

ポリイミドの最近の進歩  
—ポリイミドの高圧合成法—

東京工業大学工学部  
今井淑夫

要旨

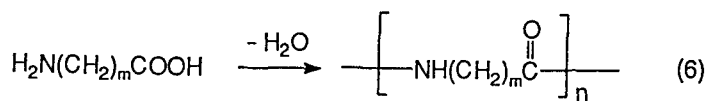
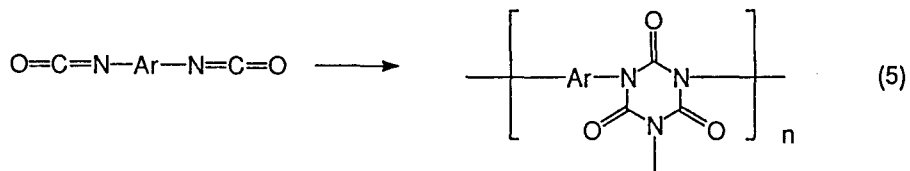
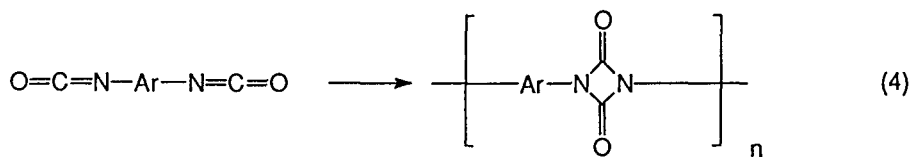
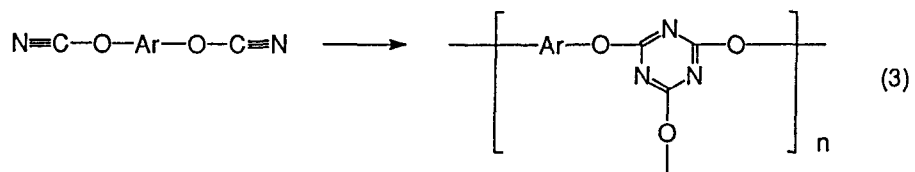
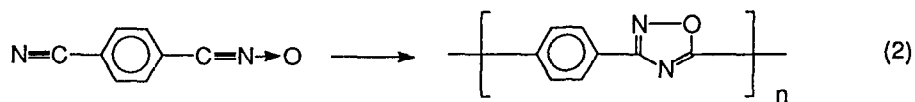
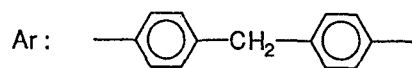
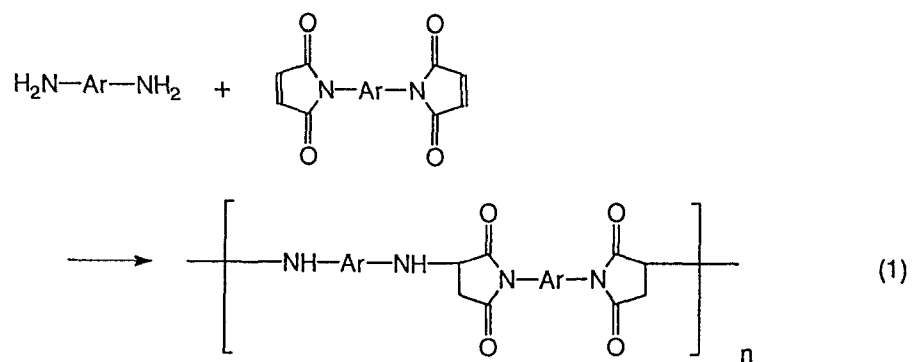
ポリイミドの分野では、新しい高性能材料や高機能性材料を目指した研究とともに、ポリイミドの合成法に関わる研究も活発に行われ、着実に進歩を続けている。本稿では、後者のポリイミドの合成法の中からポリイミドの高圧合成法に焦点を絞って、最近の進歩の跡を紹介する。

1. はじめに

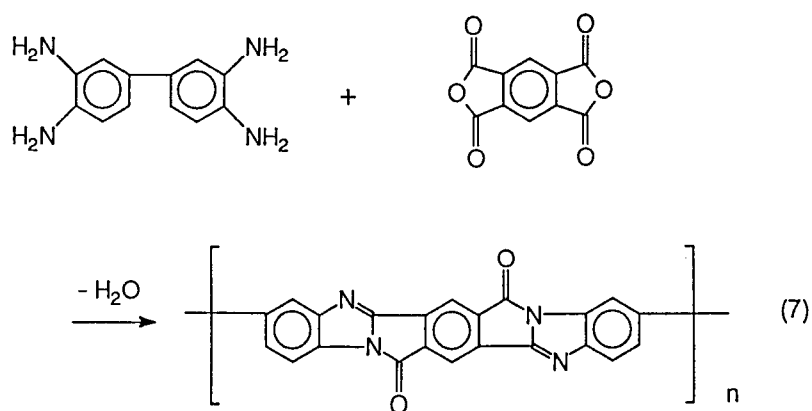
まず、ポリイミドの高圧合成に入るまえに、縮合系高分子の高圧合成について概説しておきたい。一般に、高圧とは、1万気圧位までをいい、これを超える圧力を超高圧として分類するが、後者の場合には、圧力発生装置が大がかりになる割にはごく少量の試料しか反応に供することができず、実用的見地からは外れている。高圧を高分子の合成・製造に利用した例としては、ポリエチレンの高圧重合（1000～3000気圧）や熱硬化性樹脂の圧縮成型（500気圧まで）が知られている。しかし、これら以外には、高分子の合成に積極的に圧力を利用した例はあまり多くなく、筆者らがこの領域の研究に着手した当時（1989年）までは、断片的な研究に留まっていた。

ここで、高圧と化学反応の関係を見てみよう。熱力学的ならびに速度論的には、反応前後の分子数を比較して、原系の分子数の総和よりも生成系の分子数の総和の方が小さければ、反応は加圧下に促進されると見ることができる。そうすると、圧力効果の大きい反応としては、まず、付加反応があげられるが、縮合反応の一部も可能性がある。実際に、筆者らは、付加反応を高分子の高圧合成に応用し、すなわち、マイケル型重付加反応といくつかの環化重付加反応に高圧を利用し、かなりの成果を収めている[1]。具体的には、芳香族ジアミンの芳香族ビスマレイミドへのマイケル型重付加によるポリアミノイミドの高圧合成（式1）[2]、p-シアノベンゾニトリルオキシドの1,3-双極子環化重付加によるポリ-1,2,4-オキサジアゾールの高圧合成（式2）[3]、芳香族ジシアナートの環化三量化重合による架橋ポリシアヌラートの高圧合成（式3）[4]、芳香族ジイソシアナートの環化二量化重合によるポリジアゼチジンジオンの高圧合成（式4）[5]、芳香族ジイソシアナートの環化三量化重合による架橋ポリイソシアヌラートの高圧合成（式5）[6]などである。

一方、高圧を重縮合に応用した成功例として、脂肪族ポリアミド（ナイロン）と耐熱性高分子の究極であるポリベンゾイミダゾピロロンの高圧合成が知られている。すなわち、11-アミノウンデカン酸や12-アミノドデカン酸の重縮合による11-ナイロンと12-ナイロンの高圧合成（式6）[7,8]と、テトラアミノピフェニルと無水ピロメリト酸



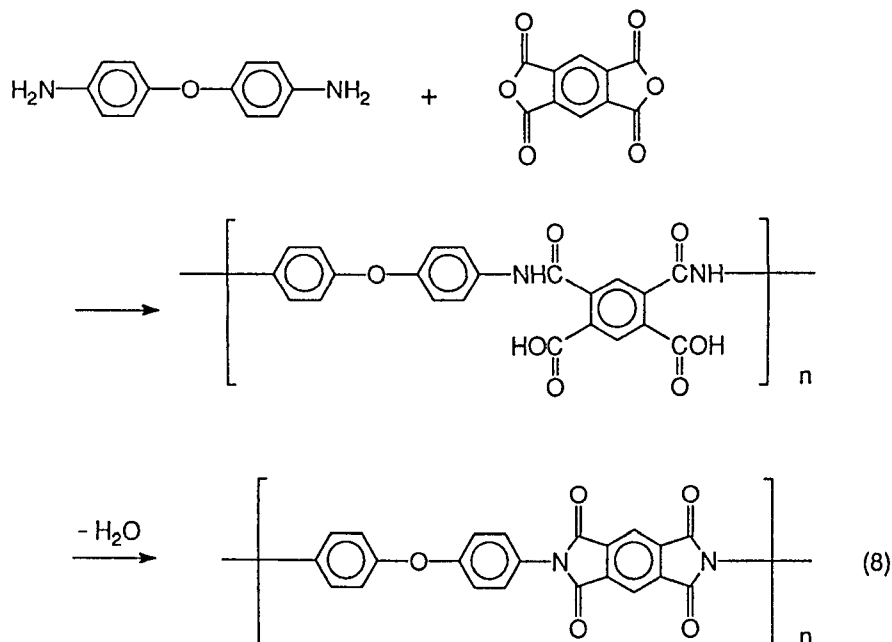
$m = 10, 11$



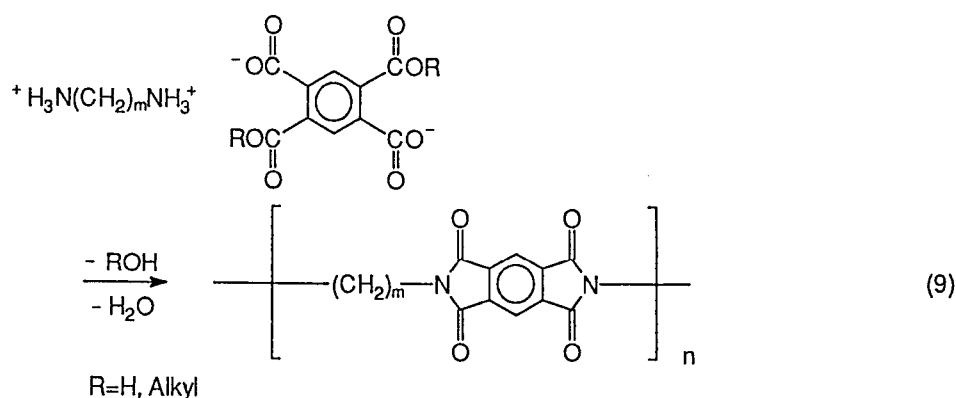
の環化重縮合によるポリベンゾイミダゾピロロンの高圧合成-同時成型（式7）[9,10]である。このような従来の研究を見ると、甚だ示唆に富むものがある。つまり、ポリイミドを始めとして、その他の縮合系高分子の合成が高圧下で可能なのではないかということである。以下においては、ポリイミドの高圧合成を中心として、筆者らの最近の研究成果を紹介する。

## 2. ポリイミドの高圧合成

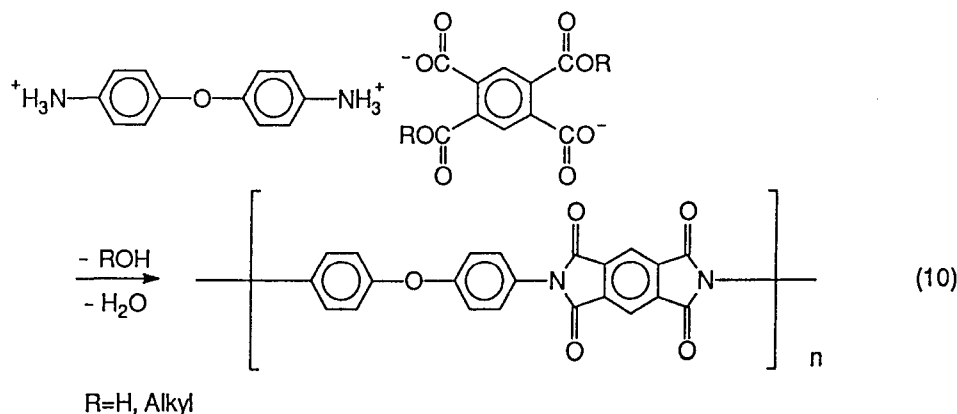
ポリイミドの一群は、一般に不融不溶性の故に、芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物とから開環重付加によりポリアミド酸を合成し、この前駆重合体溶液をフィルムなどに成型した後、これを加熱により脱水環化（イミド化）することによって合成、製造されている（二段合成法、式8）[11]。



しかしながら、ポリイミドの合成の原点は、1955年に公表されたピロメリト酸、ないし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塩モノマー（ナイロン塩に相当する）を熔融重縮合させて高分子量の脂肪族-芳香族ポリイミド（以下脂



肪族ポリイミドと呼ぶ)を合成する方法である(式9) [12,13]。その後,芳香族-芳香族からなる1対1の塩モノマーが合成され,これを300°Cに加熱すると固相で重縮合が起こり芳香族ポリイミドが生成することが報告されている(式10, Rがプロピル基) [14]。



この塩モノマーは,その熱重量測定の結果(図1),その融点において脱水と脱アルコール反応を同時に引き起こして,一挙にポリイミドを生成することを示している。すなわち,塩モノマーを用いると,見かけ上,一段階でポリイミド生成反応が起こり,しかもこの反応が前述の二段合成法におけるポリイミドの生成に比べて非常に速いことがわかる。ただし,生成ポリイミドの分子量を含めて,詳細は不明であった。

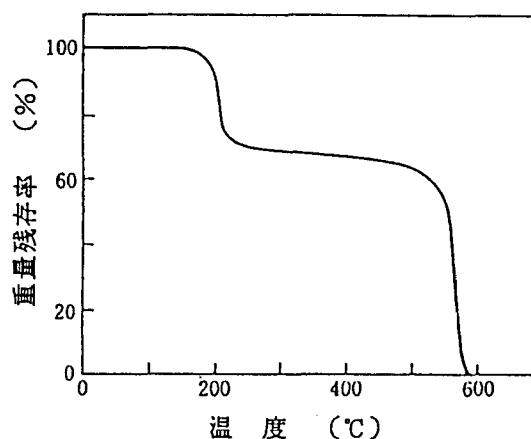
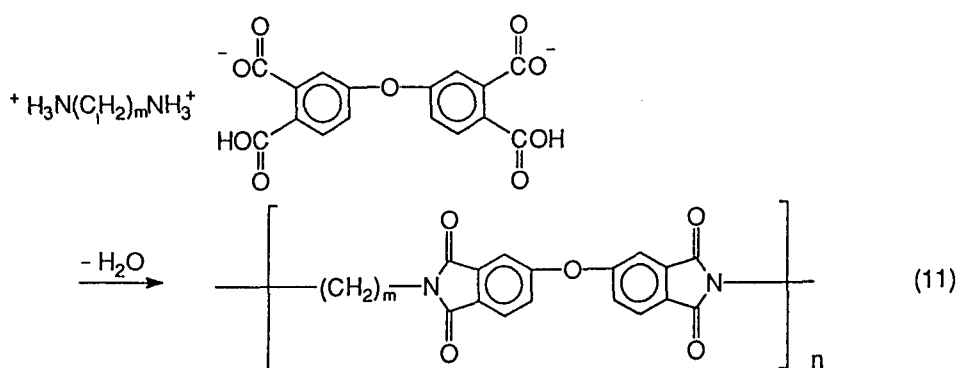


図1 塩モノマーの熱重量測定曲線

筆者らは,これらの知見から,ポリイミドの高圧合成に応用可能であろうと考え,種々の塩モノマーの高圧重縮合について検討を開始した。まず手始めに,比較的融点の低い脂肪族ポリイミドとしてオキシジフタル酸のポリイミドを選び,一連の脂肪族ジアミン(メチレン鎖数が6~12)とオキシジフタル酸から1対1塩を生成させ,これを高圧重縮合に供した(式11) [15]。



すなわち、この種の塩モノマー（融点が170～225°C）を2500～6000気圧，140～330°Cで3～30時間反応させた結果，容易に高分子量のポリイミド（ $T_m$ が160～230°C， $T_g$ が70～118°C）が得られることを見出した。なお，高圧反応装置としては，電動油圧ポンプ，油圧プレス，反応容器，加熱炉，温度制御部などからなるピストン-シリンダー式高圧装置を用いた[1]。

図2は，オクタメチレンジアミンの塩（ $m=8$ ）から生成するポリイミドの固有粘度（濃硫酸中）の反応時間依存性を調べた結果であるが[15]，このように3時間（測定できる最短時間）以内に脱水を伴う重縮合が進行して，高分子量体が得られている。この場合，脱離する水が反応系内に密封されている高圧下にもかかわらず，このようにごく短時間にうちに一段階で重縮合が起こり，ポリイミドの高重合体を生成することは特筆すべきことである。

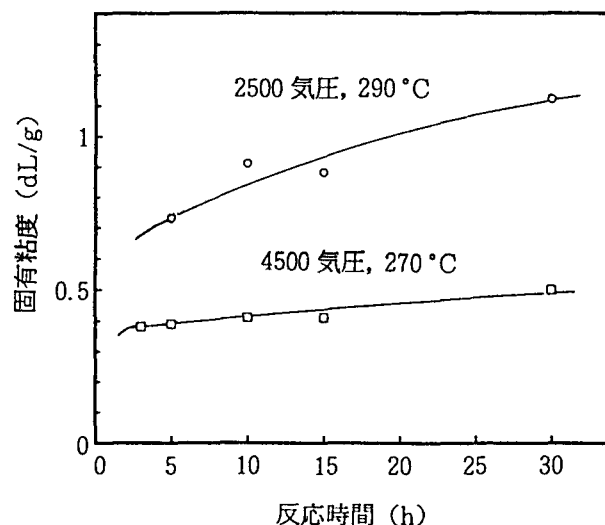


図2 ポリイミドの重合速度曲線

ここで，メチレン鎖数 $m$ が6と8のポリイミドは高結晶性で黄白色のもろい固体であるが， $m$ が奇数のポリイミドはいずれも非晶性であり淡黄色透明で強靱な樹脂状物を与えた。なお，これらの塩モノマーを減圧下に150～200°Cに加熱し，熔融状態もしくは固相で重縮合させると，多くの場合に，濃硫酸に不溶な架橋構造を含むポリイミドが生成したが，高圧重縮合によれば構造の明確な線状のポリイミドが容易に得られることから，この点が本法の利点の一つに加えられよう。

つぎは，ピロメリト酸からの高融点の脂肪族ポリイミドの高圧合成である。一連の脂肪族ジアミン（メチレン鎖数が6～12）とピロメリト酸由来のジエチルエステルジカルボン酸からの塩モノマー（融点が177～224°C）を2500気圧下で240°Cに加熱すると，固相のまま重縮合が進行し，3時間以内に高分子量のポリイミド（ $T_m$ が289°C以上）が一挙に生成することがわかった（式9， $R$ がエチル基）[16]。この場合にも，脱離するアルコールと水が反応系内に密封されている高圧下にもかかわらず，このようにごく

短時間でポリイミドを生成するという特異な経過をたどっている。この高圧重縮合により得られる脂肪族ポリピロメリトイミドは、いずれもスメクチック様の秩序構造をもつ高結晶性のポリイミドであり、黄白色のもろい固体であった。もちろん、ピロメリト酸そのものと脂肪族ジアミンから得られる塩モノマー（融点が245~274°C）からも、高圧固相重縮合により前述の場合と同様に高分子量のポリイミドが容易に得られている（式9, Rが水素）[17]。

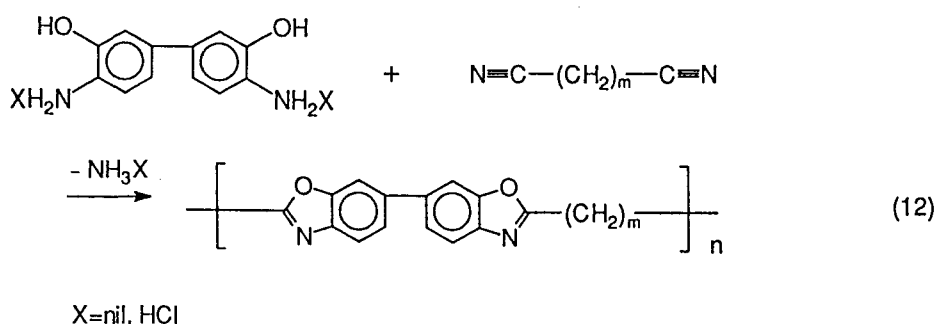
この一連の研究の究極の目標は、不融で高ガラス転移点の全芳香族ポリイミドの高圧合成を可能にすることである。芳香族ジアミンとピロメリト酸由来のジエステルジカルボン酸の組み合わせからなる塩モノマー（式10のRがエチル基、融点が161°C）を、2200気圧下で280°Cに5時間重縮合させると、固相のまま反応が進行し、固有粘度がおよそ0.2dL/gの高結晶性ポリイミドオリゴマーが得られる（式10）。これをさらに減圧下で400°Cまで加熱すると固相のまま後重合が起こり、高分子量のポリイミド（ $T_g=400^\circ\text{C}$ ）が生成することを見出している[18]。この方法により得られる芳香族ポリイミドは、相当する米Du Pont社の「VespeI」成型品の場合よりも高い結晶性を有するという特徴をもっている。

### 3. ポリイミドの高圧合成の特徴と応用展開

すでに指摘されているように[19]、ジアミンとテトラカルボン酸の高温反応は、反応中にポリアミド酸構造が検出されないことから、実質的にアミド酸構造の生成とはほぼ同時にイミド化が起こっていると見られ、ポリイミドの生成が高圧下においてさえ非常に速いことが特徴である。これは、高温下においては、テトラカルボン酸がその場で熱により脱水環化され、酸無水物を生成し、これが直ちにジアミンと反応すると考えれば至極当然のことと考えられるが、世の大部分の研究者はこの点に気付いておらず、ポリイミドはテトラカルボン酸二無水物とジアミンから二段合成法によって合成するものと思込んでいるふしがある。酸二無水物よりもテトラカルボン酸そのものの方が水分を気にする必要がなく取扱が簡便であり、この点が本法の利点であることを改めて認識したい。さらに塩モノマーにすると二種のモノマーの化学量論比を厳密に1に保つことができ（高分子量の縮合系高分子を合成するための必須の要件）、しかも反応時に二種の官能基がすぐ近傍に存在するために反応が速いという特徴もっており、このような塩モノマーからのポリイミドの合成法の有用性を特に強調しておきたい。なお、この塩モノマーを用いる方法の特徴は、そのままポリイミドの高圧合成法の特徴でもある。

筆者らは、上述のポリイミドの高圧合成に加えて、ポリベンゾオキサゾールの高圧合成にも成功している。すなわち、ビス(o-アミノフェノール)（またはその塩酸塩）と脂肪族ジニトリルを熔融重縮合させると、アンモニア（または塩化アンモニウム）の脱離を伴って容易に脂肪族ポリベンゾキサゾールが得られることを見出し（式12）[20]、この知見を応用することにより高温高圧下での重縮合により高結晶性の脂肪族

ポリベンゾオキサゾールが得られることを明らかにしている[21]。さらにこの方法は、芳香族ポリベンゾオキサゾールの高圧合成へも拡張が可能である[22]。



#### 4. おわりに

最近、米GE社は、ポリエーテルイミド「Ultem」(T<sub>g</sub>が215°C)が相当するジアミンとテトラカルボン酸二無水物から、同方向回転かみ合い型二軸押出機を用いて熔融重縮合させることにより連続的に合成できることを報告しており[23]、この重合-押出成型に関する成果は学術的にも工学的にも注目に値する。ただし、この方法では使用する両モノマー成分を均一に混合する点で難があるが、本稿で述べた塩モノマーを使用すれば、この点は解決することができる。すなわち、溶解性のあるポリイミド(T<sub>m</sub>がおよそ300°C以下か、T<sub>g</sub>がおよそ250°C以下)であれば、この塩モノマーを使用することにより、このような重合-押出成型か、あるいは圧縮成型(本稿のような高圧は必要ではなく、500気圧位で十分と考えられる)により、一挙にポリイミドないしはその成型体を得ることができよう。さらに、究極の目標であった不融性の芳香族ポリイミドの高圧合成の道が開けてきたことから、芳香族塩モノマーから一挙に「Vespel」型ポリイミド成型体を得る高圧合成-同時成型が可能になったと見ることができる。これらについては、残念ながら筆者らの手元で実証することができないが、十分に成算があることから、工業的見地からこの点をどなたかぜひ実証してほしいと強く願っている。

なお、耐熱性ポリイミドの研究開発動向[24]、ポリイミドの合成上の問題点とその解決法[25]、ポリイミドの合成の最近の進歩[26]については、それぞれ別稿にまとめたので、併せて参照されることをおすすめする。

#### 引用文献

- 1) 今井, 糸谷: 機能材料, 12 [12], 32 (1992).
- 2) K. Itoya, Y. Kumagai, M. Kanamaru, H. Sawada, M. Kakimoto, and Y. Imai, O. Fukunaga: Polym. J., 25, 883 (1993).
- 3) K. Itoya, M. Kakimoto, Y. Imai, and O. Fukunaga: Polym. J., 24, 979 (1992).
- 4) K. Itoya, M. Kakimoto, and Y. Imai: Polymer, 35, 000 (1994) (in press).
- 5) K. Itoya, M. Kakimoto, and Y. Imai: Macromolecules, submitted.

- 6) 糸谷, 柿本, 今井: 高分子学会予稿集, 40, 1821 (1991).
- 7) 井川, 島村, 横山, 物延, 森, 田中: 織学誌, 42, T-403 (1986).
- 8) 井川, 前田, 伊達, 島村, 横山, 物延: 織学誌, 44, 385 (1988).
- 9) P. E. D. Morgan and H. Scott: J. Polym. Sci., Part B, 7, 437 (1969).
- 10) P. E. D. Morgan and H. Scott: J. Appl. Polym. Sci., 16, 2029 (1972).
- 11) 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).
- 12) W. M. Edwards and I. M. Robinson: U. S. Pat. 2710853 (1955).
- 13) W. R. Sorenson and T. W. Campbell: "Preparative Methods of Polymer Chemistry", 2nd Ed. Interscience, New York, 1968, p.88.
- 14) V. L. Bell: J. Polym. Sci., Part B, 5, 941 (1967).
- 15) K. Itoya, Y. Kumagai, M. Kakimoto, and Y. Imai: Macromolecules, submitted.
- 16) 糸谷, 熊谷, 柿本, 今井: 高分子学会予稿集, 41, 2131 (1992).
- 17) 今井, 井上, 渡辺, 柿本: 高分子学会予稿集, 43, 000 (1994).
- 18) 糸谷, 熊谷, 柿本, 今井: 高分子学会予稿集, 42, 2109 (1993).
- 19) T. Takekoshi, "Polyimides", D. Wilson, et al. Eds., Blakie, New York, 1990, p.47.
- 20) K. Itoya, H. Sawada, M. Kakimoto, and Y. Imai: J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., submitted.
- 21) 糸谷, 柿本, 今井: 高分子学会予稿集, 41, 2134 (1992).
- 22) 今井, 沢田, 柿本: 高分子学会予稿集, 43, 000 (1994).
- 23) L. R. Schmidt, E. M. Lovgren, and P. G. Meissner: Intern. Polym. Processing, 4, 270 (1989).
- 24) 今井: 材料科学, 29, 213 (1992).
- 25) 今井: 「ポリイミドの最近の進歩-1992」, 横田ほか編, レイテック, 1993, p.5.
- 26) 今井: 繊維学会誌, 50, P-85 (1994).