



## 2) 実験

PMAおよびPMEは無水ピロメリト酸と蒸留水およびエタノールを反応させて合成した。塩モノマーは等モル量のジアミンとカルボン酸のそれぞれのエタノール溶液を混合することにより合成し、構造はIRによりアンモニウムイオンとカルボキシレートイオン由来の吸収が存在しアミノ基由来の吸収が存在しないこと、および元素分析により確認した。重合は30 mLのサンプル瓶を反応容器として用い、モノマーに溶媒を加えて家庭用電子レンジ（三菱RR-32; 500W, 2.45 GHz）のターンテーブルの中央に置き、窒素を吹き込みながらマイクロ波を一定時間連続照射して行った。照射終了後は生成物をメタノールで洗浄した後、減圧乾燥した。生成物の構造はIRにより塩由来の吸収が消失し、イミド基由来の吸収が現れたことにより確認を行った。

## 3) 結果と考察

まずジアミンのメチレン数 ( $m$ ) が12である塩モノマー12PMAおよび12PMEを用い、溶媒としてDMIを使用して反応時間に対する生成ポリマーの固有粘度、すなわち重縮合速度を調べた (図1)。2種類のモノマーによる重縮合速度の差はほとんど見られずマイクロ波照射後数秒のうちに均一な溶液となり、約2分後には溶媒および重合により副生する水の大部分が蒸発し黄土色をしたポリイミドがほぼ定量的に得られた。5分間までは照射時間が長いほど固有粘度の大きなポリイミドが生成したが、それ以上長時間の照射ではゲル化を起こし生成物のかなりの部分が濃硫酸に溶解せず膨潤した。

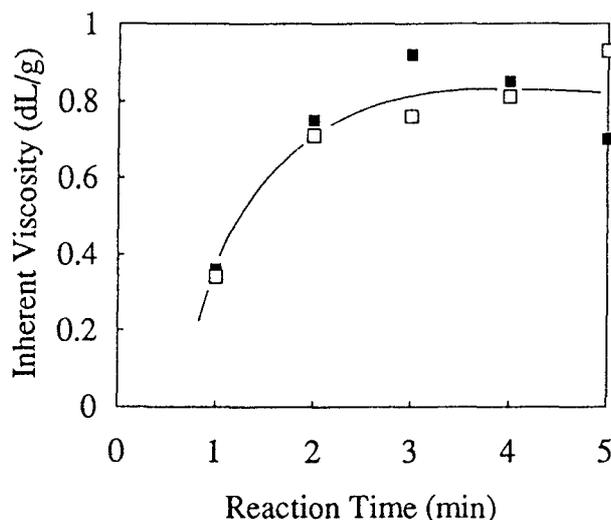


Fig.1 Rate of polycondensation of 12PMA(■) and 12PME(□)  
(monomer: 1g, solvent: DMI 1 mL)

次に、照射時間を2分に固定し塩モノマー1gに対して加えるDMIの量を変化させてモノマー濃度依存性を調べた (図2)。モノマーの濃度が大きいほど反応温度が高くなり同じ照射時間でも生成するポリマーの固有粘度は大きくなる傾向が見られたが、加える溶媒の量が1 mL以下と塩モノマーが極めて高濃度の時は反応混合物が高温になりすぎるため生成物の一部がゲル化し、また別の部分は溶媒に溶解せず反応が十分に進行しなかった。

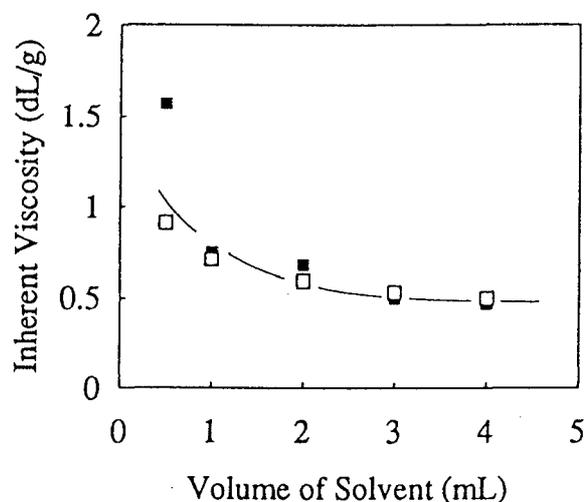


Fig.2 Monomer concentration dependence for polycondensation of 12PMA(■) and 12PME(□) (solvent: DMI, monomer: 1g, reaction time: 2min)

次に溶媒としてDMIに加えて高沸点で、塩モノマーの溶解性の良い、すなわちマイクロ波によって有効に加熱されると思われる極性溶媒を用いて重合を行った(表1)。N-メチルピロリドン(NMP)はDMIよりも沸点が低く、そのため反応温度も低くなり、得られたポリマーの固有粘度も小さくなったと思われる。N-シクロヘキシルピロリドン(CHP)を用いると反応温度は高くなりDMIよりも固有粘度の大きなポリイミドが得られたが、ゲル化もその分起こりやすくなった。スルホランではさらに高温となり反応混合物はマイクロ波を照射すると間もなく300℃を越えると思われ、また沸点が高いため2分の照射時間では溶媒が蒸発せずに残った。逆にm-クレゾールを用いた場合には、誘電率の小さいことと沸点の低さのため反応温度は上がらずほとんど反応は進行しなかった。

Table 1 Solvent effect on polycondensation<sup>a</sup> of salt monomers  
12PMA and 12PME

solvent		$\eta_{inh}$ of polymer <sup>b</sup> (dL/g)	
type	b.p. (°C)	$\epsilon$	
			from 12PMA    from 12PME
DMI	225		0.68    0.86
NMP	202	32	0.51    0.59 <sup>c</sup>
CHP	154(7Torr)		0.85    0.74 <sup>c</sup>
Sulfolane	287	43	0.92    0.72 <sup>c</sup>
m-Cresol	202	12	- <sup>d</sup> $\Delta$ <sup>e</sup>

(a) Polycondensation was carried out with 1 g of monomer and 2 mL of solvent under microwave irradiation for 2 min. (b) Inherent viscosity was measured at a concentration of 0.5 g/dL in conc.sulfuric acid at 30°C. (c) In this case fractional gelation occurred, so the inherent viscosity was measured after filtering the solution. (d) No reaction occurred. (e) The reaction mixture reacted a little, and the yield of the product was about 10% after washing with methanol.

またモノマーの種類について調べると(表2)、mが6のときは反応混合物が反応中ほとんど溶解しておらず生成物は粉状であったが、mが11または12のときは照射終了後しばらくの間まで溶解しており、その他の場合は反応終了前に固化することが観察された。ポリマーの融点を考えると反応温度は照射の後半は常に300℃以上になっており最も高温のときでも400℃程度であると考えられる。カルボン酸についてはPMEを用いた塩モノマーから合成したポリマーの固有粘度の方が大きくなった。これはPMEから合成した塩モノマーの方が溶解性が良く、また反応融点が低いいため有効な反応時間が長くなるためと考えられる。

Table 2 Polycondensation of various salt monomers<sup>a</sup>

m <sup>b</sup>	salt monomer		polymer		
	m.p. <sup>c</sup> (°C)		$\eta_{inh}^d$ (dL/g)		T <sub>m</sub> <sup>c</sup> (°C)
	from PMA	from PME	from PMA	from PME	from PMA
6	242	204	0.51	1.44	447
7	232	210	0.82	1.49 <sup>e</sup>	345
8	272	180	0.71	1.61 <sup>e</sup>	379
9	258	183	0.70	1.32	310
10	224	179	0.73	0.98	337
11	226	178	0.67	1.14	297
12	234	173	0.68	0.86	300

(a) Polycondensation was carried out with 1 g of salt monomer and 2 mL of DMI under microwave irradiation for 2 min. (b) m is the number of methylene unit. (c) Determined by DTA at a heating rate of 10 °C/min.<sup>e</sup> (d) Inherent viscosity was measured at a concentration of 0.5 g/dL in conc.sulfuric acid at 30°C. (e) In this case fractional microgelation occurred, so the inherent viscosity was measured after filtering the solution.

以上のように脂肪族ジアミンとピロメリト酸からの塩モノマーは、適当な溶媒の存在下マイクロ波を数分間照射すると容易に重合が進行しポリイミドが得られることがわかった。

#### 文献

- [1] S. Watanabe, K. Hayama, K. H. Park, M. Kakimoto, and Y. Imai  
Makromol. Chem., Rapid Commun. 14, 481 (1993)
- [2] 今井、渡邊、根本、柿本、 高分子学会予稿集、43, 377 (1994)
- [3] 今井、根本、柿本、 高分子学会予稿集、43, 1994 (1994)