

マイクロ波を用いたポリイミドの合成

愛知工大¹ ○金子大作・井上眞一
ニッタ(株)² 西尾智博・笠崎敏明

1. 緒言

ポリイミドの合成法は第一段階でポリアミド酸を合成し、第二段階でイミド化(脱水環化)によりポリイミドを得る二段階合成法が一般的である。第二段階のイミド化は先駆体であるポリアミド酸を 250℃～350℃の高温で加熱するもので、簡単で工業的にも実験室的にも広く一般に採用されている。しかしながら、より効果的にポリイミドを得ることが可能ならば、それにこしたことはない。本研究室では、以前より触媒などを用い、より温和な条件下でのポリイミドの合成を試みてきている。今回は、加熱方法にマイクロ波を考えた。マイクロ波は照射することにより極性分子がマイクロ波を吸収し、揺らいだ分子が組織的になる際に熱が発生、すなわち、誘電損失による昇温現象により物質の温度を極めて短い時間で高くする分子に直接的に働きかける加熱法である。そこで、マグネトロンと呼ばれる周波数が高く強い電磁波を発生する装置が組み込まれた電子レンジを用いポリイミドの合成法を検討し、得られた知見を二、三報告する。

2. 実験

2.1 マイクロ波を用いたポリイミドの合成

2.1.1 ワニス S および ワニス A 溶液の調製

80mL シュレンク管に反応試薬(ワニス S: 濃度 20%あるいはワニス A: 濃度 20%)を秤取り、脱水 NMP を加え、12% 反応溶液を調製した。同様の手法にて、9%、6% および 3% 反応溶液を調製した。

2.1.2 マイクロ波を用いたポリイミドの調製

調製した各種濃度のワニス溶液をサンプル瓶に 1mL 秤取り、マイクロ波(750W あるいは 1000W)を各時間(分)照射する。得られた反応物にメタノールを注ぎ、析出した生成物を吸引ろ過により分離したのち、デシケーターで 24 時間、減圧乾燥(40°C/267-400Pa)することにより、粉体状のポリイミドを得た。

2.2 イミド化率の決定方法

ポリイミドのカルボニル基の特性吸収体(ワニス A(ポリアミド酸): 1720 cm^{-1} , ワニス S(ポリアミド酸): 1715 cm^{-1})の増加および水酸基の特性吸収体(ワニス A および ワニス S: 3300～3500 cm^{-1})の減少からイミド化率を決定した(基準値は加熱法により得られた 100%ポリイミドのものを用いた)(Figure 1)。

3. 結果および考察

各反応溶液を 750W で照射した結果、2分から6分のマイクロ波照射時間の中でワニス S 溶液およびワニス A 溶液の全ての溶液で、ポリイミドのカルボニル基

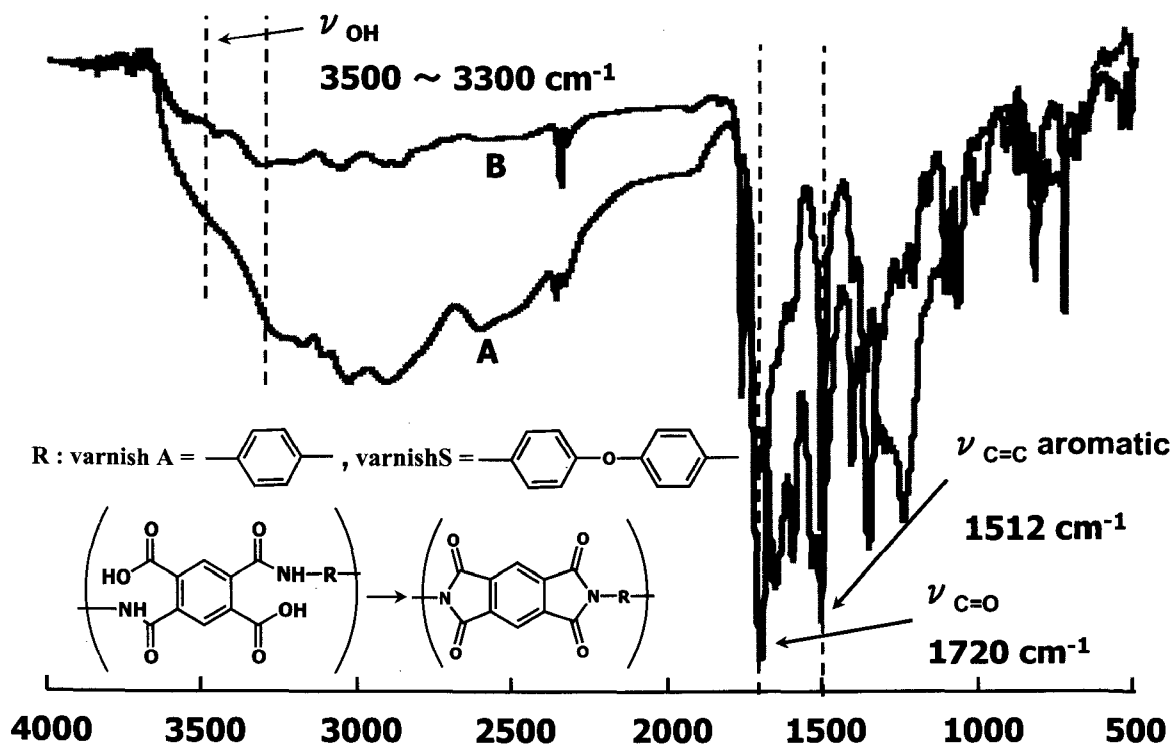


Figure 1 Determination of imidization,
A : before irradiation. B : after irradiation.

の特性吸収帯の増加が、一般法（加熱法）により得られた 100% ポリイミドのものと同様の数値を示し、各濃度とも非常に短時間で効率よくポリイミドを得ることができた。また 1000W のマイクロ波を用いた場合、イミド化率 100% に要する照射時間は約 1 分（30 秒で可能の場合もある）であった。アミド酸は通常熱力学的に安定なケト型をとっているが、ときとしてエノール型（不安定）もとりうる。互変異性化したアミド酸のエノール体のヒドロキシル酸素が分子内でカルボン酸のカルボニル炭素を求核攻撃すると環状四面体中間体（不安定）を生成し、引き続いてこの環状四面体中間体から水の脱離が起こると環状イソイミドを生成する。一般にイミドは安定な熱力学的生成物であるのに対して、その異性体に相当するイソイミドは速度論的生成物で、イミドに比べて熱力学的に不安定な構造である。したがって、イソイミドは加熱により容易に異性化（Chapman 型分子内転位）をおこして熱力学的に安定なイミドに転化するとされており、そのためマイクロ波を用い分子への直接的な加熱を行うことにより、数分という極めて短時間でイミド化が起ると考えられる。次にワニス S およびワニス A 溶液の濃度変化が反応時間にどの様に影響するかを検討した。基質濃度を 12%、9%、6% および 3% として実験を行ったところ、Figure 2 に示すようにワニス S およびワニス A とともに基質の濃度の減少にともない反応時間は増加し、その増加傾向は逆一次的な関係を示した。反応時間が基質濃度と比例関係を示すことが明らかとなった。また、反応時間が濃度とともにその分子構造と大きなかわりをもつと

考えられる。濃度が高いとき（12%）ではほぼ同じ反応時間なのに対し、9%、6%および3%と低くなるに従って、ワニス S の方が反応時間は増加傾向を示す。さらに濃度が低くなるにしたがって、溶媒である NMP の影響も大きくなることが示唆される。

4. 結論

マイクロ波を用いることにより反応時間の大幅な短縮に成功し、一般に広く採用されている 250℃～350℃の高温で3時間加熱する方法および触媒を用いて 100℃で1時間30分加熱する方法と比較して、マイクロ波を用いる加熱方法が非常にポリイミドの合成に対して有効的であることが示唆された (Table 1)。

まだまだ多くの問題点を残すものの、マイクロ波を用いた合成方法は非常に反応時間が短い点および合成操作の簡便性の点に優位性を発揮することが明らかとなった。

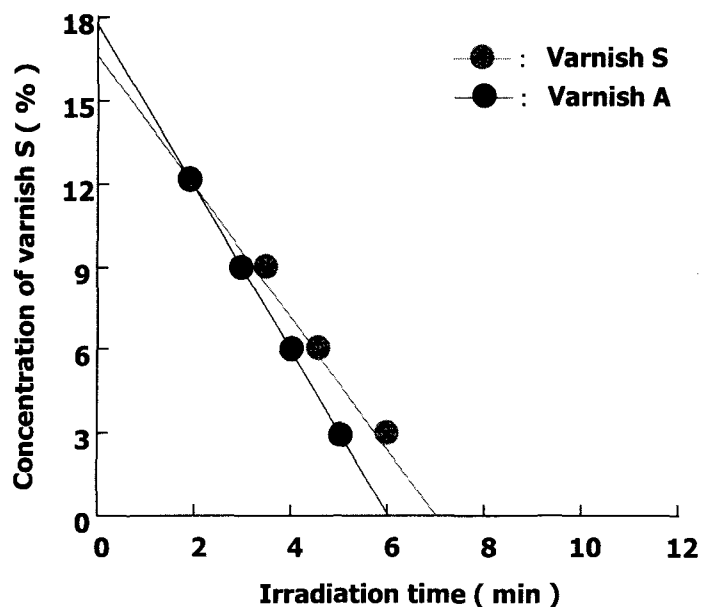


Figure 2 Relationship between irradiation time and concentration of substrate

Table 1 Comparison with other methods

Method		100 % Imidization rate time (min)
1. Heat	180 (°C)	120
2. Catalyst	100 (°C)	90
3. Microwave	750 (W)	3

¹ Department of Applied Chemistry, Aichi Institute of Technology, 1247 Yachigusa, Yakusa-cho, Toyota, Aichi 470-0392, Japan Tel : +81-565-48-8121 (Ext2211), Fax : +81-565-48-0076, e-mail : sh-inoue@aitech.ac.jp

² Nitta Co., Ikegawa-cyo, yamatokohoriyama-shi, Nara 639-1085, Japa