

# テトラカルボン酸ジエステルからのイミド化反応とその工業的応用

宇部興産(株)高分子研究所 山口裕章

## 要旨

芳香族テトラカルボン酸二無水物とアルコール類との反応から得られるジエステル体とジアミン類との等モル混合溶液を用い、熱イミド化反応の特性を検討した。十分な高分子量が得られるモノマー種を選択性や反応の特徴から、原料系と生成系の相互溶解性が重要であることが分かった。この反応の特徴を利用して、発泡ポリイミドの成型検討を行い、非常に耐熱性のある高信頼性の発泡体が得られることが分かった。

## 1. 緒言

テトラカルボン酸二無水物にエタノール等の低級アルコールを作用させるとジエステル体（ビスハーフェステル）を形成する。このジエステル体と等モルのジアミン混合溶液（溶媒は任意に選択される）を調製し、適当な加熱処理を与えることで、高分子量のポリイミドが形成されることは古くより知られている。工業的には（1）Skybond、PMR-15等のコンポジット材料やSolimide等に見られる発泡ポリイミドの合成法<sup>1)</sup>、（2）高濃度低粘度溶液が形成できるため段差平坦化用のコーティング材料、（3）特に脂肪族ジアミンからのポリアミック酸形成時の不溶性塩形成回避手段として等の応用が検討されている。一般にBTDA（ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物）誘導体からの反応例が有名で実用例も多い。我々は異性体関係にある2種のBPDA（ビフェニルテトラカルボン酸二無水物）からのテトラカルボン酸ジエステル経由のイミド化反応を検討し、工業的に応用可能な技術を見出したので紹介する。

## 2. 実験

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）、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（BTDA）を用い、ジアミン成分としてp-フェニレンジアミン（PPD）、4,4'-オキシジアニリン（ODA）、1,3-ビス（4-アミノフェノキシ）ベンゼン（TPE-R）、2,2-ビス（4-アミノフェノキシフェニル）プロパン（BAPP）、ヘキサメチレンジアミン（HMDA）を用いた。HMDAは減圧蒸留で精製し、それ以外は未精製で用いた。

芳香族テトラカルボン酸二無水物のジエステル体形成は、酸二無水物成分1モルに対して少なくとも2倍モル当量以上のアルコール類（メタノール、エタノール等）中、ま

たは、2倍モル当量以上アルコール類を含有するN-メチル-2-ピロリドン(NMP)溶液中、50~80℃で反応している。反応時間は使用化学種にもよるが概ね0.5~5時間程度である。

上述のNMPを含有する場合のジエステル体合成の反応液に、用いた酸二無水物成分と等モルのジアミンを溶解したモノマー溶液を調製し、ガラス板上に流延製膜・熱処理を行うことで、フィルム状成型物を得ている。トータル熱処理時間は2時間程度であり、熱処理の最高温度は断わりの無い限り対応するポリイミドのT<sub>g</sub>+30℃である。

### 3. 結果と考察

BTDAを出発原料に用いたジエステル体経由のイミド化反応は良く知られており、コーティング膜としての被膜形成能は、出来るポリイミドの高次構造と関係することが指摘されている<sup>2~3)</sup>。Uchimuraらは、各種の酸二無水物とODAの系でイミド化反応速度と形成する被膜物性の相関を検討している。結論としては素反応としてのイミド化反応速度よりも反応途中の原料系と生成系の相互溶解性に大きく左右されるとしている。

#### 3.1 被膜形成能

s-BPDA、a-BPDA、BTDAを酸無水物成分とし、ジアミンとしてPPD、ODA、TPE-R、HMDAを用いた場合の、ジメチルエステルとジアミンの等モルNMP溶液(エステル化剤としてのメタノールを含有する)のキャスト被膜の特性を検討した。結果を表-1に示す。

表-1 各種モノマー組み合わせによるキャスト被膜特性

	s-BPDA	a-BPDA	BTDA
PPD	×	△	—
ODA	×	○	○
TPE-R	×	○	—
BAPP	○	○	—
HMDA	×	○	△

表-1の結果は、○:十分タフネスのあるコーティング膜ができる、△:十分ではないがコーティング膜はできる、×:失透したりキュア中にクラックが生じ被膜が形成できないことを示している。

s-BPDAから得られるポリイミド膜は一般的に結晶性が良好な場合が多く、a-BPDAから得られるポリイミド膜は基本的には非結晶性であることは良く知られている<sup>4~6)</sup>。s-BPDAを用いた系で唯一被膜が形成されたのはBAPPを用いたものであるが、バルキーな構造のジアミンで対応するポリイミドには明瞭な結晶性は認められない。結局ジエステル経由のポリイミド被膜形成は、できるポリイミドの結晶性の有無で選択性が決定されていることが分かる。この反応は加熱とともにイミド化が進行し、

徐々に分子量が増大する反応である（詳細は後述）。高分子量化は末端どうしが反応できる配位を取りうることが必須である。結晶性のポリイミドの場合、比較的分子量までは反応が進行するが、同時に結晶が形成されるようになり、系全体では不均質な反応場となるため高分子量化に限界が出てくるものと思われる。事実、表-1の○評価の被膜は透明であり、×評価の被膜は結晶形成により失透している。

### 3. 2 エステル化の程度と被膜形成能

反応機構を探る目的で種々のエステル化状態のテトラカルボン酸誘導体とジアミンの等モルNMP溶液を作成しコーティング膜の被膜特性を検討した。用いたエステル化体は、テトラメチルエステル、ジメチルエステル、ジメチルエステルの部分加水分解物、テトラ酸の4種類である。これらの検討結果を表-2に示す。

表-2 種々のエステル化状態からのコーティング被膜の状態

酸成分	状態	ジアミン	被膜状態
s-BPDA	テトラ酸	BAPP	○
	ジメチルエステル部分加水分解物	BAPP	○
	ジメチルエステル	BAPP	○
	テトラメチルエステル	BAPP	×
a-BPDA	テトラ酸	ODA	○
	ジメチルエステル部分加水分解物	ODA	○
	ジメチルエステル	ODA	○
	テトラメチルエステル	ODA	×

a-BPDAからのジメチルエステルの部分加水分解物は図-1の液体クロマトグラフィーの検討結果から分かるように、テトラ酸、モノメチルエステル、ジメチルエステルの混合体である。モノおよびジメチルエステル域に複数のピークが見られるのは

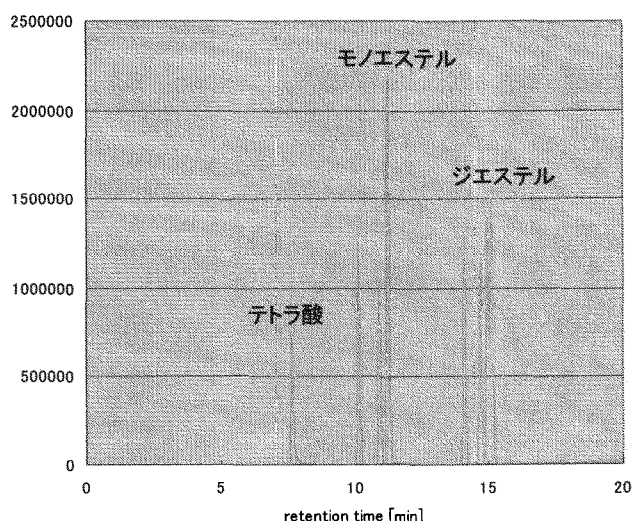
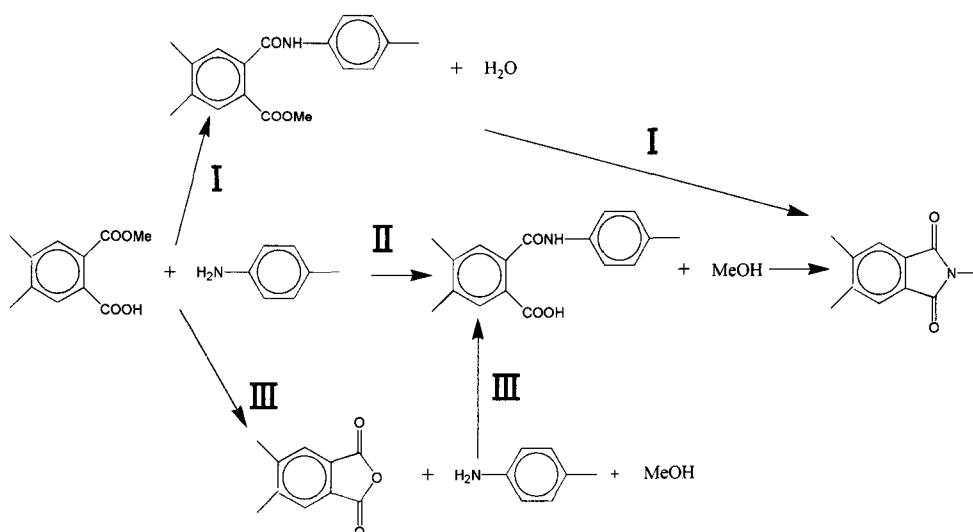


図-1 ジメチルエステル部分加水分解物の液体クロマトグラフィー結果

何れも異性体が存在する為である。s-PDAを用いた場合でも図-1とほぼ同様な結果が得られる。

表一 2 の結果からは、テトラメチルエステル体を用いた場合のみ被膜の形成が不可能であることを示している。テトラ酸、モノメチルエステル、ジメチルエステルに共通な特性は、いずれの化合物も加熱のみで酸二無水物を形成することである。実際 80℃程度から酸無水物の形成が認められるようになり、220℃付近ではほぼ反応は完結するようである。尚、BPDAの工業的製法は、一旦テトラメチルエステルを合成し、次いで酸触媒による加水分解でテトラ酸を形成し、脱水反応で酸無水物を得るというルートで得られている<sup>7)</sup>。

テトラメチルエステルから単なる加熱だけではBPDAは得られていないことから、テトラカルボン酸ジエステルからのイミド化反応には酸無水物形成が必須の反応ルートと思われる。以上の考察を反応スキームに示す(図一 2)。



図一 2 テトラカルボン酸ジエステルからの推定イミド化ルート

上述より、IIIの反応ルートが最も現象を説明でき、この反応により高分子量化を達成しようとする、反応性末端が常に衝突機会を持ち得るアモルファス状態を保つ事が反応速度以上に重要であることも理解できる。

### 3. 3 コーティング被膜特性

本検討で用いているテトラカルボン酸ジエステルとジアミンとの略等モルNMP溶液は、基本的にはモノマーを溶解した物であって、コーティング膜の熱処理中に高分子量化が同時に起こっていることを示している。図一 3 に a-BPDA/ODAの組み合わせのTG-MSフラグメントグラムを示す。図一 3は、メタノールの脱離温度域が85℃~230℃の間であり、図からは明瞭ではないが、ほぼ同様の温度域で水の脱離が見られていることを示している。今回検討したメチルエステル系ではいずれも同じような反応温度域となっており、これはポリアミック酸NMP溶液の反応水脱離温度域とは大きな差が無い。エステル化剤がエタノール、n-ブタノールと高分子量化するに

つれて、反応温度は高温化するようである。

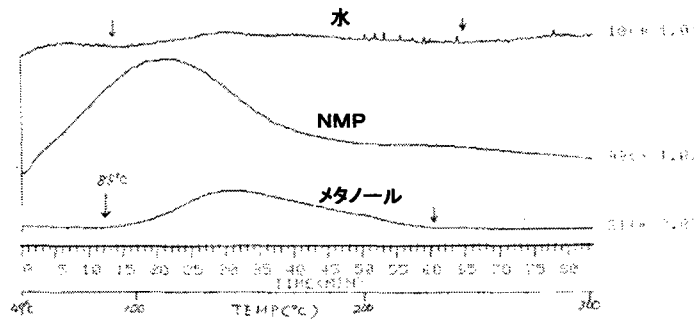


図-3 a-BPDA/ODA系NMP溶液のTG-MSフラグメントグラム

図-4には、熱処理の各段階で取得したコーティング膜をNMPに溶解し0.5g/dlの濃度で測定した対数粘度( $\eta_{inh}$ )、その時のIR測定から推算したイミド化率を、熱処理温度との関係でプロットしている。各温度での熱処理時間は30分である。

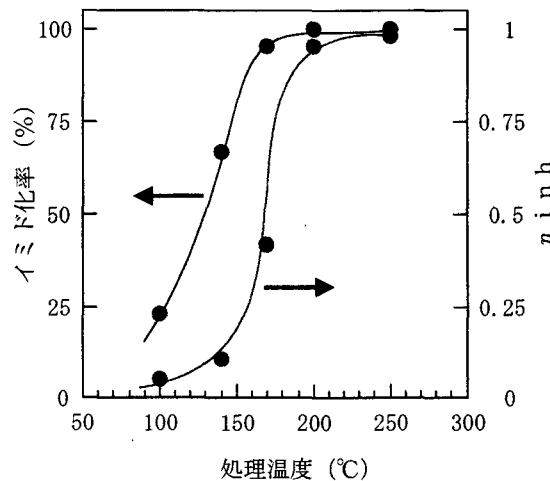


図-4  $\eta_{inh}$ 、イミド化率と処理温度の関係

図-4は、a-BPDA/BAPPの組み合わせで得られた結果である。図より分かるように処理温度が高温化するにつれてイミド化率は増大しているが、イミド化率が90%以上となってそここの分子量が認められるようになり、100%近くになって十分な分子量のポリイミド被膜となっていることが分かる。後述の発泡ポリイミドの形成技術と関係するが、イミド化率の低い段階(分子量が大きくない状態)では、コーティング膜は熔融流動性を保持していることが、ポリアミック酸経由のポリイミド被膜作成と異なる点である。

表-3 各種ポリイミド系での $T_g$ と到達分子量( $\eta_{inh}$ )の関係

酸成分	ジアミン成分	$T_g(°C)$	$\eta_{inh}$
s-BPDA	BAPP	246	1.32
a-BPDA	BAPP	265	0.97
a-BPDA	ODA	330	0.51

表-3に種々の組み合わせで検討した、最終的な到達分子量( $\eta_{inh}$ )と対応する

ポリイミドのT<sub>g</sub>を示した。傾向として、T<sub>g</sub>の低いポリイミドを与えるモノマーの組み合わせほど到達分子量が高いことが伺える。分子量の伸びは末端間どうしの出会いでから生起するものであり、T<sub>g</sub>の低いことがその機会を増すことに繋がっているようである。ジエステル経由のイミド化反応を用いて実用材料を設計しようとする場合、特に高T<sub>g</sub>の材料では、反応促進剤や可塑剂的な機能の利用技術が分子設計とともに重要なファクターであることが理解できる。

#### 4. 工業的応用例

これまで、テトラカルボン酸ジエステル経由のイミド化反応の特性やモノマー組み合わせの選択率について述べてきた。工業的にはこの反応を利用して、熱硬化性ポリイミドや発泡ポリイミドの製造に用いられている。ここではa-BPDAを酸成分に用いた発泡ポリイミドの例を紹介する。パラリンク系芳香族ジアミンを用いた場合、a-BPDAを用いたポリイミドはs-BPDAを用いた場合より常にT<sub>g</sub>が高いことが知られている<sup>3~4)</sup>。a-BPDA/PPD系ポリイミドではT<sub>g</sub>が420℃まで到達することが知られており、十分な強度やタフネスを有するポリイミド被膜ができる。

発泡ポリイミドの成型は種々の試みが成されているが、非熱可塑の直鎖状ポリイミドに限ると、テトラカルボン酸ジエステルとジアミンの当モル混合粉末（分子的に相溶している状態）に適切な手段によってエネルギーを与えることにより発泡成形体を得ている。粉末は脱アルコールや脱水反応が起こる主要な温度域（100～200℃）では溶融しており、離脱アルコールや水の作用により発泡する。この温度域では到達分子量が小さく溶融状態を保てることがこの技術の必須要件となっている。実際にはマイクロ波照射による急速加熱にて発泡させて、加熱の均一性を維持する方法をとっている。マイクロ波照射のみでは、到達分子量が小さく得られる成型体はもろいため、オープンによる後熟処理で重合度の向上やセル構造の固定化をはかっている。

図-5に製品の写真を示す。この発泡体は基本的にはオープン泡であり、そのセルサイズは0.1～1mm程度である。発泡倍率は200倍程度で適度なクッション性を有する軟質発泡体である。

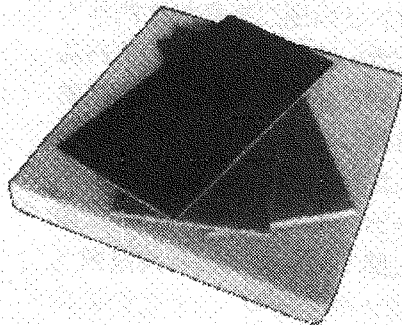


図-5 発泡ポリイミドサンプル例 (Upilex-Foam)

a-BPDA/PPDが主成分のポリイミドであり、この種の発泡体の中では最も高いT<sub>g</sub>（およそ400℃）を有していることと、直鎖状ポリマーから形成されているため樹脂自身がタフネスを有することが大きな特徴となっている。

製品特性例として、図-5には粘弾性測定結果、図-6には恒温熱重量減少測定結果、図-7には高温下1時間放置による短時間重量減少と体積減少測定結果を示した。

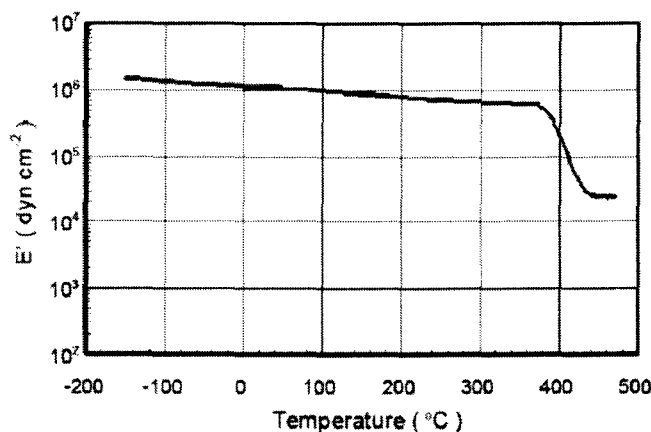


図-5 粘弾性測定結果

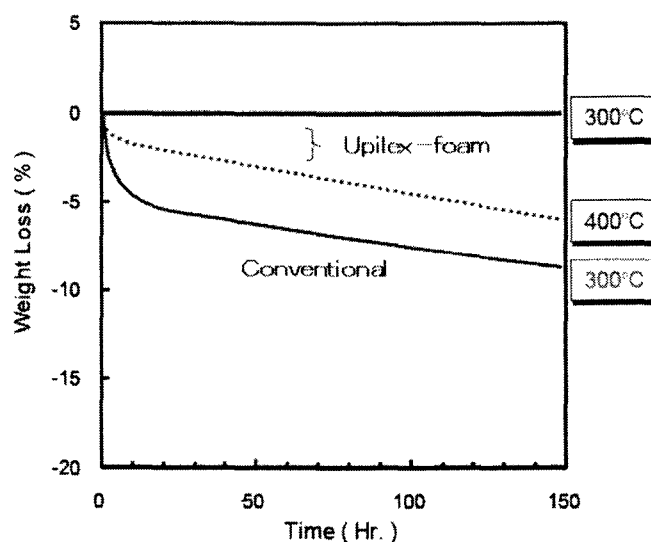


図-6 空气中放置での熱重量減少

図-5から、この発泡体のT<sub>g</sub>は400℃付近にあることが分かる。主成分はa-BPDA/PPDでありこのポリイミドのT<sub>g</sub>に近いが、発泡の安定性や整泡性の理由から多少の変性を行っているためややT<sub>g</sub>は低下している。図-6と図-7はいずれも耐熱性に関する検討例である。図-6は150時間までの空气中での熱重量減少を示しているが、300℃では殆んど重量減少は認められず、従来品と比べても格段に耐熱性が優れていることが分かる。図-7には高温側での短時間耐熱性を検討しているが、40

0℃においてやや体積収縮が認められるものの重量減少は僅少であることを示す。

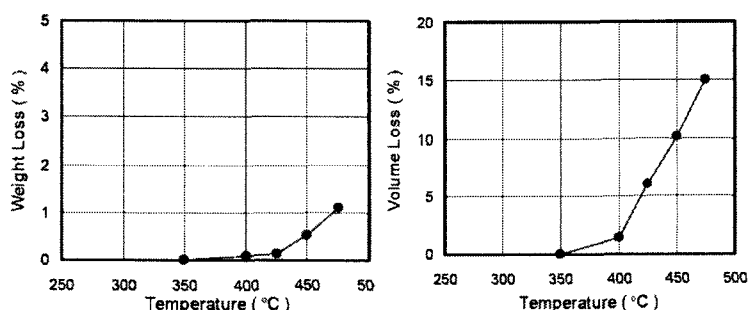


図-7 各温度1時間放置(空气中)での熱重量減少(左)と体積減少(右)

現在一年以上の期間での耐熱性を検討中である。クッション性を喪失した時点を超劣化と判断することになると、約4%の重量減少を示した時点がそれに対応する。400℃で約40時間、350℃では約600時間、300℃はまだ検討中ではあるが重量減少傾向を外挿して10000時間近くと推定している。

現在の用途は、特殊施設における配管断熱材料や高温実装プロセス(約400℃)におけるクッション材などである。また、低温環境での信頼性も高く、ロケットの燃料タンク(液体水素、液体酸素)の断熱保護材としても検討されている。いずれにしても非常に過酷な環境での信頼性を求められており、現時点では他の材料を探しえないという所で使用されている。現在の発泡体特性そのものを要求特性とせざるを得ないという状況であり、開発者冥利に尽きる製品である。

## 5. 参考文献

- 1) J.Gagliani et. al., U.S. Patent 4305796 (1981).
- 2) T.M. Moy, C.D. DePorter, and J.E. McGrath, *Polymer*, vol.34, No4, 819(1993).
- 3) Uchimura S. et.al., "*Polymers for Microelectronics*", KODANSHA, Tokyo, 603(1990).
- 4) Hasegawa M., Yokota R., Sensui N., and Shindo Y., *Macromolecules*, vol.32, No.2, 387(1999).
- 5) Chen Chunhai et.al., *High Perform. Polym.*, vol.17, No.3, 317(2005).
- 6) Yamaguchi H., *J. Photopolym. Sci.*, vol.16, No.2, 233(2003).
- 7) Shiotani A. and Itatani H., *J.Mol.Catalysis*, vol.34, No.1, 34(1986).