

BPDA系ポリイミドの特性について

宇部興産株式会社研究開発本部高分子研究所（千葉）

山口裕章

1. 緒言

ポリイミドは1960年代の始めに航空宇宙用の材料として米国（デュポン社）で開発された。ポリイミドは、液体ヘリウムの極低温から300℃を超える高温まで広い温度範囲で物性変化が少なく、厳しい宇宙環境下でも優れた耐性を示す。その後その優れた耐環境安定性が評価され、エレクトロニクス材料として、特に最近の機器の小型・軽量化・高性能化の進行とともに、電子部品材料の高性能・高機能化に答えることのできるなくてはならない材料になっている。ポリイミドと言えば、ピロメリット酸二無水物（PMDA）と4、4'-オキシジアニリン（ODA）からの重縮合によるポリイミドがフィルムとしては商業的に唯一の存在として、開発当初から長い間市場を独占してきた。

宇部興産（株）では、カップリング反応を利用する研究開発の過程から、芳香族の二量化によるビフェニル化合物の合成が可能であることを見出した。そして、このビフェニル構造をポリイミド骨格に組み込み、ポリイミドの物性を更に向上させることを目標に、まず、ポリイミドの酸成分となる3、4、3'、4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（BPDA）の合成法を開発し¹⁾、ついで、このBPDAを用いた新規のポリイミドの開発を進めてきた。その結果得られたポリイミドフィルムは、従来最高の耐熱性と言われたPMDA型ポリイミドを上回る耐熱性を示し、機械的性質、耐薬品性、低線膨張などに優れた特性を有するものであった。この新しいポリイミドフィルムは「ユープレックス」の商品名で上市され、現在標準グレードとしてSおよびRタイプ²⁾が市販されている。

BPDAは出発原料として無水フタル酸を用い、これをエステル化した後、Pd系触媒の存在下フタル酸エステルの酸化カップリング反応による二量化を行い、ついで得られた二量体を精製、加水分解、無水化することで得られる。このカップリング反応では触媒系を調整することにより、対称型の3、4、3'、4'-BPDA（s-体）あるいは非対称型の2、3、3'、4'-BPDA（a-体）を選択的に合成することが可能である。ポリイミドフィルム用ではs-体ベースが好適であり、一方、a-体ベースのポリイミドは溶解性等に優れ取り扱いが容易であることの特徴を生かした用途への利用展開を図っている。

本項では、これら二種類のBPDAを用いて得られるポリイミドの特徴を述べた後、両者から得られるポリイミドの特性差を利用した加熱圧縮成形用ポリイミド粉末の合成および成形体の特性について述べる。

2. 実験

ポリイミド形成用原料モノマーのうち、酸二無水物成分として3、4、3'、4'-ビフェ

ニルテトラカルボン酸二無水物 (s-BPDA)、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (a-BPDA) (以上宇部興産社製) を用いた。ジアミン成分として、p-フェニレンジアミン (PPD、デュポン社製)、4, 4'-オキシジアニリン (ODA)、2, 2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル) プロパン (BAPP)、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ) ベンゼン (TPE-R) (以上和歌山精化工業社製) およびヘキサメチレンジアミン (HMDA) (和光純薬工業社、試薬) を用いた。HMDAは減圧蒸留精製をしたものを、その他については未精製で用いた。これらモノマー類の構造式を図-1に示す。反応溶媒にはN-メチル-2-ピロリドン (NMP、三菱化学社製) を用いた。

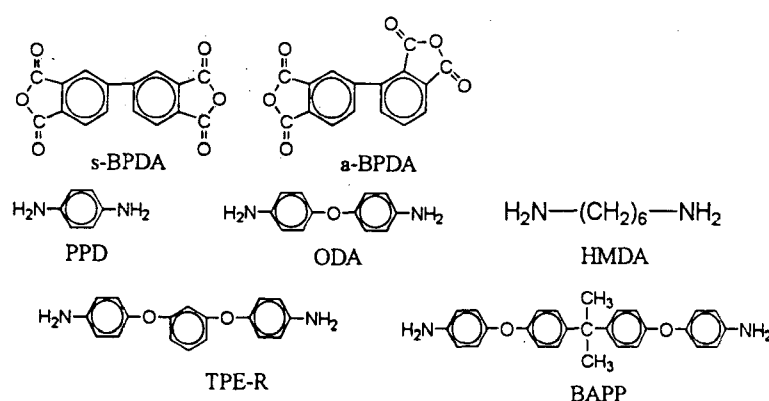


図-1 使用した各種モノマーの構造式

ポリイミドフィルム (25 μm 程度) の作成は、対応するポリアミック酸NMP溶液 (18重量%のモノマー濃度で溶液粘度が100 Pa \cdot s程度) を用い、常法により流延製膜、加熱脱水により行った。HMDAをジアミン成分として用いた場合にはこの方法では良好なフィルムが得られなかったため、NMP中加熱脱水反応にてポリイミドを合成し、粉末として得たポリマーを熱プレス成形によりフィルム状とした。また、加熱圧縮成形用ポリイミド粉末の合成および成形は公知の方法³⁾によった。

3. s-およびa-BPDAを用いたポリイミドフィルムの特性

s-およびa-BPDAを酸二無水物成分として用いたポリイミドの特性については、種々の報告例^{4~7)}がある。表-1に、二種のBPDAと各種ジアミンを用いて得られたポリイミドフィルムの、DSC測定によって得られたガラス転移温度 (T_g) の評価結果を示す。

表-1 各種ポリイミドフィルムのガラス転移温度 ($^{\circ}\text{C}$)

	s-BPDA	a-BPDA
PPD	(380~400)	(>400)
ODA	285	330
BAPP	246	267
TPE-R	230	250
HMDA	145	150

T_gには、熱処理温度依存性が見られ、処理温度上昇とともに高温側にシフトする傾向がある。表-1は、残存揮発分による重量減少が見られなくなる温度以上（具体的には300°C以上あるいはT_gよりやや高温）、熱劣化が明瞭に認められない温度以下にて熱処理を行ったものについて得られた結果である。PPDをジアミンとして用いた場合には、T_gが高く上記の熱処理を行ったフィルムにはT_gが明瞭に認められなかったため、370°Cの熱処理で得たサンプルについてDSC測定の結果を示した。この結果は、粘弾性測定により得られた結果⁶⁾とほぼ同等である。

検討の範囲内では、同種のジアミンを用いた場合常にa-BPDA系のポリイミドのT_gが高く、この傾向は高温のT_gを与えるジアミンを用いた場合ほど顕著となっている。高T_gを与えるジアミンは、分子構造がより剛直であり、一般的には分子運動のしやすさ、自由体積、分子間力等の因子にてT_gの高低は説明されている。a-BPDAは屈曲構造を持った分子であり、得られるポリイミドの密度はs-BPDAを用いた場合と比較して小さい⁶⁾。以上からの直感的推察では、a-BPDAを用いたポリイミドのT_gが低いことが予想される。しかし、a-BPDAを用いたポリイミドは、主鎖骨格が大きく屈曲構造となっており、剛直なジアミンを用いたポリイミドほどビフェニル骨格まわりの回転運動が制限を受けるため、a-BPDAベースのポリイミドのT_gが高くなったものと考えられる。

表-2に各種ジアミンを用いたポリイミドフィルムの引張弾性率の測定結果を示した。

表-2 各種ポリイミドフィルムの引張弾性率 (GPa)

	s-BPDA	a-BPDA
PPD	8.8	脆い
ODA	3.4	2.7
BAPP	2.7	2.3
TPE-R	3.6	2.6
HMDA	-	1.9

s-BPDAタイプのポリイミドは、主鎖骨格の直線性が良好であることより、流延製膜フィルムは面配向しやすく⁷⁾そのため高弾性率、低線膨張係数である特徴を有する。一方、a-

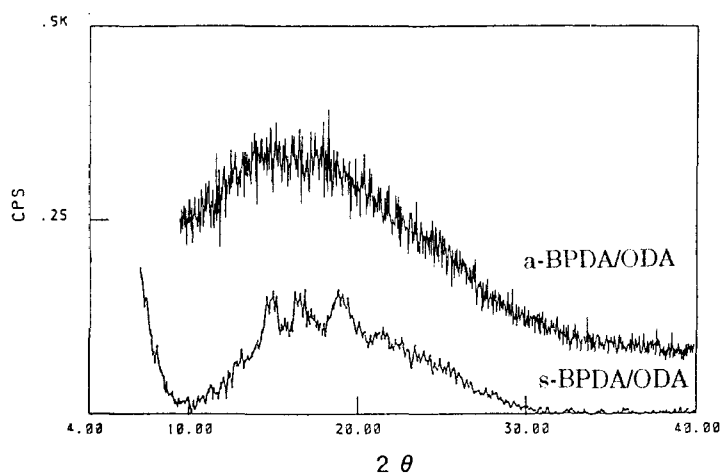


図-2 ポリイミドフィルムの広角X線散乱ダイヤグラム

BPDAより得られるポリイミドは主鎖骨格の直線性が良好でなく、そのため弾性率はs-BPDA系のそれより小さい。図-2に、s-BPDA/ODA、a-BPDA/ODAフィルムの広角X線散乱(透過法)ダイヤグラムを示す。s-BPDA/ODAフィルムの場合には結晶性散乱にもとづく明瞭なピークが認められるが、a-BPDA系ではブロードな非結晶性散乱パターンが認められるだけである。他のジアミンを用いた場合にもほぼ同様な結果を得ており、s-BPDAを用いたポリイミドは結晶性ポリマーになりやすく、a-BPDAを用いたポリイミドは非結晶性ポリマーを与えると結論づけられる。a-BPDAは骨格が大きな屈曲構造となっていること、非対称性であり結合様式として頭-頭、頭-尾、尾-尾の三種が考えられ明瞭な結晶構造を取り得ないため、非結晶性ポリイミドを形成すると考えられる。

分子構造の違いに起因する特性上の違いは、Tg、弾性率以外にも認められ、特にa-BPDAベースのポリイミドは溶解性を有し取り扱いが容易であることから、各種ワニス用途への利用展開が図られている。また、一般的な非結晶性ポリマーと類似の挙動を示し、Tg以上の温度で急激な弾性率低下を示し、熱可塑性ポリマーと類似の加工が行える。

4. 加熱圧縮成形用ポリイミド粉末へのa-BPDAの利用

デュポン社の「ベスペル」⁸⁾はポリイミド粉末を加熱圧縮成形して得られる成形品である。この樹脂はPMDA/ODAを基本構造とし、融点を持たず有機物として最高の耐熱性を有する。さらに、高耐熱、高性能を有するものとして宇部興産(株)が開発した成形体として「ユピモール-S」があり⁹⁾、s-BPDA/PPDを基本構造としている。これらの原料粉末の構造は、結晶性ポリマーの球晶類似の構造をとり、酸成分/アミン成分の違いにより特徴的な形態を示すことが報告されている¹⁰⁾。ユピモール-Sは、高弾性率、高剛性、高耐熱性、優れた摺動特性を有し、特徴的にはプラスチックとセラミックを兼ね備えた特性を持ち、これらの特徴が生かせる用途に展開がなされている。しかし、伸びが小さく、衝撃強度が低い等の欠点があり、特に二次加工性に問題を残している。

上記欠点は、s-BPDA/PPDポリイミド粉末の高結晶性と高Tgによる、熱融着性能の乏しさに起因している。原料ポリイミド粉末の結晶性低下の目的のため、s-BPDAの一部をa-BPDAに置換した粉末を用いることにより、これらの欠点の改良を試みた¹¹⁾。a-BPDA置換により結晶性は大幅に変化することが期待され、Tgは上昇傾向、熱劣化特性変化は僅かであるため、粉末の特性改良用モノマーとしては最適であると考えられる。

表-3に種々のモル比で製造したポリイミド粉末の分析結果を示す。

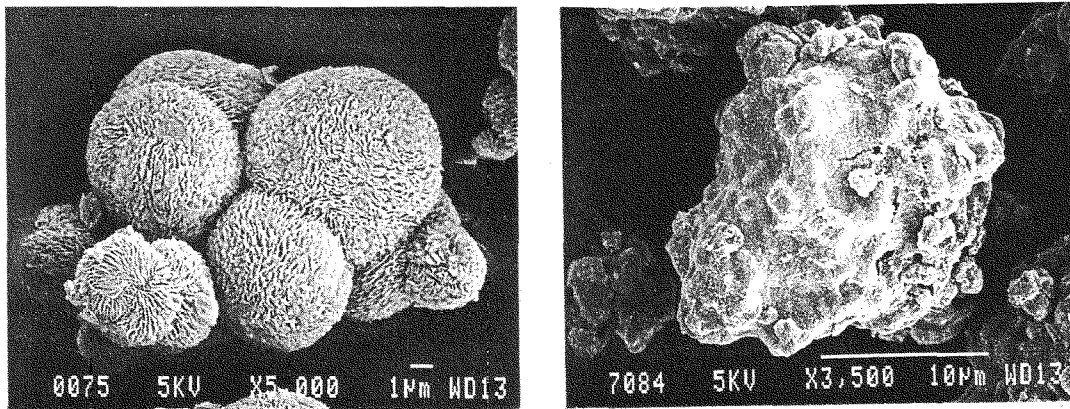
表-3 各種ポリイミド粉末の分析結果

モル比 s-BPDA:a-BPDA:PPD	略称	対数粘度 η inh(dl/g)	直径 (μ m)	結晶化度 (%)
100 : 0 : 100	S	0.65	5~9	37.3
98 : 2 : 100	SA-2	0.62	5~8	36.1
95 : 5 : 100	SA-5	0.63	5~8	35.3
90 : 10 : 100	SA-10	0.62	5~8	32.6
80 : 15 : 100	SA-15	0.63	5~8	28.1

対数粘度は、濃硫酸の0.5 g/dl溶液を用い、30℃にてキャノンフェンスケ型粘度管で得た結果である。粉末の直径は一次粒子についてのものであり、光学顕微鏡およびSEM写真から見積もった値である。結晶化度は、広角X線散乱ダイヤグラムより結晶性と非結晶性散乱強度を分離し、ルーランドの方法により解析して得られたものである。

a-BPDAとPPDとの間でのイミド化反応は、反応性が悪く高分子量のポリイミドは得られにくいという報告⁶⁾もあるが、表-3の結果は重大な反応障害は生じていないことを示している。

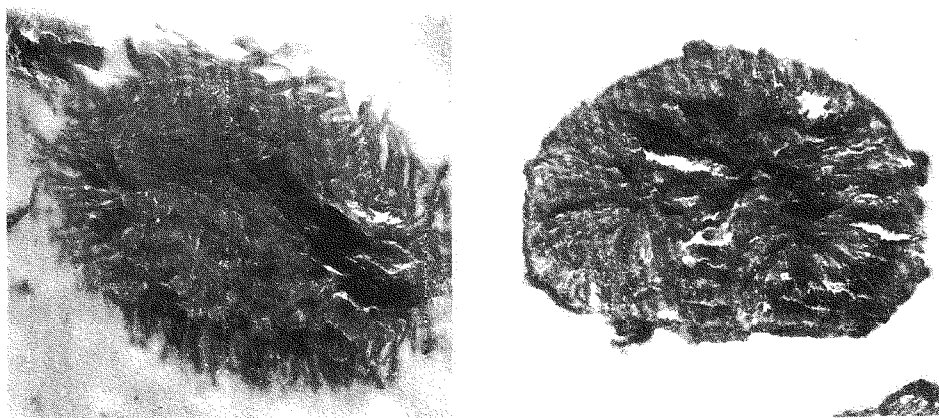
SおよびSA-10粉末のSEM写真を図-3に示した。S粉末は球晶状の球体であり、報告されている結果¹⁰⁾と同等である。一方、SA-10粉末は明瞭な球構造を示さず、無定形のポリマーが球体上付着したような構造をしている。SおよびSA-10粉末の超薄切片のTEM写真を図-4に示した。この図からは、S粉末は中心から放射状に結晶が成長した構造をしているのに対して、SA-10粉末は内部はS粉末の構造とほぼ同等であるが、表面は無定形のポリマーに覆われた二重構造となっていることが分かる。



S

SA-10

図-3 SおよびSA-10粉末のSEM写真



S

SA-10

図-4 SおよびSA-10粉末のTEM写真

図-5にSとSA-10粉末の広角X線散乱ダイヤグラムを示した。両者とも同じ散乱ダイ

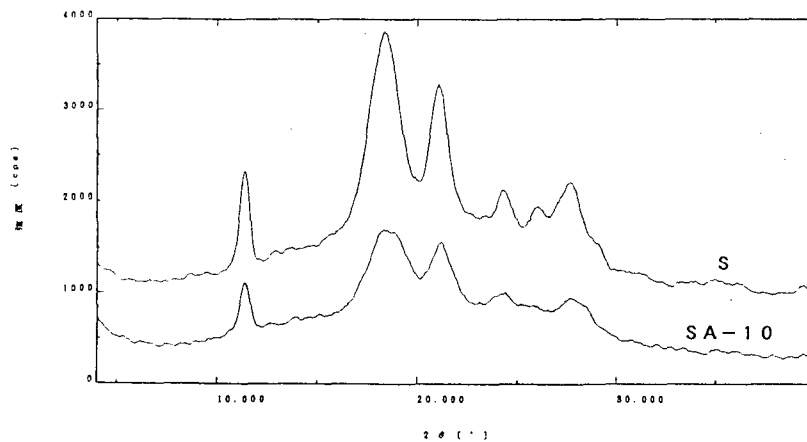


図-5 SおよびSA-10粉末の広角X線散乱ダイヤグラム

ダイヤグラムを示しており、少なくとも両者のダイヤグラムが得られるための結晶部分の構造については同じであることを示している。図-6に、各粉末の結晶化度とa-BPDAによる置換割合との関係について示した。図中直線は、s-およびa-BPDA由来のポリイミドが共重合することなく全く独立に重合し、かつ、s-BPDA由来のポリイミドの結晶化度はホモポリマーと同等であるとして仮定して見積もった結晶化度の組成比依存性である。図からは、a-BPDAの割合が10%程度までは、明確な共重合体の存在は少ないことが理解できる。即ち、この組成の範囲でSA粉末内部はs-BPDA/PPDのホモポリマー、外層はa-BPDA/PPDのホモポリマーで大部分構成されていると思われる。

a-BPDAから得られるポリイミドは非結晶性であり熱可塑性ポリマー類似の挙動を示すことは先に述べた。SA粉末の表面が主としてa-BPDA由来の非結晶性ポリイミドで覆われているため、従来のユピモール-S原料粉末の有する熱融着性の乏しさが大幅に改良されることが期待される。表-4にSおよびSA粉末を原料として得られた成形体の力学的特性の評価結果を示す。

表-4 各種粉末を用いた成形体の力学的特性

粉末	曲げ強度 (MPa)	曲げ弾性率 (GPa)
S	102	8.4
SA-2	118	7.9
SA-5	147	7.2
SA-10	169	6.1
SA-15	154	5.7

表より、少量のa-BPDA置換にて物性向上特に曲げ強度の向上が見られ、熱融着性の改良効果が大きなことが分かる。これは、従来のユピモール-Sの融着性不良による成形体中の欠陥部分の減少で説明できる。一方、a-BPDAによる過度の置換は、曲げ弾性率および強度の低下が見られ、a-BPDA/PPDポリイミドの本来有する弾性率および脆さが顕著に生じたためと思われる。a-BPDAによる置換割合が少量から力学的特性向上に効果を示

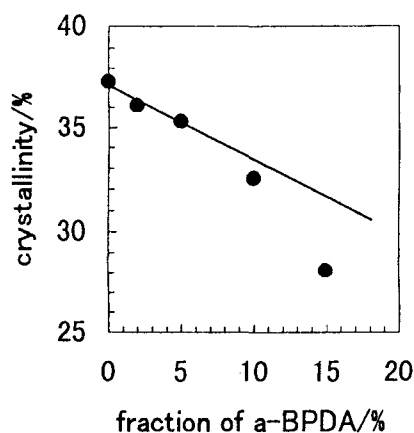


図-6 a-BPDA分率と結晶化度の関係

すことは、生成するポリイミド粉末が単なるランダム共重合体となることなく、粉末の界面が特徴的に改質されるためであると考えられる。

SA粉末の合成は、特に多段重合等の二重構造を形成するための重合方法はとっていない。従って、本来は共重合ポリイミドが形成されるはずである。この系のポリアミック酸溶液を用いた流延製膜によって得られるポリイミドフィルムは均質であり、特性も各モノマー分率を考慮した場合の平均的なものである。SA粉末のような多層構造の形成は、重合様式即ち溶液中での重合結晶化機構そのものが関与していると考えられる。

一般に結晶性の良好なポリイミドを与えるポリアミック酸溶液を加熱すると、イミド化の進行とともに粉末の析出が見られ、粒度の揃った球状のポリイミド粉末が形成される。逆に、非結晶性のポリイミドを与えるポリアミック酸溶液を加熱した場合にはイミド化の進行とともに、ゲル状を呈するか、溶解性を有し粘性溶液を形成する。a-BPDA/PPD系の場合には、温度上昇とともに一旦ゲル状となり次いで粒度分布の大きい無定形の粉末が分散するペーストを形成する。両者が混在するSA粉末重合の場合には、イミド化の進行につれて結晶性が良好で溶解性の乏しいs-BPDA/PPDブロックが優先的に溶液系外に除去されやすく、a-BPDA/PPDに富むブロックが溶液系内に残存しやすい。このため両BPDAの平衡がずれ、最終的にほとんどs-BPDA/PPDのみからなる球状の結晶性ポリイミド粉末上に、非結晶性で無定形の大部分a-BPDA/PPDからなるポリイミドが付着する形でSA粉末が形成されたものと推定される。s-およびa-BPDAは異性体の関係であるが、両者から得られるポリイミドの特性差が大きいため生じた現象であると思われる。

5. 結語

二種類のビフェニルテトラカルボン酸二無水物を用いて得られるポリイミドの特性と、特性差を利用した応用例の一部を紹介した。s-BPDAを用いて得られるポリイミドはユープレックス-Sフィルムに代表されるように、高耐熱、高弾性、化学的安定性等のハイパフォーマンスの機能材料として幅広い利用がなされている。一方、a-BPDAを用いたポリイミドは、溶解性が着目されこの特徴が生かせる分野にて応用展開がなされてきた。今回の報告は、従来

あまり着目されてこなかった、a-BPDA系ポリイミドの熱可塑性を有効に利用する立場で検討がなされたものである。今後は、二種類のBPDAを有機的に結び付けることにより、BPDA型ポリイミドのさらなる応用展開が期待される。

6. 参考文献

- 1) 板谷、吉本, *J. Org. Chem.*, **38**, 76(1973); 加島等, *J. Catalysis*, **29**, 92(1973); 塩谷、吉本、板谷, *J. Mol. Catal.*, **18**, 23(1983); 塩谷、板谷、稲垣, *J. Mol. Catal.*, **34**, 57(1986).
- 2) 特開昭55-7805; 特開昭62-48726; 佐藤, *プラスチック*, **34**, 93(1983); 佐藤, *電子材料*, **23**, 67(1984).
- 3) 特開昭61-241326; 特開平1-266314.
- 4) Y. Imai, T. Inoue, M. Kakimoto, *Polymer Preprint*, **43**, 3178(1994).
- 5) 特開昭61-143433; 特開昭61-143434.
- 6) M. Hasegawa et al., *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **9**, 367(1996).
- 7) M. Hasegawa et al., *Macromol.*, **29**, 7897(1996).
- 8) 片岡俊郎、鈴木篤, *プラスチック*, **41**, 44(1991).
- 9) 森弘昭, *高分子*, **38**, 425(1989).
- 10) 永田康久、大西祐輝、梶山千里, *高分子論文集*, **53**, 63(1996).
- 11) 特願平8-138550.