

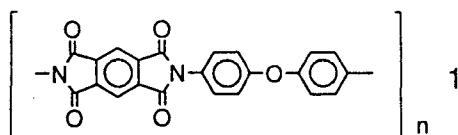
合成と化学構造制御

1.1 ポリイミド生成反応における副反応の制御

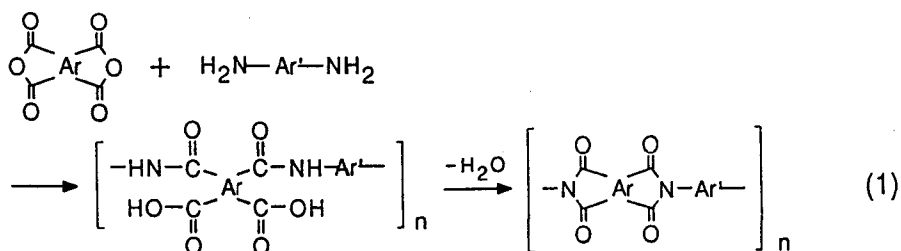
東京工業大学工学部
今井淑夫

1.1.1 はじめに

米国デュポン社のポリ(4,4'-オキシジフェニレンピロメリトイミド) 1 によって代表される芳香族ポリイミドは、開発されてから30年余りを経た今でも、高耐熱性の点で王者であり続けている極めて優れた高分子材料である^[1-3]。



このようなポリイミドの一群は、一般に不融不溶性の故に、芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物からポリアミド酸を経由して、可溶性のこの前駆体の段階で加工した後、これを加熱により脱水環化(イミド化)することによって合成、製造されている(二段合法) [式(1)]。



このようにポリイミドは極めて有用ではあるが、一方でポリイミドは幾分取り扱いにくい材料であることもまた事実である。それは、この前駆体のポリアミド酸が溶液の状態では保存安定性が悪いという問題を抱えており、また加熱イミド化の際に分子量が変化するという複雑さも加わっているからである。本稿では、まず、ポリアミド酸を経由するポリイミドの生成反応の問題点についてふれた後、このような副反応を伴う懸念のあるポリアミド酸を経由しないポリイミドの合成法について、具体的には、カルボン酸部分を保護したポリアミド酸誘導体を経由するポリイミドの合成法と、ポリアミド酸を経由しないポリイミドの直接合成法について、今までに得られている知見を紹介する。

1.1.2 ポリイミド生成反応における問題点

1.1.2.1 ポリイミドの古典的合成法

一般にポリイミドは、式(1)に示すように、二段合成法によって合成、製造することができる。まず、芳香族ジアミンを極性溶媒（主としてジメチルアセトアミド DMAc や N-メチルピロリドン NMP などのアミド系溶媒）中に溶解させ、この溶液中にテトラカルボン酸二無水物を固体のまま（あるいは溶液状態にして）加えて室温下でかきまぜて開環重付加反応させることによりポリアミド酸が容易に得られる。

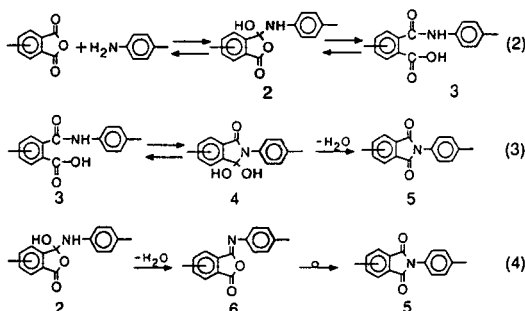
この開環重付加反応は、後述するように平衡反応であるが、室温下、極性溶媒中ではその平衡定数が非常に大きいため、多くの場合にこのような条件下で容易に高重合度のポリアミド酸を生成する。しかし、反応系内に水分が存在するとテトラカルボン酸二無水物が加水分解を受けて失活するため、仕込んだジアミンと酸二無水物の化学量論性がくずれて（高重合体を得るためには両モノマー成分を等モル量反応させることが必須）、ポリアミド酸の重合度が上がらない。したがって、高重合体を得るためには、ジアミンと酸二無水物の両モノマー、ならびに重合溶媒の純度を十分に高くすることと、反応系内の水分を極力小さくすることが必要である。

水分の問題に関連して、両モノマーの添加順序も重要である。はじめにテトラカルボン酸二無水物を溶液にしておき、あとからジアミンを添加して反応させる方法では、実際に反応系内の水分をゼロにすることは不可能であるから、酸二無水物が加水分解を受ける機会が大きく、したがって高重合体を得ることは困難である。逆に、ジアミン溶液中に酸二無水物を添加する場合には、酸二無水物がジアミンのみならず系内に存在する水分とも反応する可能性があるが、水にくらべてジアミンの方がはるかに求核性に優っており、ジアミンと優先的に反応するため、高重合体が得られる。なお、水分の問題については、このあとでもふれる。

このようにして得られるポリアミド酸溶液を、溶液成形によりフィルムや塗膜などの形に変えた後、これを不活性雰囲気下（窒素気流中など）か、あるいは真空中で室温から 300°C 内外まで段階的に加熱すると、この間に脱水環化（イミド化）反応が起こり、ポリイミドが得られる。

1.1.2.2 ポリイミドの生成反応機構

ポリイミドの生成反応の経路は、式(2)~式(4)のように三つの素反応に分けることができる。



まず、アミンが環状酸無水物のカルボニル基に付加してカルボニル付加体 2 を生成し、これが水素移動を起こして開環付加体 3 を与える [式(2)]。次に、この開環付加体 3 (イミド体の前駆体) のアミド水素の移動により開環体 4 が生成し、この段階で脱水反応を起こすと、イミド環 5 が生成する [式(3)]。これらの式(2)と式(3)がポリイミド生成反応の主反応経路である。ここで、先のカルボニル付加体 2 が直接脱水反応を起こすと、イソイミド環 6 (不安定構造) を生成するが、これは加熱により容易に異性化を起こし熱力学的に安定なイミド環 5 に転化する [式(4)]。加熱によるポリイミドの生成の場合には、この式(4)の経路の寄与はあまりないと見られるが、脱水試薬を用いる化学的イミド化の際には、この経路によっている場合があるが、本稿ではこの経路についてはこれ以上言及しない。

1.1.2.3 ポリアミド酸の安定性¹⁴⁾

ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸は、式(1)のように芳香族ジアミンのテトラカルボン酸二無水物への開環重付加反応によって生成する。この開環重付加反応は式(2)に示すように平衡反応であるが、室温下、アミド系溶媒のような極性溶媒中ではその平衡定数が 10^5 L/mol 以上と非常に大きく、多くの場合に容易に高重合体を生成する。

実際に、芳香族ジアミンの溶液中にテトラカルボン酸二無水物を固体のまま加えて室温下でかきまぜ、重合反応 (開環重付加反応) させると、急速に溶液粘度が増してくことから、高重合体が生成する様子ははっきりと見てとることができる¹⁵⁾。なお、この重合反応の初期に見られる急激な溶液粘度の上昇は、固-液界面系での不均一反応によるポリアミド酸の重量平均分子量の増大によっている (溶液粘度は重量平均分子量に対応し、数平均分子量には依存しない)。

このようにして生成したポリアミド酸の溶液を保存すると、時間の経過とともにその溶液粘度が低下することが知られている¹⁵⁾。この現象は、重合系中に存在する微量の水分によりいったん生成したポリアミド酸が加水分解して、ポリアミド酸の分子量 (重量平均ならびに数平均分子量ともに) が低下することによっている。したがって、先にも述べたように、ポリアミド酸溶液の保存安定性を確保するためには反応系内の水分を極力小さくするようにしなければならない。

最近の研究により、反応系内の水分がゼロの場合であっても、時間の経過とともにポリアミド酸の分子量が低下することがはっきりしてきた¹⁶⁾。すなわち、式(2)の逆反応によりポリアミド酸の再平衡化 (見かけ上はアミド交換反応) が起こり、重量平均分子量が低下し、より確率的な分子量分布に近づくことよるとして説明されている。なお、この間に数平均分子量が変化しないことがこの場合の特徴である。先に重合の手順として、芳香族ジアミン溶液中にテトラカルボン酸二無水物を添加する方法が推奨されるとしたが、実際に反応系内の水分がゼロであれば、生成するポリアミド酸の数平均分子量は両モノマーの添加順序によらず同じになることが確かめられている (もちろん、重量平均分子量は上述のように経時的に変化する)。

この種のポリアミド酸の再平衡化が起こることは、二種類のポリアミド酸溶液を混合して室温下でかきまぜを続けると、この二成分からなるブロック共重合体が生成すること、さらに時間をかけると最終的にランダム共重合体が生成することから、確かめられている¹⁵⁾。ここで注意しなければならないのは、二種類のポリアミド酸溶液からポリイミドのブレンドフィルムを作製し、その特性の評価を行うときであり、この再平衡化による共重合体化が起こっていないことを確認した上で、このブレンドフィルムを取り扱う必要がある。

このように、ポリアミド酸生成反応の大きな平衡定数を考えると、式(2)に従って逆反応が起こることは奇妙に思われるが、事実はそうなのであり、この点はポリアミド酸にとっては本質的なことであり、避けられないことと銘記しておく必要がある。

ここで、ポリアミド酸溶液から得られるポリイミドのフィルムの引張特性 (引張強さ、破断伸び、引張弾性率) の分子量依存性についてふれると、このポリイミドフィルムの引張特性 (特に破断伸び) は、ポリアミド酸の重量平均分子量に大きく依存し、その重量平均分子量が 2 万以上が望ましく、数平均分子量には依らないことが知られている¹⁵⁾。したがって、できるだけ高い引張特性をもつポリイミドのフィルムを得ようとするならば、できるだけ重量平均分子量の大きい、言い換えれば、作りたてのポリアミド酸溶液を使って、ポリイミドのフィルムを作製することが推奨される。

ポリアミド酸溶液の安定性に関わるもう一つの問題点は、この溶液を保存すると、時として溶液がゲル化することである。この現象は、後で詳しく述べるが、式(3)によるイミド化が室温程度の比較的低温においてもゆっくりと進行することと関係している。すなわち、わずかでもポリアミド酸のイミド化が起こると、分子鎖が部分的に剛直化し、溶媒への溶解力を失い、ポリアミド酸溶液がゲル化する。このイミド化反応がわずかでも起こると、これに伴って生成する水が上述のポリアミド酸の加水分解を促すことになるため、ポリアミド酸溶液の保存は、この溶液の粘度低下とゲル化を防ぐという両方の観点から、なるべく低温下で行わなければならない。

1.1.2.4 ポリアミド酸の加熱によるイミド化過程¹⁴⁾

ポリアミド酸の加熱によるイミド化は、たとえば、100°Cで1時間、200°Cで1時間、さらに300°Cで1時間と段階的に加熱することにより達せられる [式(1)]。ここで、まず問題となることは、イミド化度が100%であるかどうかということである。ここに示した加熱条件下で得られるポリイミドのイミド化度は85%程度であるという報告があり、より高いイミド化度を達するためには、より高温下で反応させる方がよく、たとえば、230~250°Cで10分間加熱するだけでイミド化度が99%以上に達するという報告もある。これは、ポリアミド酸のイミド化が進行するにつれて分子鎖が剛直化し、そのガラス転移点T_gが上昇し、ゴム状態からガラス状態へと変化するに関係している。すなわち、ゆっくりと段階的に加熱を行うとガラス状態に至ったときに分子鎖の運動が凍結されてしまうため、イミド化度がそれ以上大きくなり難いが、高温急速加熱による場合には、ゴム状態で一挙にしかも急速にイミド化が起こるために、イミド化度が高くなると考えられる。ポリアミド酸中にアミド系溶媒などが残存しているとイミド化が加速されることが知られているが、これも上記と同様にして説明することができる。すなわち、残留溶媒の可塑化効果によりポリアミド酸のT_gが下がり、イミド化が一層容易に進行することによっている。

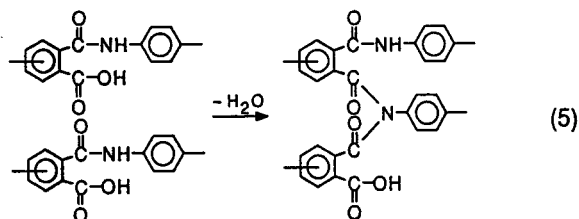
一般に、ポリアミド酸の加熱によるイミド化は100°C付近から始まるが、イミド化が完結するもっとも低い温度は、分子運動性を考慮にいれると、生成するポリイミドのT_gということになる。したがって、如何なる加熱条件下でポリアミド酸のイミド化を行う場合であっても、最終的には生成するポリイミドのT_g以上で加熱処理を行わなければ、イミド化度が100%のポリイミドを得ることができないと考えるべきである。たとえば、ポリイミド1 (T_g:410°C) のようにT_gの高いものほど、より高い温度でイミド化を完結しておかなければ、ポリイミド本来の特性が発現し得ないことになり、また、もしもイミド化が不完全であれば、その後の使用時の熱履歴によってさらにイミド化を起こし、その際に副生する水分によって新たな問題を生むことになる。

以上においては、ポリアミド酸からのイミド化度の問題について述べてきたが、つぎにイミド化に伴う副反応について考えてみよう。

一つは、ポリアミド酸の加熱イミド化の際に、70°C以上で加熱とともにいったん分子量(重量平均ならびに数平均分子量ともに)の低下が起こり、その後再び分子量が増大することである¹⁰⁾。一例をあげると、150~200°C付近で重量平均分子量がもとの約1/3まで低下する。このとき、赤外線吸収スペクトルによると、式(3)によるイミド環の生成とともに、式(2)の逆反応による酸無水物の生成が確認されており、もとのポリアミド酸の解重合が併発していることが明らかにされている。そして、250°Cを越えると酸無水物基が急速に減少し、式(2)と式(3)に従ってポリイミドを生成し、300°C以上になるともとの分子量に近付くことがわかっている。もしもこのように正逆の二つの反応過程を経てポリアミド酸からポリイミドが生成するのであれば、もとのポリアミド酸の分子量がどうであっても最終的に高分子量のポリイミドが得られる可能性があるように思われるが、実際にはそうではなく、低分子量のポリアミド酸からは低分子量でもろいポリイミドのフィルムしか得られないが、高分子量のポリアミド酸からは容易に高分子量で高品質のポリイミドフィルムが得られている。

もう一つは、ポリアミド酸の加熱処理過程で、上述のような分子内イミド化のほかに、式(5)のように分子間イミド化が起こることが指摘されている¹⁴⁾。このような分子間イミド化は150~200°C付近で起こるが、一層の高温下ではこの種の分子間イミド結合は分子内イミド結合に転化されるため、実質的にはまったく問題がないことがわかっている。

ポリアミド酸を 300°C 以上に加熱してポリイミドを合成すると、ポリイミドが不溶化することがしばしばある。この不溶化の原因としては、何らかの副反応による架橋の生成による可能性も否定できないが、主として、ポリイミドの熱処理による分子鎖の充填度の高い秩序構造領域の形成によると考えられている。

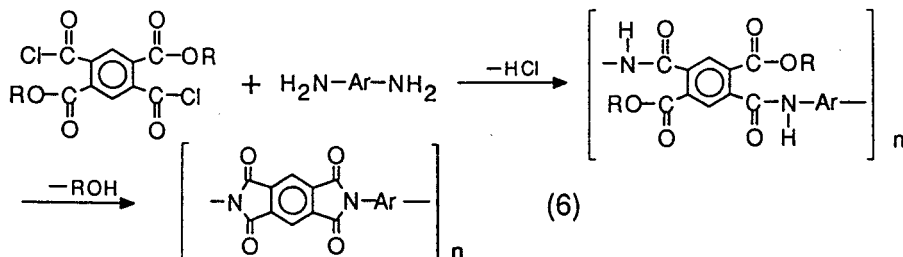


1.1.3 ポリアミド酸誘導体を経由するポリイミドの合成法

以上で述べてきたように、ポリアミド酸は溶液の保存安定性が悪いことと、加熱イミド化の際に分子量変化が起こるといった問題点を抱えている。このような問題が生ずる原因は、すべてポリアミド酸のカルボキシル基にあることから、このカルボキシル基の水素を他の官能基で置換して誘導体化してしまえば、問題は解消されることになる。このようなポリアミド酸誘導体としては、ポリアミド酸アルキルエステル、ポリアミド酸トリメチルシリルエステル、ポリアミド酸アミド誘導体などが知られている。

1.1.3.1 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は、古くから知られているポリアミド酸誘導体であるが^[12]、最近見直されて再登場してきた^[13]。このものは、無水ピロメリト酸を出発物質としてアルコールによりエステル化してピロメリト酸半エステルとした後、相当するジエステルジカルボン酸クロリドに転化し、これと芳香族ジアミンからアミド系溶媒を用いる低温溶液重縮合により、容易に合成することができる [式 (6)]。

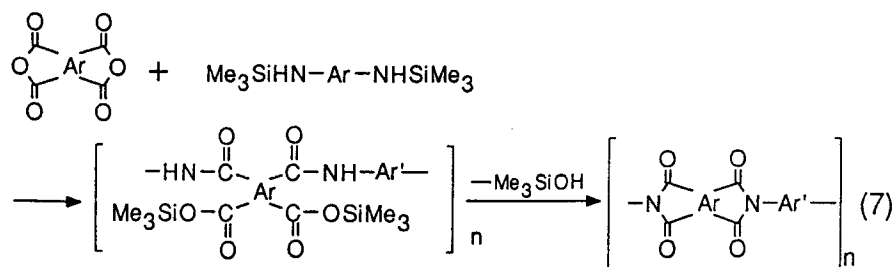


ポリアミド酸メチルエステルの DMAc 溶液に水を加えた溶液を 40 日間放置しておいても、溶液粘度の低下は認められず、このポリアミド酸エステルの溶液が安定であることがわかる^[12]。ポリアミド酸のエチルエステルやイソプロピルエステルのイミド化はおよそ 240°C 付近で相当するアルコールの脱離とともに起こるが、その α -ブチルエステルは非常にイミド化されやすく、およそ 180°C でイソブチレンと水の脱離を伴ってポリイミドを生成する^[13]。なお、ポリアミド酸 α -ブチルエステルの別途合成法として、ピロメリト酸由来の α -ブチルエステルジカルボン酸と芳香族ジアミンとをある種のリン系縮合剤を用いて溶液重縮合させる方法が提案されている^[14]。

1.1.3.2 ポリアミド酸トリメチルシリルエステル

筆者らはポリアミド酸トリメチルシリルエステルの合成を行っている^[15]。すなわち、先に式(1)に示し

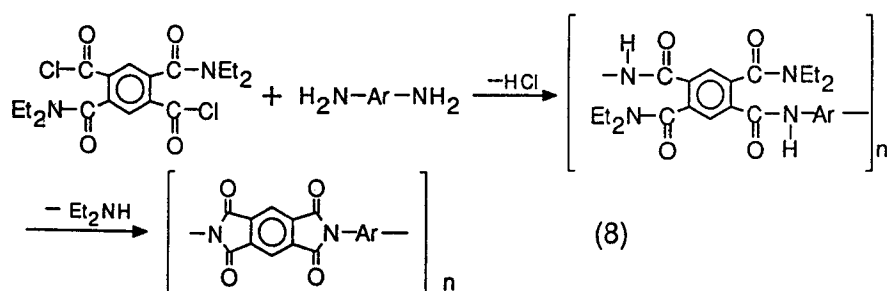
た二段合成法における芳香族ジアミンの代わりに N-トリメチルシリル化ジアミンを用いて、同様にテトラカルボン酸二無水物と開環重付加反応させると、容易に開環付加体のポリアミド酸シリルエステルが得られることを示した。引き続きこれを加熱処理により環化させるとポリイミドが得られる (N-シリル化ジアミン法) [式(7)]。



このポリアミド酸シリルエステルは、従来法によるポリアミド酸と比較するとカルボキシル基がトリメチルシリル基で保護されているため、溶解性に優っており、その結果、広範囲の有機溶媒 (アミド系溶媒のみならずエーテル系溶媒やクロロホルムなどの低沸点の低極性溶媒) を重合溶媒として使用することができ、また高濃度溶液を得ることができるという利点を有している。もちろん、この溶液は水分さえ断つておけば、加水分解やゲル化を起こすことがなく、室温下で長期間にわたって安定に保存することができる。なお、このポリアミド酸シリルエステルの加熱によるイミド化 (トリメチルシラノールの脱離を伴う) は、従来のポリアミド酸の場合とはほぼ同じ加熱処理条件下で達することができる。

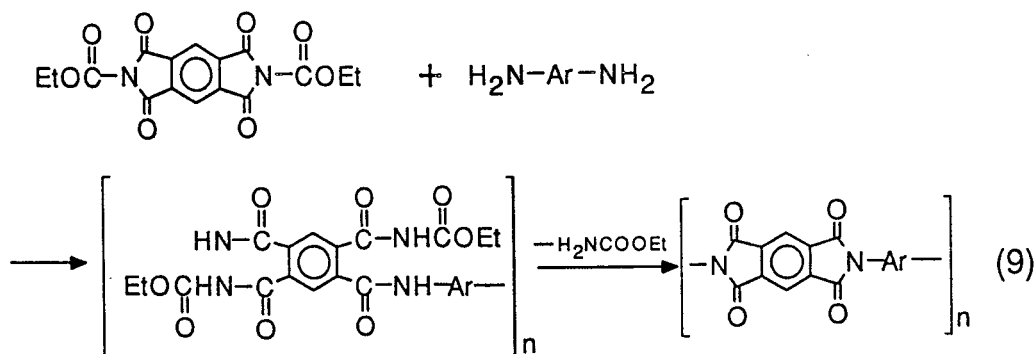
1.1.3.3 ポリアミド酸アミド誘導体

ポリアミド酸はアミド誘導体に転化することによっても安定化することができる。まず、ポリアミド酸ビス (ジエチルアミド) が、ピロメリト酸由来のビスアミドジカルボン酸クロリドと芳香族ジアミンの低温溶液重縮合 (DMAc を溶媒とする) により合成された [式(8)]^[16]。



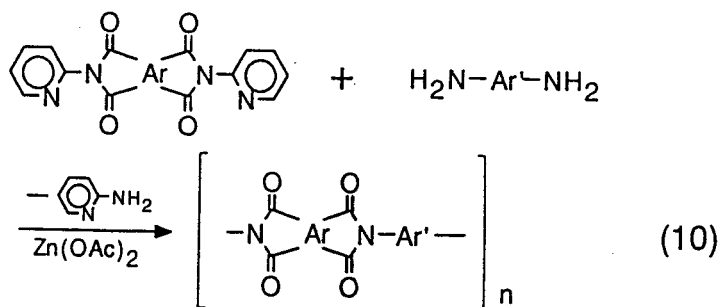
このようにして得られるポリアミド酸アミドは、もちろん、溶液中で安定に保存することができるが、このものの加熱によるイミド化には、従来のポリアミド酸の場合よりも高温を必要とし、300°Cで熱処理することによってジエチルアミンの脱離を伴ってポリイミドが得られている。

筆者らは、以上とは別に、加水分解安定性が大きく、かつ加熱によるイミド化温度の低いポリアミド酸アミド誘導体の分子設計を行った。すなわち、ポリアミド酸アミドのアミド部にエトキシカルボニル基やフェニルスルホニル基のような電子吸引性基を導入することにより、この目標を達した。まず、N,N'-ビス (エトキシカルボニル) ピロメリトイミド (一種の活性イミド誘導体) を酸成分として用い、これと芳香族ジアミンの開環重付加反応 (NMP を溶媒とする) により相当するポリアミド酸活性アミド誘導体を得ている [式(9)]^[17,18]。



この開環重付加反応は、従来のテトラカルボン酸二無水物を用いる場合に比べてはるかにおそく、高重合体を得るのに室温下でおよそ5日間を必要とする。得られたこのポリアミド酸アミド誘導体は優れた加水分解安定性を示し、また加熱すると160°C付近でウレタンの脱離を伴って容易にポリイミドに転化することを認めた。同様な考え方にそって、N,N'-ビス(フェニルスルホニル)ピロメリトイミドからポリアミド酸活性アミド誘導体を得、これが上記と同様な溶液安定性とイミド化挙動をとることを明らかにしている^[19]。

一般に、ピロメリトイミドによって代表される環状ジイミドは、相当するテトラカルボン酸二無水物に比べて反応性に劣っており、芳香族ジアミンとの間で開環重付加を経て、ないしは直接イミド交換反応によりポリイミドを合成することは困難である。筆者らは、反応論的見地から環状イミドのN位に電子吸引性基を導入することにより、芳香族ジアミンと室温で反応し得るだけの高反応性を有する、いわゆる活性ジイミド誘導体を得られることを上述のように実証してきたが、一方、2-ピリジル基をピロメリトイミドのN位に導入した誘導体と酢酸亜鉛触媒を用いると、280°C内外の高温下で芳香族ジアミンとのイミド交換反応が起こり、直接ポリイミドが生成することが明らかにされている[式(10)]^[20]。

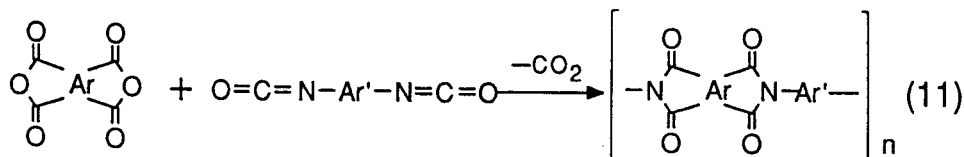


1.1.4 ポリアミド酸誘導体を経由しないポリイミドの直接合成法

ポリアミド酸の保存安定性の悪い点を解消する別の手段として、ポリアミド酸もしくはその誘導体を経ることなく、直接ポリイミドを合成してしまうことも考えられる。すぐ上で述べた高温イミド交換反応によるポリイミドの直接合成も、まさにその一例と見ることができ、これ以外にも、ジソシアナート法やチオ無水物法が知られており、さらに高温一段合成法もこの範ちゅうに加えることができよう。

1.1.4.1 ジイソシアナート法

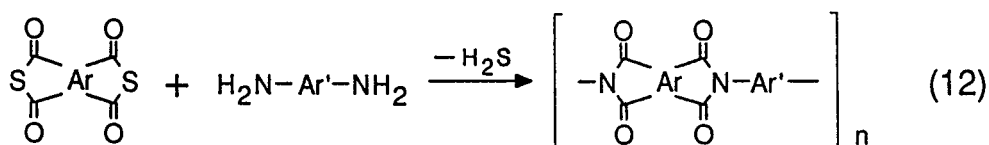
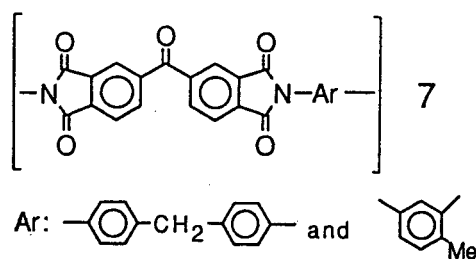
芳香族ジアミンの代りに相当するジイソシアナートを用いる方法がジイソシアナート法である。すなわち、芳香族ジイソシアナートとテトラカルボン酸二無水物を極性溶媒（DMAcやジメチルスルホキシドDMSOなど）中で120°C以上に加熱し反応させると、二酸化炭素の脱離を伴って一段階でポリイミドを生成する〔式(11)〕^[21]。



なお、この反応では微量の水分が重縮合を促進することが認められている。この方法は、ときとしてジイソシアナートの副反応により生成するポリイミドのゲル化や不溶化を伴うことがあるが、有機溶媒に可溶性のポリイミドの合成に適している^[22,23]。実際に本法は工業的に採用されており、米国ダウ社によってポリイミド7 (Tg:310°C) が製造されている。

1.1.4.2 チオ無水物法

筆者らは、芳香族テトラカルボン酸二無水物の代りに相当するチオ無水物を用いるチオ無水物法を提案している。すなわち、芳香族ジアミンとテトラカルボン酸二チオ無水物とをDMAcやピリジンのような溶媒中で100~140°Cに加熱し、溶液重縮合させると、硫化水素の脱離を伴って一挙にポリイミドが得られる〔式(12)〕^[24]。



本法は、100°C 付近の比較的低温で両反応成分からイミド化度が 100% のポリイミドが直接合成でき、しかもポリアミド酸構造ほかの異種構造をまったく含まない高純度のポリイミドが得られる点に大きな特徴がある。溶融成形性のある、あるいは有機溶媒に可溶性のポリイミドの一段合成法として有用である^[23,25]。

1.1.4.3 高温一段合成法

1967 年に、ピロメリト酸由来のジエステルジカルボン酸が芳香族ジアミンとの間で 1 対 1 の塩を生成すること、またこの塩 (融点:197~199°C) を 300°C に加熱すると固相で重縮合が進行してポリイミドが生成することが報告されている [式(13)]^[26]。

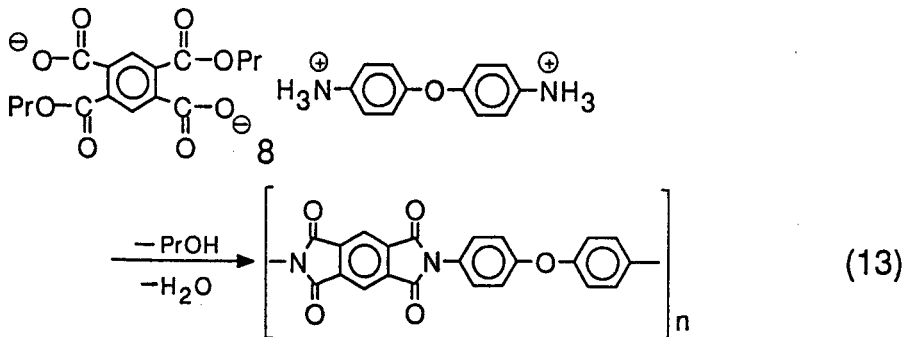


図1にこのモノマー塩8の熱重量測定の結果を示すが、この塩の融点において脱水と脱アルコール反応が同時に起こり、一挙にポリイミドが生成する様子を見てとることができる (300°C 付近までの重量減少量が重縮合によって脱離する成分 (水とアルコール) の重量の計算値とよく一致する)。

この図から、モノマー塩を経由するポリイミドの生成反応が見かけ上、一段階で起こり、しかも極めて速いことがわかるが、この知見は注目に値する (ただし生成したポリイミドの分子量については報告されていない)。これは、前述の二段合成法におけるポリアミド酸前駆体の加熱脱水反応によるポリイミドの生成反応と比べて、格段に速いように思われる。なお、最近の筆者らによる追試の結果によると、この種のモノマー塩はその融点でイミド化を起こすが、この塩からは300°C 位の反応温度では高分子量の芳香族ポリイミドを得ることができておらず^[27]、これは、生成する芳香族ポリイミドの融点、あるいはガラス転移点が反応温度よりも高すぎて、分子鎖がまさに凍結のまま反応を行っていることによっていと考えられる。

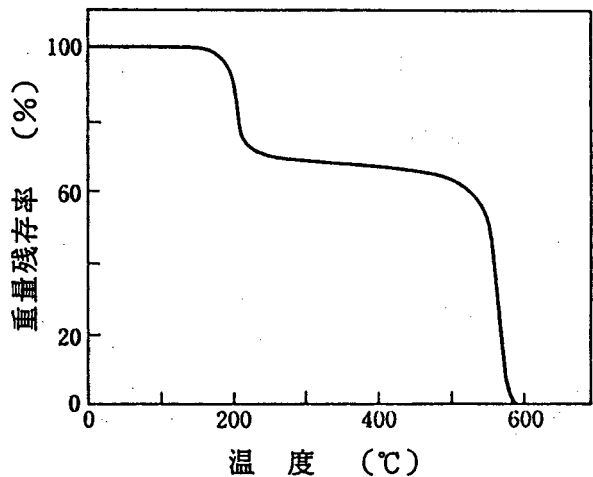
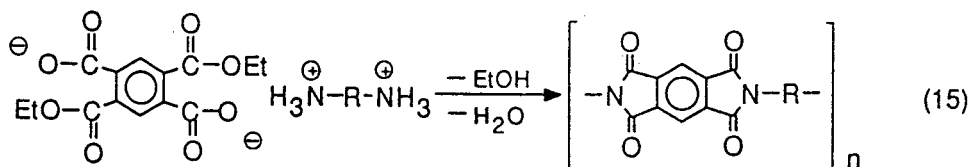
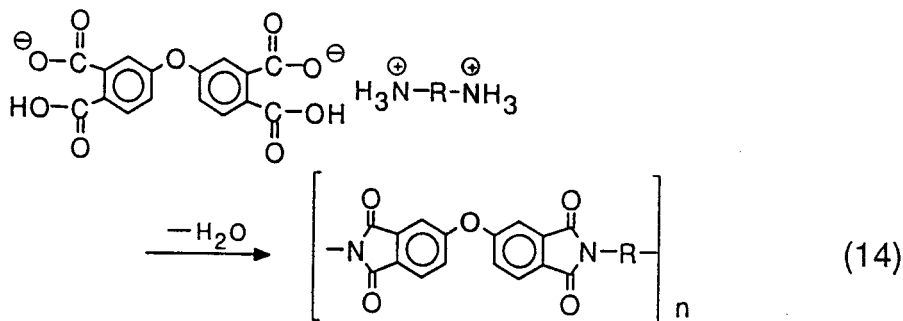


図1 モノマー塩8の熱重量測定曲線
(空气中、昇温速度5°C/分)

筆者らは、引き続き融点のより低い脂肪族-芳香族系のポリイミドをこの種のモノマー塩から合成する研究を行っている。オキシジフタル酸と一連の脂肪族ジアミンからの 1 対 1 組成の塩 [式(14)]、ならびにピロメリト酸由来のジエチルエステルジカルボン酸と脂肪族ジアミンの塩 [式(15)] をそれぞれ合成し、まず、これらのモノマー塩の加熱重縮合を試みた^[28]。



これらの塩がその融点 (170~230°C) でイミド化反応を起こすことを前もって熱重量測定によって確認した上で、モノマー塩を減圧下に 150~200°C に加熱し、熔融状態もしくは固相で重縮合を試みた。その結果、いずれもポリイミドを生成したが、濃硫酸に不溶な架橋構造を含むポリイミドとなることがわかった。つぎに、これらのモノマー塩を高圧下 (2500~6000気圧) に 140~330°C に加熱して重縮合を行ったところ、3時間 (測定できる最短の時間) 以内に重縮合が進行し、濃硫酸に可溶性高分子量の線状ポリイミドが得られることを見出している。このように、高圧下において、しかもごく短時間のうちに脱水反応 (もしくは脱水と脱エタノールの両方の反応) を伴う重縮合が一段階で進行して、線状のポリイミド高重合体を生成することは特筆すべきことである。今後、このようなモノマー塩を経由するポリイミドの高圧重縮合ならびにこの関連する分野は一層発展するものと期待される¹²⁹⁾。

1.1.5 おわりに

以上、ポリアミド酸前駆体を経由してポリイミドを合成する二段合法の問題点を中心に述べ、さらにポリイミドの別途合法について紹介してきた。実用的見地からは、今後ともこの二段合法が採用されることになるが、このような問題点があることを十分に認識した上で、ポリアミド酸ならびにポリイミドを取り扱う必要がある。なお、ポリイミドの研究は、基礎と応用とを問わず、世界的にみて依然として活発であり、本年秋に開催される第5回ポリイミド国際会議 (米国) をはじめとして、これに関連する国際会議がかなり頻繁に開催されている。これらの会議録などは最近の研究動向を知る上で大変参考になるので、以下に参考文献としてあげておく¹³⁰⁻¹³⁵⁾。

引用文献

- 1) デュボン社, 日本特許出願公告昭36-10999; 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) F. W. Harris, "Polyimides", D. Wilson, H. D. Stenzenberger, and P. M.

- Hergenrother, Eds., Blackie, New York, 1990, p.1.
- 5) L. W. Frost and I. Kesse, *J. Appl. Polym. Sci.*, 8, 1039 (1964).
 - 6) C. C. Walker, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, 26, 1649 (1988).
 - 7) A. Kreuz, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, 28, 3787 (1990).
 - 8) M. Lee, D. Y. Yoon, and W. Volksen, *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, 29, 1203 (1991).
 - 9) W. Volksen, P. Cotts, and D. Y. Yoon, *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, 25, 2487 (1987).
 - 10) P. R. Young, J. R. J. Davis, A. C. CHang, and J. N. Richardson, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, 28, 3107 (1990).
 - 11) R. W. Snyder, B. Thomson, B. Bartges, D. Czerniawski, and P. C. Painter, *Macromolecules*, 22, 4166 (1989).
 - 12) 西崎俊一郎, 森脇紀元, *工業化学雑誌*, 71, 1559 (1968).
 - 13) W. Volksen, D. Hofer, and Y. Y. Cheng, "Polyimides and Other High-Temperature Polymers", M. J. M. Abadie and B. Sillion, Eds., Elsevier, Amsterdam, 1991, p.45.
 - 14) F. M. Houlihan, B. J. Bachman, C. W. Wilkins, Jr., and C. A. Pryde, *Macromolecules*, 22, 4477 (1989).
 - 15) Y. Oishi, M. Kakimoto, and Y. Imai, *Macromolecules*, 24, 3475 (1991)
 - 16) P. Delvigs, L.-C. Hsu, and T. T. Serafini, *J. Polym. Sci., Part B*, 8, 29 (1970).
 - 17) Y. Imai, *J. Polym. Sci., Part B*, 8, 559 (1970).
 - 18) 今井淑夫, 阿部 崇, *日本化学会誌*, 1972, 1922.
 - 19) Y. Imai and M. Ishimori, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 13, 365 (1975).
 - 20) T. Takekoshi, *IUPAC Macro-88 Prepr.*, 464 (1988).
 - 21) W. J. Farrissey, L. M. Alberino, and A. A. R. Sayigh, *J. Elast. Plast.*, 7, 285 (1975).
 - 22) M. Kakimoto, R. Akiyama, Y. S. Negi, and Y. Imai, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, 26, 99 (1988).
 - 23) Y. Oishi, M. Kakimoto, and Y. Imai, "Polyimides: Materials, Chemistry, and Characterization", C. Feger, M. M. Khojasteh, and J. E. McGrath, Eds., Elsevier, Amsterdam, 1989, p.139.
 - 24) Y. Imai and K. Kojima, *J. Polym. Sci., Part A-1*, 10, 2091 (1972).
 - 25) Y. Oishi, M. Ishida, M. Kakimoto, Y. Imai, and T. Kurosaki, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, 30, 1027 (1992).
 - 26) V. L. Bell, *J. Polym. Sci., Part B*, 5, 941 (1967).
 - 27) 糸谷一男, 熊谷吉弘, 柿本雅明, 今井淑夫, 未発表.
 - 28) 糸谷一男, 熊谷吉弘, 柿本雅明, 今井淑夫, *高分子学会予稿集*, 41, 355; 2131 (1992).
 - 29) 今井淑夫, 糸谷一男, *機能材料*, 12 [12], 32 (1992).
 - 30) M. I. Bessonov, M. M. Koton, V. V. Kudryavtsev, and L. A. Laius, "Polyimides", Consultants Bureau, New York, 1987.
 - 31) D. Wilson, H. D. Stenzenberger, and P. M. Hergenrother, "Polyimides", Blackie, New York, 1990.
 - 32) K. L. Mittal, Ed., "Polyimides: Synthesis, Characterization, and Applications", Plenum, New York, 1984.
 - 33) W. D. Weber and M. R. Gupta, Eds., "Recent Advances in Polyimide Science and Technology", Soc. Plast. Engrs, Mid-Hudson, 1987.
 - 34) C. Feger, M. M. Khojasteh, and J. E. McGrath, Eds., "Polyimides: Materials, Chemistry, and Characterization", Elsevier, Amsterdam, 1989.
 - 35) M. J. M. Abadie and B. Sillion, Eds., "Polyimides and Other High-Temperature Polymers", Elsevier, Amsterdam, 1991. I255I