

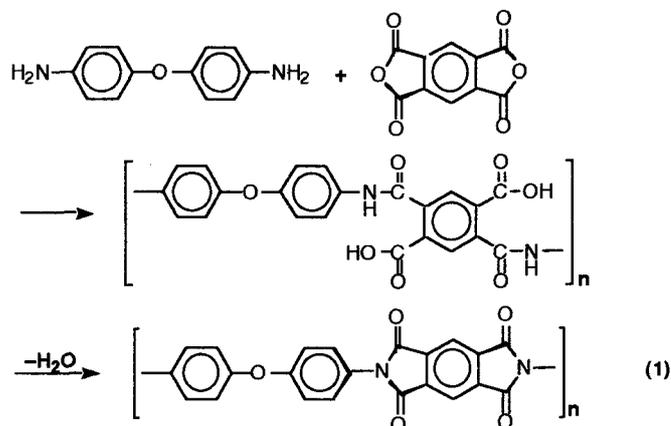
# 甦るナイロン塩型モノマー： ナイロン塩型モノマーの急速重縮合によるポリイミドの合成

東京工業大学工学部  
今井淑夫

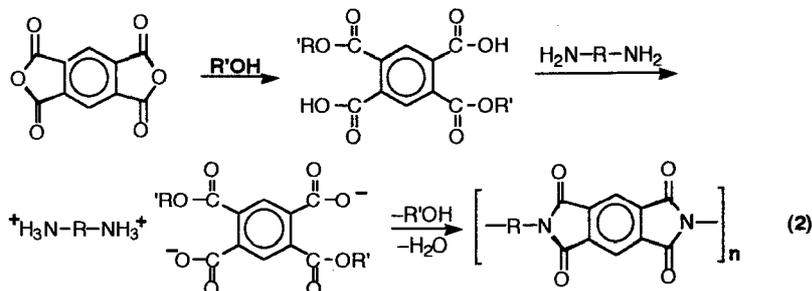
**要旨** 芳香族ポリイミドは、通常、芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物から二段階法により、合成・製造されている。しかし、ポリイミドの合成の原点は、1955年のナイロン塩型モノマーからの脂肪族-芳香族ポリイミドの合成法である。最近に至り、我々はこの方法がポリイミドの急速合成法として有用であることを再発見した。本稿では、「塩モノマー法」の最近の展開について紹介する。

## 1. はじめに

高耐熱性材料として著名な芳香族ポリイミドは、通常、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二段階法により、合成・製造されている（式1）。



しかし、ポリイミドの合成の原点は、1955年のナイロン塩型モノマーからの脂肪族-芳香族ポリイミドの合成法にさかのぼる（式2）[1, 2]。のちに1967年に芳香族ジアミン由来のナイロン塩型モノマーからの芳香族ポリイミドの合成の試みが行われている[3]。



以来長い間、誰もこのナイロン塩型モノマーからのポリイミドの合成法（以下「塩モノマー法」と呼ぶ）の有用性に気付かなかったが、最近に至り、我々はこの方法がポリイミドの急速合成法として有用であることを再発見した[4-6]。以下に「塩モノマー法」の実際と応用について紹介する。



ったの2分で対数粘度数が0.7 dL/g以上のポリイミドが生成することを見出した（反応式は式3を参照、図3） [7,9]。

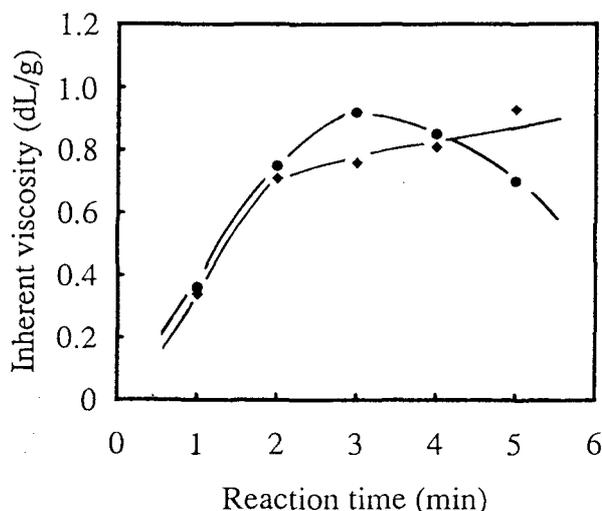
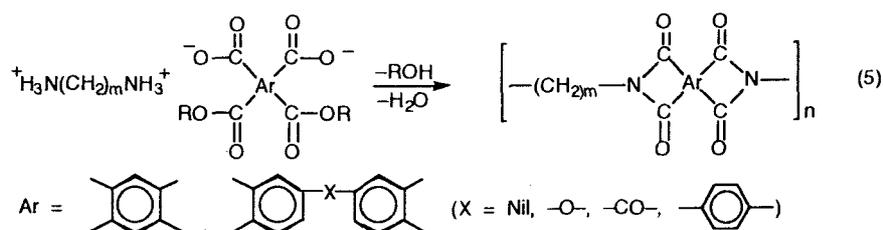


図3 12PMAおよび12PMEのマイクロ波照射下における重縮合の時間依存性（モノマー：1g；溶媒DMI：1 mL）

このマイクロ波重縮合では、溶媒としてDMIのほかにN-メチルピロリドン（NMP）やN-シクロヘキシルピロリドン（CHP）などのアミド系溶媒が適している。また、ピロメリト酸からの塩モノマーmPMAに比べて、そのエステルからの塩モノマーmPMEの方が、溶媒に対して溶解性に優るために、より高粘度のポリイミドが生成しやすいことを見出している。

#### 4. 塩モノマーの高圧固相重縮合

脂肪族-芳香族からなる塩モノマーは高圧力下においても容易に固相重縮合してポリイミドを生成する（式5） [10-17]。



しかも、驚くべきことに、副生する水が系内から除去されない密閉系においても容易にポリイミドの生成反応が進行する。たとえば、ドデカメチレンジアミンとピロメリト酸からなる塩モノマー12PMAは2200気圧、320°Cの条件下で1時間程度で重縮合が完結し、対数粘度数が1.0 dL/g以上のポリイミドを与えることを見出した（式3、図4） [15]。

脂肪族-芳香族系の塩モノマーの場合、熔融重縮合を行うとしばしば不溶性の架橋したポリイミドを与えるが、このような塩モノマーの高圧固相重縮合によると、構造の明確な線状の、しかも多くの場合に高結晶性のポリイミドが得られるという特徴がある。

一連の脂肪族-芳香族ポリイミドの融点は酸成分に大きく依存し、ピロメリト酸、テルフェニルテトラカルボン酸、ビフェニルテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、オキシ

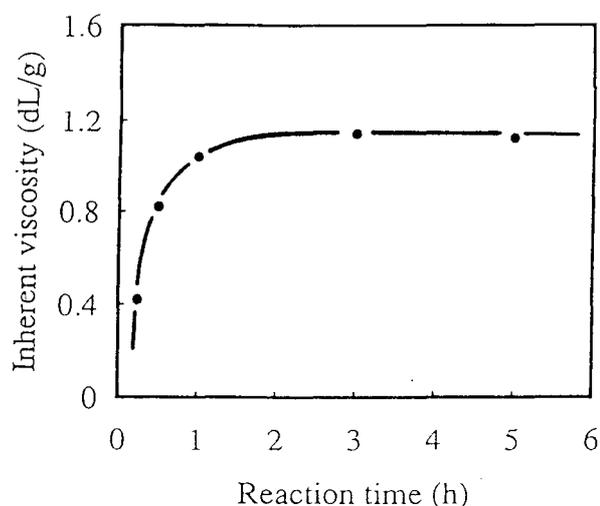
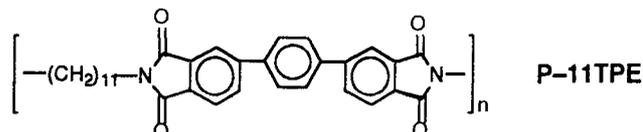


図4 12PMAの高圧固相重縮合の時間依存性（重合条件：2200気圧，320°C）

ジフタル酸からのポリイミドの順に低下する[11, 14-17]。また、テルフェニルテトラカルボン酸由来の二、三のポリイミド（たとえば、P-11TPE）が熔融液晶性（ネマチック液晶）を発現することを見出した[13, 16]。これは単純な構造からなるポリイミドで熔融液晶性が見つかったはじめての例である。この詳細については、井上、今井らによる本誌の別項を参照されたい。

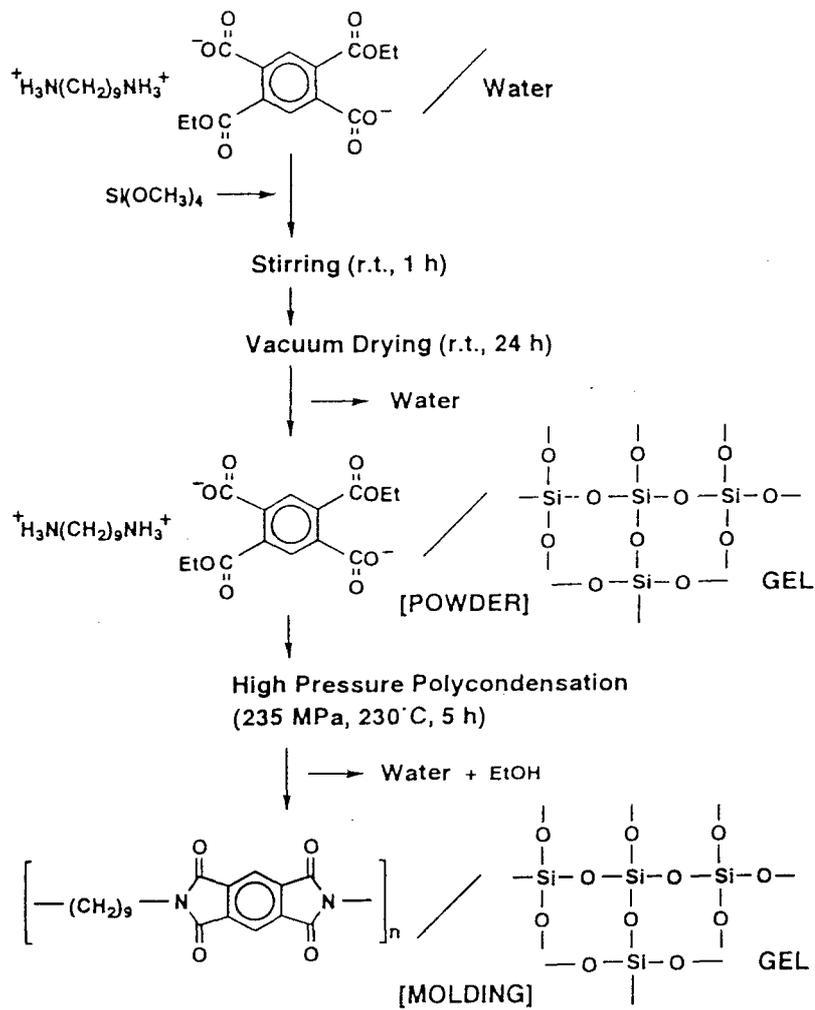


先に、芳香族-芳香族系の塩モノマーを常圧下で加熱すると固相で重縮合が起こることを示したが（式4）[8]，高圧力下では重縮合はあまり進行せず，たとえば，塩モノマーODPMEを2200気圧，280°Cで1時間反応させた場合，対数粘度数が0.18 dL/g程度のオリゴマーが生成するに留まった[12]。なお，このオリゴマーは両末端が生きているためこれを常圧下で加熱し後重縮合させると，対数粘度数が1.0 dL/g以上のポリイミドに成長することがわかった。

#### 5. 塩モノマー法の応用—ポリイミドを含む複合体の作製

塩モノマー法とシリカガラスの低温合成法であるゾルーゲル法を組み合わせ高圧力下で加熱し反応させることにより，脂肪族-芳香族ポリイミドとシリカからなる複合体成形体を作製することができた（図式1）[18]。シリカ含量が50 wt%以下の複合体はシリカ微粒子を充填したポリイミド成形体となり，一方，シリカ含量が50 wt%以上の複合体はシリカ相をポリイミド粘結剤で固めた構造からなる非常に硬い複合体となり，いわばポリイミド強化シリカガラスが得られることを見出した（図5）。

一方，脂肪族-芳香族系の塩モノマー9PMAに対してカーボンブラックを1 wt%加えて混合し，小円板状に成形した後，常圧下で固相重縮合させることにより， $10^6$  S/cm程度の電導度をもつ導電性ポリイミド成形体が見出された（反応式は式3を参照）[8]。この詳細については今井，笛木らによる本誌の別項を参照されたい。



図式1 ポリイミド-シリカ複合体成形体の作製手順

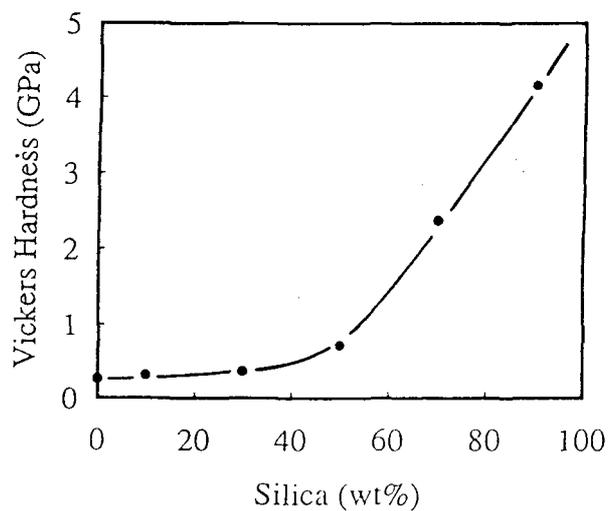


図5 ポリイミド-シリカ複合体成形体の硬度

## 6. おわりに

以上のように、脂肪族ならびに芳香族ジアミンと各種の芳香族テトラカルボン酸からなるナイロン塩型モノマーは高反応性であり、容易にポリイミドを生成する。すなわち、この塩モノマー法はポリイミドの簡便な合成法として極めて有用であり、その見直しとともに応用展開が進み、改めて実用化される可能性が非常に高いと思われる。

## 引用文献

- 1) W. M. Edwards and I. M. Robinson, U. S. Pat., 2710853 (1955).
- 2) W. R. Sorenson and T. W. Campbell, "Preparative Methods of Polymer Chemistry", 2nd Ed., Interscience, New York, 1968, p.87.
- 3) V. L. Bell, J. Polym. Sci., Part B, **5**, 941 (1967).
- 4) 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.
- 5) 今井, 「ポリイミドの最近の進歩-1994」, 今井, 柿本編, レイテック, 1994, p.2.
- 6) 今井, 繊維学会誌, **50**, P-85 (1994).
- 7) 今井, 根本, 柿本, 高分子学会予稿集, **43**, 1994 (1994); J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., **34**, 000 (1996) (in press).
- 8) 今井, 笛木, 井上, 柿本, 高分子学会予稿集, **45**, 000 (1996).
- 9) Y. Imai, Am. Chem. Soc., Polym. Prepr., **36** [1], 711 (1995).
- 10) Y. Imai, Am. Chem. Soc., Polym. Prepr., **35** [1], 399 (1994).
- 11) K. Itoya, Y. Kumagai, M. Kakimoto, and Y. Imai, Macromolecules, **27**, 4101 (1994).
- 12) Y. Kumagai, K. Itoya, M. Kakimoto, and Y. Imai, Polymer, **36**, 2827 (1995).
- 13) T. Inoue, J. Watanabe, M. Kakimoto, and Y. Imai, Macromolecules, **28**, 6368 (1995).
- 14) 糸谷, 熊谷, 柿本, 今井, 高分子学会予稿集, **41**, 2131 (1992).
- 15) 今井, 井上, 渡辺, 柿本, 高分子学会予稿集, **43**, 371 (1994).
- 16) 井上, 渡辺, 柿本, 今井, 高分子学会予稿集, **44**, 573 (1995).
- 17) 今井, M. Goyal, 柿本, 高分子学会予稿集, **45**, 000 (1996).
- 18) K. Gaw, H. Suzuki, M. Kakimoto, and Y. Imai, J. Photopolym. Sci. Tech., **8**, 000 (1995).