

マイクロ波を用いたポリイミドの合成

愛知工大

○金子大作¹・井上眞一¹

ニッタ(株)

西尾智博²・笠崎敏明²

1. 緒言

耐熱性に優れたポリイミドは工業的に非常に注目を集めている。その一般的な合成法は第一段階でポリアミド酸を調製し、第二段階で得られたポリアミド酸を 250~350°C で加熱する事により、イミド化 (脱水環化反応) を行うものである。この方法は簡単であるために工業的にも研究室的にも広く採用されている。

当研究室では以前よりこのイミド化反応の改良に取り組んできており、触媒を用いることにより反応温度および反応時間の改良に成功している。さらに、マイクロ波を用いる手法 (M.W.法) により改良に取り組んできた。

マイクロ波は、波長が 1m~1mm, 振動数にして 300~30 万 Hz の電波のことであり、通常電子レンジで使用されている周波数は最大ワット数に関係なく 2450MHz で、これは 1 秒間に 24 億 5 千万回振動していることを示す。マイクロ波による合成法はマイクロ波を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ぎが生じ、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、分子振動と誘電損失による昇温現象とを利用した合成法である。

今回は、マイクロ波を用いた粉体状ポリイミド合成で得られた結果を利用し、フィルム状態でのイミド化についてマイクロ波の影響を検討し、得られた結果を報告する。

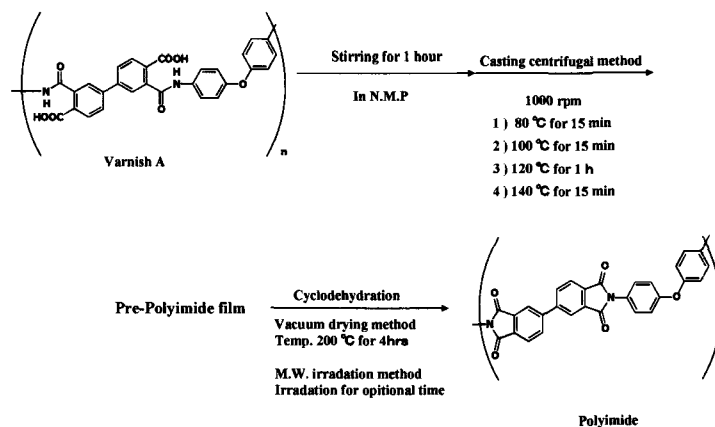
2. 実験

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

反応式を Scheme I に示す。

Scheme 1. Synthesis of polyimide



ポリアミド酸は宇部興産製 Varnish A および S の二種類を用いた。ポリアミド酸に脱水 NMP を加え、12%、15%、18% 濃度のポリアミド酸溶液を調製する。得られたポリアミド溶液を用い、遠心成型器を用いてフィルム化を行った。

2.1.2 プレポリイミドフィルムの作製

ポリイミドの先駆体フィルム (ポリアミド酸のフィルム) は 80°C で 1000 rpm に保った遠心成型機に流し込み、100°C で 15 分間、110°C で 15 分間、120 °C で 1 時間、130°C で 15 分間、140°C で 15 分間と順次条件を変え連続的に加熱することにより成形した。得られたフィルムにマイクロ波 (1000W) を任意の時間照射することによりイミド化を行った。また比較として、真空状態にて 200°C (266~399 Pa) でイミド化させる事により得られたフィルムも用いた。

2.2 イミド化率の決定方法

イミド化率の決定は DSC 法にて行った (Figure 1)。吸熱開始点 (T_S) および吸熱終了点 (T_E) を結び、ピーク面積を利用して吸熱エネルギーを求めることによりイミド化率を算出した。吸熱開始温度は 130°C、吸熱終了温度を 250°C に固定し、イミド化に使用された吸熱エネルギーは DSC 8230 解析プログラムを用いて求めた。

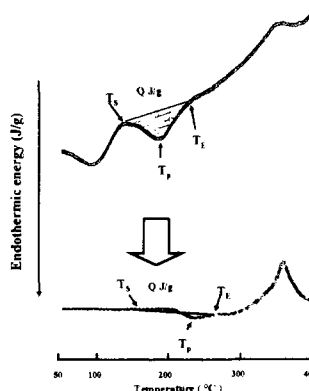


Figure 1. Determination of imidization rate using DSC.

3. 結果および考察

ポリアミド酸のフィルムがワニス S では成形できたのに対してワニス A では成形ができなかった。これは構造からくる凝集力の差に起因するものと考えられる。

一般法およびマイクロ波照射法 (M.W.法) では外観あるいは膨潤試験の面ではほぼ同等の結果を得られる事が、しかしながら、物性試験 (引張試験) では初期挙動、伸び、破断強度の面で一般法よりも M.W.法のほうが優れている事が明らかとなった。一般法と M.W.法を比べて、M.W.法は伸びは 2.5 倍、破断強度は 1.4 倍になる (Figure 2)。得られたワニス S のイミド化は膜厚 0.14mm および 0.28 mm で行った。先駆体であるポリアミド酸溶液の濃度 12%、15%、18% から

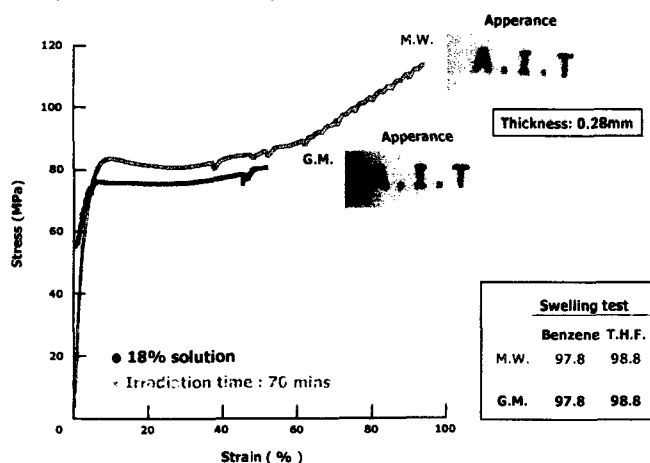


Figure 2. Preparation and physical properties of polyimide film.

作成した 0.14 mm フィルム厚のポリアミド酸膜では照射時間 7 分で 100 % イミド化が達成され、0.28 mm では照射時間は 14 分であった。

反応時間はポリアミド酸の膜厚により大きく左右されるが、ポリアミド酸膜の成形時のポリアミド酸溶液の濃度の影響は受けなかった。また、反応時間を延長（最大 70 分）

することにより、0.14 mm または 0.28 mm の膜厚ではマイクロ波による影響を受けることを示す。膜厚 0.28mm の場合では特に強く影響を受け、マイクロ波を照射し続けることによりフィルムの靱性が進行するとともに、強度が増加する傾向を示した。靱性の度合いは先駆体フィルムの調製時のポリアミド酸の溶液濃度に大きく依存し、一般法よりもポリアミド酸濃度 12 % では約 20 %、15%では約 30 %、18 % では 40 % となり、また破断強度は 12 % では約 1.1 倍、15%では約 1.2 倍、18 % では 1.4 倍となる(Figure 3)。この靱性の付与に対してはマイクロ波の影響による分子量低下を引き起こしたのち、熱による再結合が起こり、何らかの変化がうまれたためだと考えられるが、未だに結論にはいたっていないのが現状である。

4. 結論

Table1 に結果を示す通り、フィルム状ポリイミドの合成ではマイクロ波を用いることにより、数分という大幅な反応時間の短縮に成功した。まだまだ多くの問題点を含むものの、マイクロ波を用いた合成方法は非常に反応時間が短く、合成操作の簡便性の点においても優位性を発揮することが示唆される。

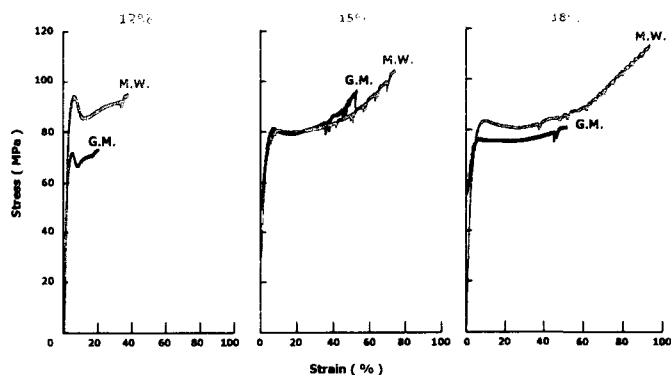


Figure 3 .Effect of concentration of raw material
Conditions ; Irradiation time = 70 mins , thickness = 0.28mm

Table 1. Reaction time of imidization using microwave

Synthetic method	React. time * (min)
General : heat (>300 °C)	240
Microwave : 1000 W	7

*100 % Imidization rate time

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, Japan