

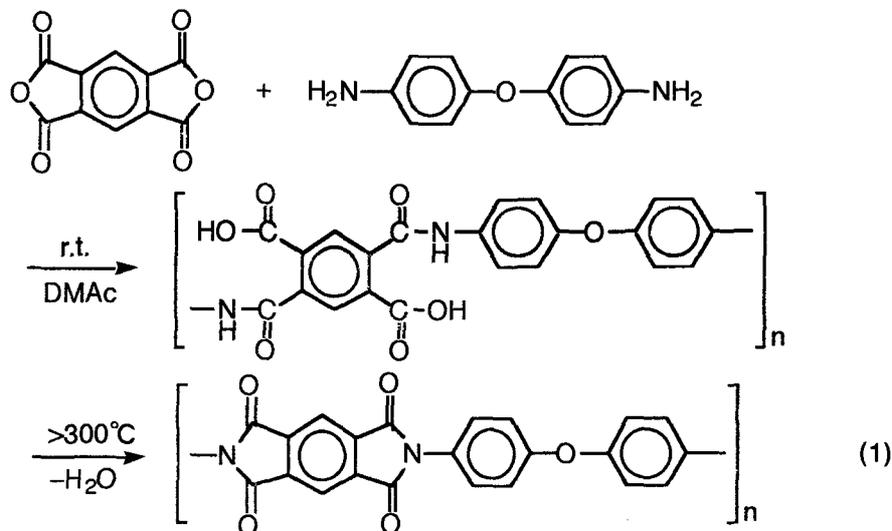
ポリイミドの合成法の展望

東京工業大学名誉教授

今井淑夫

1. はじめに

芳香族ポリイミドは 1965 年に米国 DuPont 社において実用化されて以来、現在でももっとも重要な高耐熱性を有する有機高分子材料として、航空宇宙産業のみならず電気・電子産業ほかの産業分野で広く利用されている [1-7]。芳香族ポリイミドは一般に二段合成法によって合成・製造されている。すなわち、まず芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンをアミド系溶媒中、室温下で開環重付加反応させることによりポリアミド酸溶液を得、これをフィルムや塗膜などに加工した後に、ポリアミド酸を加熱して固相で脱水環化反応（イミド化）させることによって有機溶媒に不溶で熔融しない芳香族ポリイミドが得られる。代表的な「Kapton」ポリイミドの合成反応式を式(1)に示す。

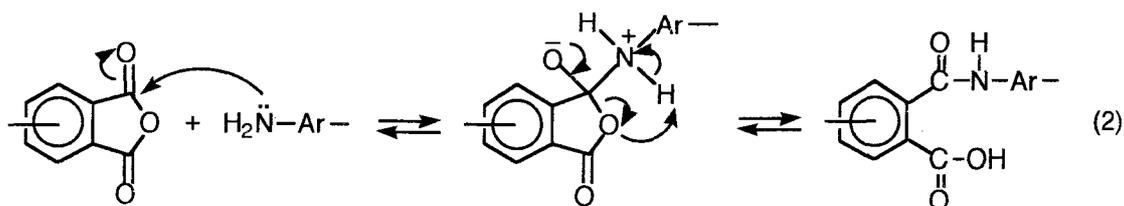


このポリイミドの二段合成法の問題点は、ポリイミドの前駆重合体であるポリアミド酸が室温下の溶液状態で不安定であることである。本稿では「ポリイミドの合成法の展望」という大きな課題の中から、ポリアミド酸の不安定性という避けることのできない問題に焦点を絞って議論することにし、これを化学的に解決する方法について述べる。すなわち、ポリアミド酸誘導体を経由するポリイミドの合成法とナイロン塩型モノマーからのポリイミドの一段合成法について紹介する。なお以下においては、代表的な芳香族テトラカルボン酸であるピロメリト酸由来のポリイミドを主として示すことにする。

2. ポリアミド酸の不安定性

古くから、芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンから得られるポリアミド酸溶液の粘度が合成直後から時間の経過とともに低下する現象が知られており、これは現在でも事実である。ただし、ポリアミド酸溶液の粘度低下の原因が、古くは、

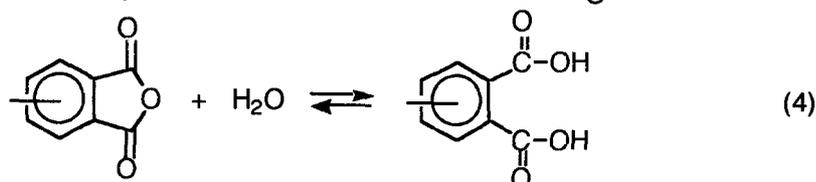
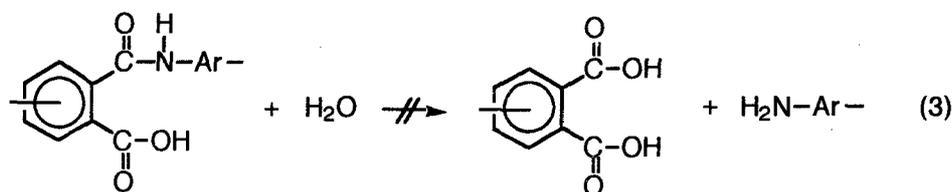
ポリアミド酸の加水分解による（その溶液中に存在する微量の水分による）として説明されたが [8-10]，その後，ポリアミド酸の生成反応が式(2)のような平衡反応であることが主として関わっていることが明らかになっている [11-14]。ここで，このような議論を進めるためには，溶液粘度の変化といったあいまいな尺度ではなくて，分子量（重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n ）の変化に着目する必要があること，溶液粘度は M_w によく対応し M_n には敏感でないことを前もって示しておきたい。



ポリアミド酸の合成法としては，ジアミンの溶液中に酸二無水物を固体（粉末状）のまま加えて開環重付加反応させる方法が広く採用されている。すなわち，この固-液混合溶液を室温下でかきまぜると，固体の酸二無水物の溶解とともにジアミンとの間で発熱を伴って開環重付加反応が起こり，短時間のうちに高分子量のポリアミド酸が生成する。この場合には，固体の酸二無水物の溶解拡散が律速であり，酸二無水物固体の表面近傍で局所的に M_w の高いポリアミド酸が生成し，見かけ上，重合溶液の粘度の急速な増大が見られる。言い換えれば，幅広い分子量分布 (M_w/M_n 比が2より非常に大きい) のポリアミド酸が生成する。

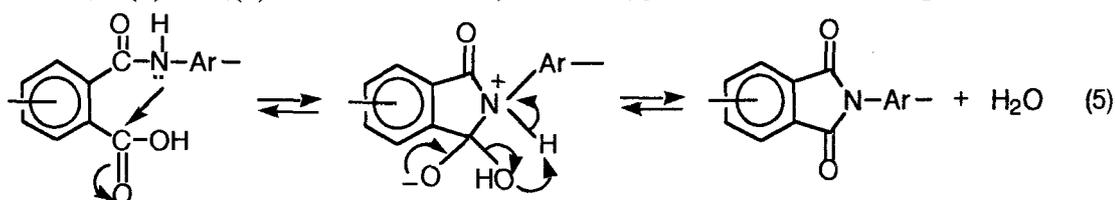
高純度の酸二無水物とジアミンを化学両論量（1対1）用いて無水条件下で溶液反応させて得られたポリアミド酸の場合，その M_n は時間の経過とともにほとんど変化しないが，その M_w は初めに急激に低下し（溶液粘度の急激な低下として観察される），その後，より確率的な分子量分布に近付いていく (M_w/M_n 比が2に近づく) ことが明らかになっている [11-14]。これは，先に式(2)に示したように，ポリアミド酸の生成反応が平衡反応（可逆反応）であることによってしている。すなわち，ポリアミド酸の分子鎖の切断反応（逆反応）と分子鎖の再結合反応（正反応）がくり返されて，ポリアミド酸が再平衡化することによっている。

ポリアミド酸は水分が存在すると，古くから指摘されていたように [8-10]，また当然のことながら，加水分解を起こしてポリアミド酸の分子量 (M_w と M_n ともに) が低下し [14]，その溶液粘度も低下する。具体的には，ポリアミド酸は 30°C で10日間に1ヶ所程度が加水分解を受ける (M_n が約半分になる) ことが示されている [14]。ポリアミド酸の加水分解は，式(3)のように水分によって直接加水分解を受けるのではなくて，式(2)の逆反応（ポリアミド酸の分子鎖の切断反応）によっていったんポリアミド酸鎖の末端に環状酸無水物が生成し，引き続いて式(4)に従ってこの環状酸無水物が加水分解を受ける経路をとることが定説となっている [15]。なお，こうして生成したポリアミド酸末端の芳香族オルトジカルボン酸は室温付近の温度では芳香族ジアミンと反応し得ない。



以上のように、ポリアミド酸の生成反応は平衡反応であり、しかもポリアミド酸が容易に再平衡化を起こすことは、2種類のポリアミド酸の溶液を混合する実験によって確かめられている。たとえば、化学構造が同じポリアミド酸の場合、高分子量のものと同分子量のものを溶液中で混合すると室温下では約2週間で平衡状態に達すること [16]、また、化学構造の異なる2種類のポリアミド酸の溶液を室温下で混合すると、この2成分からなるブロック共重合体が生成し、最終的にはランダム共重合体になること [17] が示されている。

このようにして生成したポリアミド酸を第2段階で加熱処理するとポリイミドが得られるが(式(5))、このポリアミド酸の加熱によるイミド化過程においても、ポリアミド酸の分子量 (M_w と M_n とともに) がいったん低下することが明らかにされている [18]。これは、式(2)のポリアミド酸の生成反応が発熱反応であることから、温度を高くすると平衡定数が小さくなって正反応よりも逆反応が起こりやすくなることに対応しており [19]、事実式(2)の逆反応による酸無水物の生成が確認されている [20,21]。さらに加熱を続けると生成するポリイミドの分子量がほぼ元の値に修復される(式(2)と式(5)の正反応による)ことが認められている [18]。



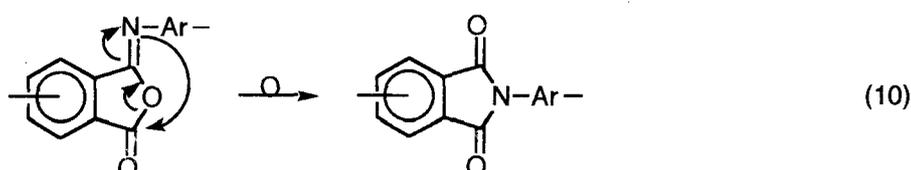
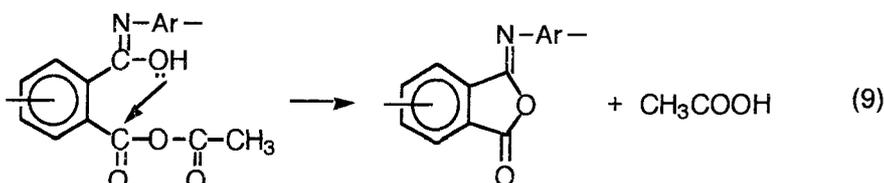
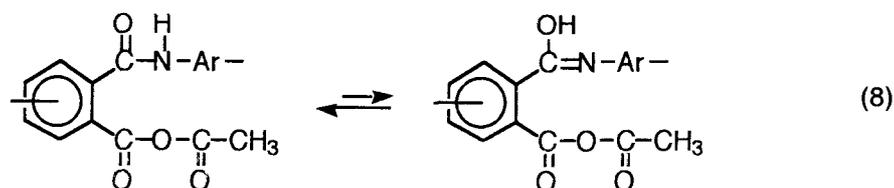
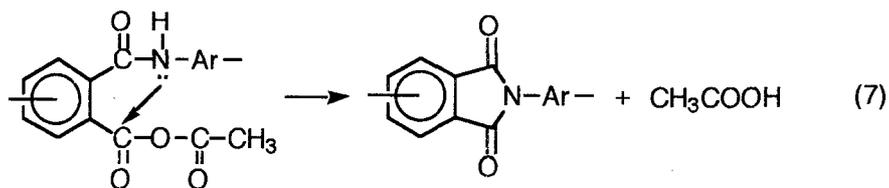
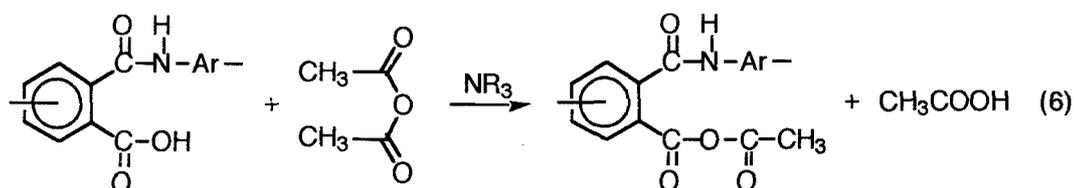
3. ポリアミド酸誘導体を経由するポリイミドの合成法

ポリアミド酸からのポリイミドの生成過程において、ポリアミド酸の分子量変化(低下)を避けるためには、式(2)の逆反応の基となるポリアミド酸のカルボン酸基を化学的に封鎖してポリアミド酸誘導体に変換すればよい。その方策の一つはポリアミド酸を化学的にイミド化させることであり、第二、第三の方策はポリアミド酸をそのアルキルエステルやトリメチルシリルエステルに変換することである。

3.1 ポリアミド酸の化学的イミド化

ポリアミド酸は、カルボン酸無水物と第三アミンの混合物などの脱水環化試薬を用いて室温~100℃で処理することによって、容易にポリイミドに転化することができる [10,22]。代表的な脱水環化試薬は無水酢酸-ピリジン系であるが [22,23]、これを用いた場合、厳密には、ポリイミドだけではなくその異性体に相当するイソイミ

ド構造も部分的に生成する。つぎにポリアミド酸の化学的イミド化に関わる反応式をまとめて示す。



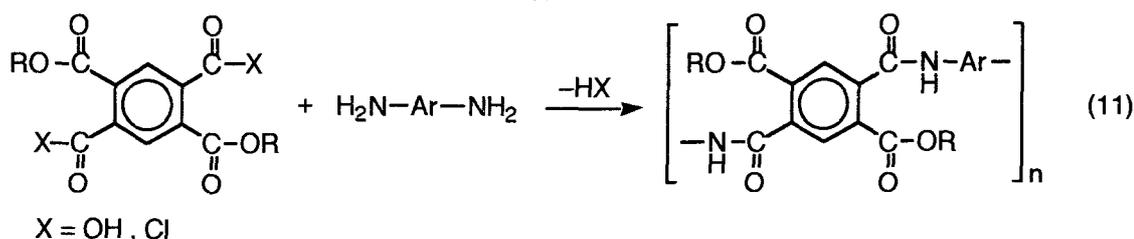
ポリアミド酸を無水酢酸-ピリジン系試薬で処理すると、まず式(6)に従ってポリアミド酸-酢酸混合酸無水物が生成する。これはポリアミド酸のカルボン酸基が封鎖された構造をとっており、溶液ならびに固体状態で安定であり、分子量変化を起こすことはない。このポリアミド酸混合酸無水物は、引き続き式(7)に従って、直ちに酢酸を脱離してポリイミドを生成する。なお、このポリアミド酸混合酸無水物は式(8)のように安定なケト型をとっているが、エノール型(不安定)に互変異性化が可能である。このポリアミド酸混合酸無水物のエノール体が式(9)に従って酢酸を脱離するとイソイミド構造が生成する。ここで、式(7)によって生成するポリイミドは安定な熱力学的生成物であり、一方、式(9)によって生成するイソイミド構造は不安定な速度論的生成物である。したがって、不安定なイソイミド構造は高温に加熱することによって、式(10)に従って異性化を起こして安定なポリイミドにすべて転化される。

ポリアミド酸の脱水環化試薬として、無水酢酸-トリエチルアミン系、無水トリフルオロ酢酸(第三アミンを併用しない)、ジシクロヘキシルカルボジイミドを用いて反応させると、ポリアミド酸からポリイソイミドが優先的に生成する[23]。ここでポリイソイミドの特徴について触れると、ポリイソイミドは、相当するポリイミドに比べて対称性に欠ける構造をもっているために有機溶媒に溶けやすく、ガラス転移点

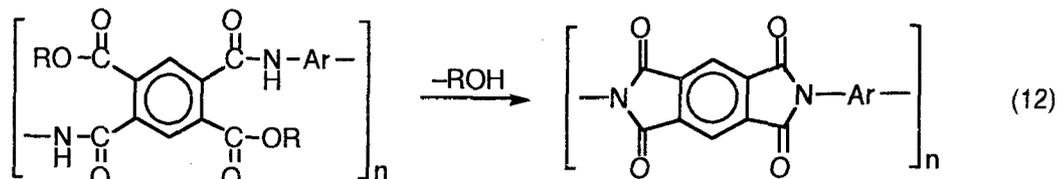
が低く、溶融粘度が低いこと、さらに揮発分を発生することなくポリイミドに転化できることなどの特徴があり、いわゆる加工性に優っている。

3.2 ポリアミド酸アルキルエステル

ポリアミド酸アルキルエステル（メチルエステルやエチルエステルなど）は、芳香族ジエステルジカルボン酸（芳香族テトラカルボン酸二無水物にアルコールを反応させて得られる）またはその高反応性誘導体のジエステルジカルボン酸クロリドを芳香族ジアミンと重縮合させることによって容易に得ることができる [24-27]。

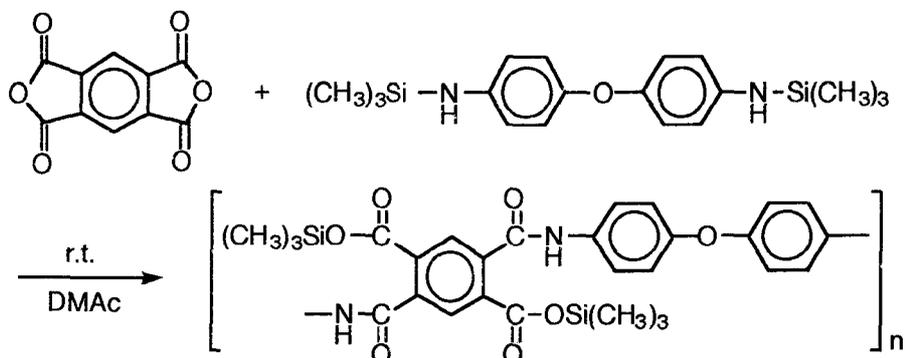


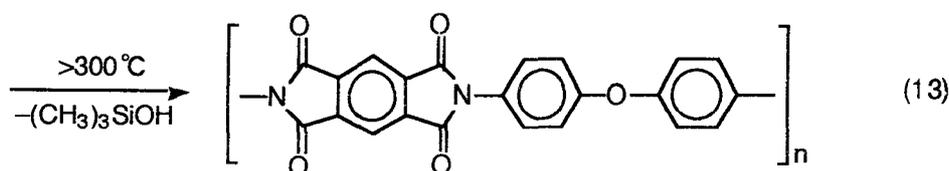
ポリアミド酸アルキルエステルの特徴は、相当するポリアミド酸に比べて有機溶媒に対して溶解性がよいことと、ポリアミド酸のカルボン酸基がエステルとして封鎖されているために、ポリアミド酸エステルの溶液は加水分解の恐れがなく溶液の安定性が非常によいことである [24]。ポリアミド酸アルキルエステルは加熱によってアルコールの脱離を伴ってポリイミドに転化することができるが (式(12))、ポリアミド酸の加熱による脱水イミド化に比べて、ポリアミド酸アルキルエステルの加熱によるイミド化はおそく、より高温を必要とする [24]。



3.3 ポリアミド酸トリメチルシリルエステル

ポリアミド酸トリメチルシリルエステルは、芳香族ジアミンの代わりに N,N'-ビス(トリメチルシリル)化したジアミンを用いて芳香族テトラカルボン酸二無水物との間で開環重付加反応させることによって、式(13)に従って容易に合成することができる [28-31]。そして、引き続きこのポリアミド酸トリメチルシリルエステルを加熱するとトリメチルシラノールの脱離を伴ってポリイミドに転化される。このシリル化芳香族ジアミンを用いるポリイミドの二段合成法は、先に式(1)に示した芳香族ジアミンからのポリイミドの古典的な二段合成法と類似している。





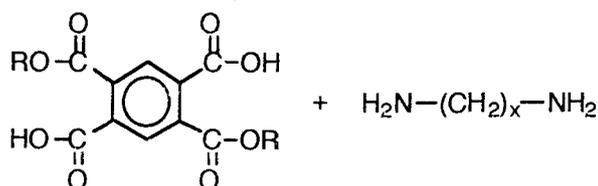
芳香族テトラカルボン酸二無水物とシリル化芳香族ジアミンの開環重付加反応によるポリアミド酸トリメチルシリルエステルの合成は、極性アミド系溶媒のみならず THF やジグライムのような極性の低いエーテル系溶媒、さらにクロロホルムなどの有機溶媒中で室温下に均一溶液系で行うことができ、高分子量のポリアミド酸トリメチルシリルエステルが容易に得られる。このように広範囲の有機溶媒が使えるのは、ポリアミド酸トリメチルシリルエステルが先にあげたポリアミド酸アルキルエステルよりも一層溶解性に富むからである。このポリアミド酸トリメチルシリルエステルの生成しやすさは、芳香族ジアミンからのポリアミド酸の生成の場合と比べて、ほぼ同等である。

ポリアミド酸トリメチルシリルエステルの特徴を挙げると、ポリアミド酸のカルボン酸基がトリメチルシリルエステルに変換されているために、溶解性に優れていることと、その溶液は水分さえ絶っておけば室温下で長期間にわたって安定であることである。なお、ポリアミド酸トリメチルシリルエステルは水分が存在すると加水分解を起こしてポリアミド酸となる。

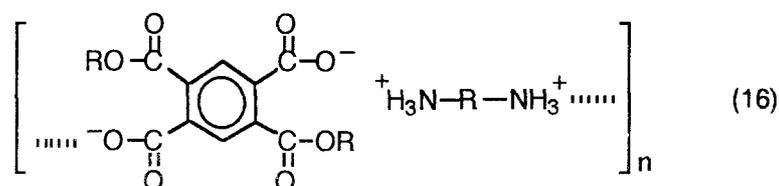
ポリアミド酸トリメチルシリルエステルの加熱によるイミド化は、式(13)に示したようにトリメチルシラノールを脱離しながら容易に進行する。この加熱イミド化は、従来のポリアミド酸の場合と同じ加熱条件下でイミド化を達することができるが、従来のポリアミド酸の加熱脱水イミド化と比較すると幾分速い。もちろん、ポリアミド酸アルキルエステルの加熱イミド化の場合よりもはるかに容易である。

4. ポリイミドの一段合成法

ポリアミド酸の不安定性という問題を回避する最善の策は、実質的にポリアミド酸を経由しないポリイミドの合成法、すなわち、ポリイミドの一段合成法である。ポリイミドの一段合成法は、今までに述べてきた二段合成法による芳香族ポリイミドの合成よりも以前の 1950 年代中頃にすでに提案されている。ピロメリト酸またはそのジエステルジカルボン酸と脂肪族ジアミンから得られるナイロン塩型モノマーを 250-320℃に加熱して熔融重縮合させると、式(14)に従って高分子量の脂肪族-芳香族ポリイミド（半芳香族ポリイミド）が得られるというものである [32]。

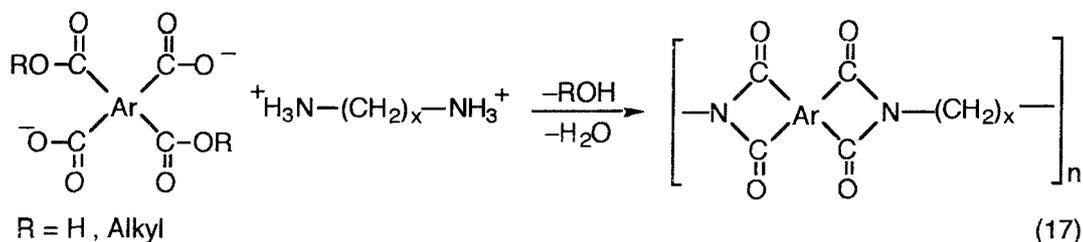


このように、重合温度が生成するポリイミドの融点やガラス転移点よりも著しく低いにもかかわらず、ナイロン塩型モノマーが固相のまま急速に重縮合が進行して高分子量のポリイミドが生成することは驚くべきことである。ナイロン塩型モノマーが固相状態でこれほど反応性が高いのは、実際の反応場がナイロン塩型モノマーの結晶内であって、両反応成分が近接位に濃縮された状態にあるからであると考えられる。すなわち、ナイロン塩型モノマーの両末端にあるカルボン酸イオンとアンモニウムイオンのイオン対が、固体塩モノマーの結晶の中で隣接して整然と配列されていて、あたかも疑似高分子のように連鎖状に並んでいるため(式(16))、わずかの熱エネルギーの補給だけで容易にイオン対が解離し、引き続いてすぐ近傍にある両反応成分が脱水反応してポリアミド酸を生成し、これが直ちに脱水イミド化反応を起こす、見かけ上一段階で重縮合が進行することによっていると推察される。



さらに、このようなナイロン塩型モノマーの高温固相重縮合が高圧力下でも容易に進行することが明らかになっている。たとえば、式(14)のピロメリト酸 (R=H) とドデカンジアミン (x=12) からなるナイロン塩型モノマーを 2200 気圧で 320°C に加熱し反応させると、1 時間というごく短時間のうちに重縮合が完結し、対数粘度数が 1.1 dL/g 以上の高分子量の半芳香族ポリイミドが生成する [38]。このナイロン塩型モノマーの高圧力下での高温固相重縮合の場合、重縮合によって副生する水が反応系内に密封されている状態のままでもかかわらず、このように重縮合が急速に進行して高分子量のポリイミドを生成することは、先の場合にも増してさらに驚くべきことである。

このナイロン塩型モノマーの高圧高温固相重縮合を適用することによって、式(17)に従って各種の芳香族テトラカルボン酸 (R=H) (とそのジエチルエステルジカルボン酸) と脂肪族ジアミン (x=6~12) から一連の半芳香族ポリイミドが得られている [38-44]。また、式(15)に従って、ピロメリト酸ジエチルエステル (R=C₂H₅) と芳香族ジアミンからの芳香族系ナイロン塩型モノマーの高圧高温固相重縮合によって芳香族ポリイミドが合成されている [45]。このナイロン塩型モノマーの高圧高温固相重縮合は、線状で化学構造の明確な高結晶性のポリイミドの合成法として単純で効果的な方法である。



5. おわりに

本稿ではポリアミド酸の不安定性の問題を取り上げ、これを化学的に解決する二つの方法について述べてきた。すなわち、ポリアミド酸誘導体を経由するポリイミドの合成法と、ナイロン塩型モノマーからのポリイミドの急速一段合成法である。これら以外にもこの問題の解決策が知られているが、それらについては割愛したので、さらに詳細について知りたい方は新刊の書物「最新ポリイミド：基礎と応用」[46]を参照していただければ幸いである。

6. 引用文献

- 1) デュポン社：日本特許出願公告，昭36-10999，昭37-97.
- 2) C. E. Sroog, A. L. Endrey, S. V. Abramo, C. E. Berr, W. M. Edwards and K. L. Olivier : *J. Polym. Sci., Part A*, **3**, 1373 (1965).
- 3) C. E. Sroog : *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, **11**, 161 (1976).
- 4) C. E. Sroog : *Prog. Polym. Sci.*, **16**, 561 (1991).
- 5) C. E. Sroog : in *Polyimides, Fundamentals and Applications*, M. K. Ghosh and K. L. Mittal, eds., pp.1-6, Marcel Dekker, New York (1996).
- 6) 今井淑夫：高性能芳香族系高分子材料，高分子学会編，pp.152-161，丸善 (1990).
- 7) 今井淑夫，岩田 薫：高分子構造材料の化学，pp.157-167，朝倉書店 (1996).
- 8) G. M. Bower and L. W. Frost : *J. Polym. Sci., Part A*, **1**, 3135 (1963).
- 9) L. W. Frost and I. Kesse : *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 1039 (1964).
- 10) R. A. Dine-Hart and W. W. Wright : *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 609 (1967).
- 11) P. M. Cotts and W. Volksen : *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, **242**, 227 (1984).
- 12) C. C. Walker : *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **26**, 1649 (1988).
- 13) T. Miwa and S. Numata : *Polymer*, **30**, 893 (1989).
- 14) J. A. Kreuz : *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **28**, 3787 (1990).
- 15) M. L. Bender, Y.-L. Chow and F. Chloupek : *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5380 (1958).
- 16) P. M. Cotts, W. Volksen and S. Ferline : *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **30**, 373 (1992).
- 17) M. Lee, D. Y. Yoon and W. Volksen : *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **29**, 1203 (1991).
- 18) P. R. Young, J. R. J. Davis, A. C. Chang and J. N. Richardson : *J.*

- Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **28**, 3107 (1990).
- 19) R. L. Kass : *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 2255 (1981).
 - 20) M.-J. Brekner and C. Feger : *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **25**, 2479 (1987).
 - 21) C. A. Pryde : *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **27**, 711 (1989).
 - 22) M. L. Wallach : *J. Polym. Sci., Part A-2*, **6**, 953 (1968).
 - 23) R. J. Angelo, R. C. Golike, W. E. Tatum and J. A. Kreuz : in *Recent Advances in Polyimide Science and Technology*, W. D. Weber and M. R. Gupta, eds., pp.67–91, Soc. Plast. Eng., New York (1987).
 - 24) 西崎俊一郎, 森脇紀元 : *工業化学雑誌*, **71**, 1559 (1968).
 - 25) 西崎俊一郎, 森脇紀元 : *工業化学雑誌*, **73**, 1873 (1970).
 - 26) F. M. Houlihan, B. J. Bachman, C. W. Wilkins, Jr. and C. A. Pryde : *Macromolecules*, **22**, 4477 (1989).
 - 27) M. Ueda and H. Mori : *Makromol. Chem.*, **194**, 511 (1993).
 - 28) Y. Oishi, M. Kakimoto and Y. Imai : *Macromolecules*, **24**, 3475 (1991).
 - 29) 今井淑夫, 大石好行 : *繊維学会誌*, **43**, P-435 (1987).
 - 30) Y. Imai and Y. Oishi : *Prog. Polym. Sci.*, **14**, 173 (1989).
 - 31) Y. Imai and Y. Oishi : in *Polymeric Materials Encyclopedia*, J. C. Salamone, ed., Vol. 8, pp.6232–6240, CRC Press, Boca Raton (1996).
 - 32) W. M. Edwards and I. M. Robinson : *U. S. Pat.* 2710853 (1955); *Chem. Abstr.*, **50**, 5753d (1956).
 - 33) V. L. Bell : *J. Polym. Sci., Part B*, **5**, 941 (1967).
 - 34) 今井淑夫 : *ポリイミド最近の進歩 1996*, 今井淑夫, 柿本雅明編, pp1–6, レイテック(1996).
 - 35) Y. Imai : *Adv. Polym. Sci.*, **140**, 1 (1999).
 - 36) Y. Imai, H. Nemoto and M. Kakimoto : *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **34**, 701 (1996).
 - 37) Y. Imai, T. Fueki, T. Inoue and M. Kakimoto : *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **36**, 1341 (1998).
 - 38) T. Inoue, Y. Kumagai, M. Kakimoto, Y. Imai and J. Watanabe : *Macromolecules*, **30**, 1921 (1997).
 - 39) K. Itoya, Y. Kumagai, M. Kakimoto and Y. Imai : *Macromolecules*, **27**, 4101 (1994).
 - 40) T. Inoue, M. Kakimoto, Y. Imai and J. Watanabe : *J. Photopolym. Sci. Tech.*, **8**, 299 (1995).
 - 41) T. Inoue, M. Kakimoto, Y. Imai and J. Watanabe : *Macromolecules*, **28**, 6368 (1995).

- 42) T. Inoue, M. Kakimoto, Y. Imai and J. Watanabe : *Macromol. Chem. Phys.*, **198**, 519 (1997).
- 43) M. Goyal, T. Inoue, M. Kakimoto and Y. Imai : *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **36**, 39 (1998).
- 44) Y. Kumagai, K. Itoya, M. Kakimoto and Y. Imai : *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **38**, 1391 (2000).
- 45) Y. Kumagai, K. Itoya, M. Kakimoto and Y. Imai : *Polymer*, **36**, 2827 (1995).
- 46) 今井淑夫, 横田力男編著 : 最新ポリイミドー基礎と応用, エヌ・ティ
ー・エス (2002).