

H09

ポリイミド重合に使用するモノマーの超臨界  $\text{CO}_2$  中への溶解度(広大工)○福井 直也・(広大院工)(学)小林 史弥  
(正)春木 将司・(正)木原 伸一・(正)滝嶌 繁樹\*

## 1. 緒言

近年、強度や耐熱性、絶縁性に優れたエンジニアリングプラスチックの需要が高まっており、そのひとつにポリイミドがある。ポリイミドは、電気電子分野ではコーティング材や絶縁材等として利用され、一般的にはモノマーの状態で溶媒中に溶解させ、その後重合反応を行い目的の形状とする。しかしながら液体溶媒を用いる場合、(1)微細孔への浸透性が低い、(2)脱溶媒工程が必要、(3)溶媒蒸発時に空隙が生じるといった欠点があり、微細加工への適用は困難な状況にある。

これに対し、超臨界二酸化炭素(sc $\text{CO}_2$ )がもつ低粘性・低表面張力・高拡散性といった優れた溶媒特性を用いて、sc $\text{CO}_2$ 中に溶解させたモノマーを微細孔中に浸透・拡散させ、ポリイミドを重合する技術が注目されている。実用化にはモノマーを sc $\text{CO}_2$  中へ多量に溶解させなければならないが、sc $\text{CO}_2$ に対するポリイミドモノマーの溶解度はモル分率で  $10^{-6}$  ~  $10^{-5}$  程度と非常に低く、エントレーナを添加して溶解度を増加させる必要がある。本研究では、エントレーナ濃度を変化させ sc $\text{CO}_2$ に対するポリイミドモノマーの溶解度を測定することによりエントレーナ効果を明らかにすることを目的とする。

## 2. 実験装置と測定系

本研究で使用した流通型溶解度測定装置の概略図を Fig. 1 に示す。装置は大別して  $\text{CO}_2$  供給部、エントレーナ供給部、抽出部、トラップ部及び UV-スペクトル測定部から構成される。

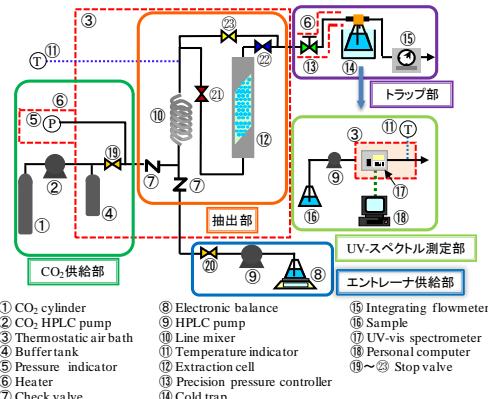


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

モノマーは抽出セル⑫にガラスビーズと共に充填しており、空気恒温槽③により所定の温度に維持している。また、系内は背圧調整弁⑬により所定の圧力を維持している。ラインミキサー⑩にはガラスビーズを充填しており、 $\text{CO}_2$ とエントレーナの混合を促進している。

測定方法は以下の通りである。まず抽出セル出口バルブ②を閉じた状態で  $\text{CO}_2$ を加圧導入した後、抽出セル入口バルブ②を閉じ抽出セルを測定圧力に保持した。 $\text{CO}_2$  流量の定常を確認した後、バイパスラインを通してエントレーナの供給を開始した。積算流量計⑯の値及び、コールドトラップ⑭の回収質量から  $\text{CO}_2$  及び DMF 供給量の経時変化を観察し、入口と出口のエントレーナ流量の収支がとれたことを確認した後、バルブ⑬を閉じ、①と②を開いてモノマーの抽出を開始した。抽出されたモノマーは一定時間毎に出口フラスコにて回収した。モノマーの溶解度は、UV-vis 分光光度計⑯より吸光度を測定し、予め作成した検量線により算出した。

測定したモノマーは、4,4-ジアミノジフェニルエーテル(ODA)と 1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物(PMDA)である。エントレーナには N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)を使用した。DMF はイミド化反応に干渉しない、ODA と PMDA の溶解度が高いといった特徴を有する。測定条件は、温度 323 K、圧力 20 MPa、DMF 組成 0~20 mol%とした。

## 3. 実験結果と考察

ODA、PMDA の検量線をそれぞれ Figs. 2, 3 に示す。

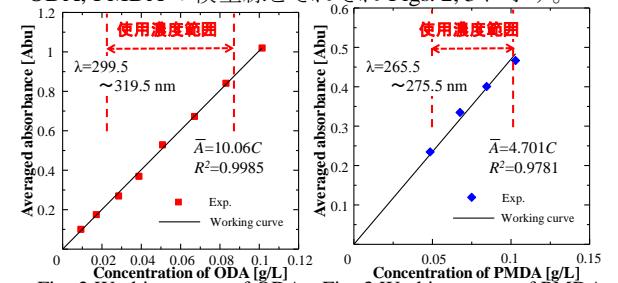
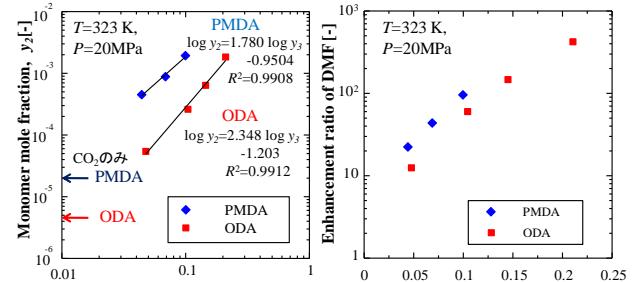


Fig. 2 Working curve of ODA. Fig. 3 Working curve of PMDA.

分析用の溶媒にはエントレーナと同じ DMF を使用し、回収溶液の吸光度が適切な範囲となるように調整した。ODA、PMDA の検量線作成はそれぞれピーク波長(309.5 nm)の前後 10 nm (299.5~319.5 nm)、及びピーク波長(270.5 nm)の前後 5 nm における吸光度の平均値を用いた。

DMF 組成に対する ODA と PMDA の溶解度の関係を Fig. 4 に示す。

Fig. 4 Relationships between concentration of DMF and solubilities of ODA and PMDA. Fig. 5 Entrainer effects on solubilities of ODA and PMDA in  $\text{CO}_2$ .(1:CO<sub>2</sub>, 2:ODA or PMDA, 3:DMF)

DMF 組成  $y_3$  が増加するにつれてモノマーの溶解度  $y_2$  が上昇した。また  $y_2$  と  $y_3$  を両対数で表現することによって DMF 組成と ODA、PMDA の溶解度の関係には高い直線性が得られた。Fig. 5 に DMF によるエントレーナ効果(DMF を添加することによる純  $\text{CO}_2$  中への溶解度に対する増加率)を示す。ODA 及び PMDA は純  $\text{CO}_2$  中への溶解度と比べ、DMF 組成約 5 mol%でそれぞれ 12.5 倍と 22.4 倍、約 10 mol%で 60.1 倍と 95.8 倍も高い溶解度を示した。よって  $\text{CO}_2$ に対する溶解度は PMDA の方が ODA より大きく、DMF を添加することによるエントレーナ効果も PMDA の方が高いことが分かった。

## 4. 結言

- 1)  $\text{CO}_2$ +DMF 系に対する 2 種類のポリイミドモノマー(ODA, PMDA)の溶解度を測定した。
- 2)  $\text{CO}_2$ に対する溶解度は PMDA の方が ODA より大きく、DMF によるエントレーナ効果も PMDA の方が高かった。

\*Tel. : 082-424-7713 ; E-mail : r736735@hiroshima-u.ac.jp