4	4.8	52.5	306	2.8/4.1
4	OHADA (脱色)	4,4'-ODA	化学	0.77 ^{b)}	74.7	2.4	53.8	290	—
5		ABMB	還流	0.66 ^{b)}	67.5	10.2	45.0	331	5.7/8.2
6		Z	還流	0.51 ^{b)}	82.4	2.7	59.9	297	3.1/4.7

^{a)}PAA 粘度, ^{b)}PI 粘度

- 【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).