

重縮合 - ポリイミド

1. はじめに

ポリイミドはイミド結合を主鎖に持つポリマーの総称です。脂肪族ポリイミドは実用性がなく、通常、ポリイミドといえは環状イミド構造を持つポリマーを指します。イミド結合は1級アミンにカルボニル基が2つ結合した構造で、一般的なポリイミドは芳香族テトラカルボン酸とジアミンを原料とした重縮合によって得られます(縮合型ポリイミド)。このほか、ビスマレイミドを用いた重付加反応で得られる熱硬化性の付加型ポリイミドがあります¹⁾。

現在、市販されている代表的なポリイミドの構造を図1に、使用される原料を表1、フィルム物性(カタログ値)を表2に示しました。

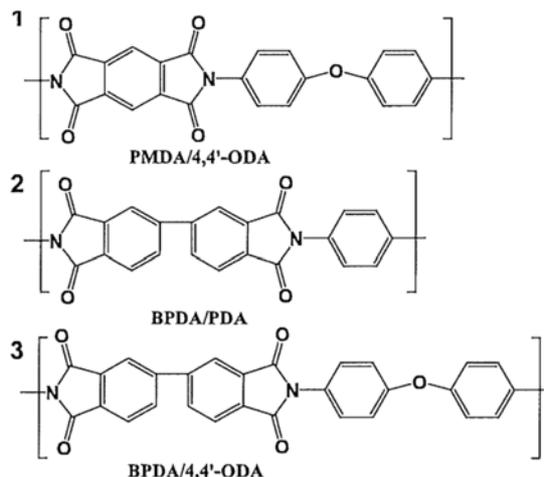


図1 市販ポリイミドの構造²⁾

表1 市販ポリイミド

	酸	ジアミン	備考
1	PMDA	ODA	Du Pont 社「Kapton」
2	BPDA	PDA	宇部興産社「Upilex-S」
3	BPDA	ODA	「Upilex-R」

PMDA…ピロメリット酸二無水物

ODA…オキシジアニン (ビス(4-アミノフェニル)エーテル)

BPDA…3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

PDA…パラフェニレンジアミン (1,4-フェニレンジアミン)

表2 汎用ポリイミドフィルム (25 m) の諸物性²⁾

グレード		Kapton-H	Upilex-S	Upilex-RN
ガラス転移温度	℃	420	>500	285
引張弾性率	GPa	3.4	9.1	3.9
密度	g/cm ³	1.42	1.47	1.39
熱膨張係数	ppm/K	27	12	12-20
熱伝導率	W/mK	0.16	0.29	0.24
誘電率	@1 MHz	3.3	3.5	3.2
絶縁破壊電圧	kV/cm	9.5	6.8	6.5
体積抵抗	cm	1 × 10 ¹⁷	1 × 10 ¹⁵	4 × 10 ¹⁶
吸水率	%	2.9	1.4	1.4

上記縮合型ポリイミドのうち、**Kapton (PMDA/ODA)** は1960年に開発された先駆者的な材料で、現在でも幅広く用いられているポリイミドです。図1に示したような全芳香族ポリイミドは溶媒に不溶もしくは難溶で、加熱しても熔融しないため、通常は溶媒に可溶性ポリアミド酸を経由する2段階で合成します¹⁾。また、BPDAとPDAから得られる**Upilex-S**は熱分解開始温度(500℃)までTgを示さず、高耐熱かつ高弾性(引張弾性率=9GPa)グレードの一つです。

ポリイミドは、イミド環と隣接するフェニル基が大きく傾き平面構造をとらないため、一般的に結晶性は低く、通常は非晶性ポリマーとなります。このため、剛直な構造にも関わらず高い靱性を示し、フィルム化も可能です。

2. 縮合型ポリイミドの合成

ポリイミドの合成方法は以下の2通りで分類されます¹⁾

- A) 2 段法 (ポリアミド酸を経由する方法、ポリアミド酸エステルを経由する方法)
B) 1 段法 (イソシアネートを用いる方法、ナイロン塩型モノマーを経由する方法)

2.1 ポリアミド酸を経由する方法 (2 段法)¹⁾

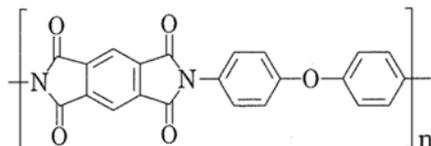


図2 カプトンの化学構造¹⁾

1)ポリアミド酸の合成 (ジアミンと酸無水物の開環重付加反応) ⇒ 1 段目³⁾

酸無水物とアミンから発熱を伴う開環重付加反応によりポリアミド酸が生成します。反応の方法としては、非プロトン性のアミド系極性溶媒 (NMP, DMAc 等) にジアミンを溶解させて、室温下で攪拌させながら酸無水物を添加します。酸無水物の溶液にジアミンを添加しても構いませんが、溶媒中の微量の水分が酸無水物基を失活させる可能性があるため、上記方法が推奨されています。

このアミド酸生成反応 (開環付加) は平衡反応であり、その平衡定数は非常に大きく生成系に大きく偏っているため、容易に高重合度のポリアミド酸 (数平均分子量 10 万以上) が得られます。ポリアミド酸の生成のしやすさはジアミンと酸無水物の反応性によります³⁾。

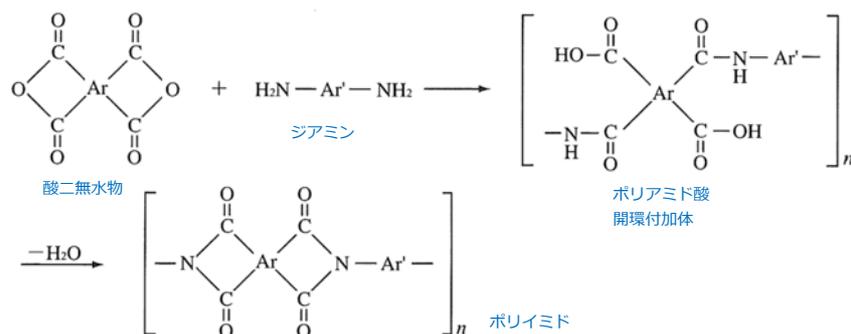


図2 ポリアミド酸を経由する2 段法ポリイミドの反応式¹⁾

ジアミンの反応性はアミノ基の求核性が強いほど高く (ジアミン窒素の電子密度が高い)、一方、酸無水物はカルボニル炭素の電子密度が低いほど (芳香環に電子吸引性基を持つ) 高い反応性を示します。また、ポリイミド酸の生成反応は高濃度で行ったほうが環状オリゴマーの生成が抑制されて高重合度のポリアミド酸が得られます¹⁾。

脂肪族ジアミンや脂肪族テトラカルボン酸二無水物を用いると、無色透明性や低誘電特性を持つポリイミドが得られます。

この場合、脂肪族アミノ基の塩基性は芳香族アミノ基に比べて 10^5 倍~ 10^6 倍も大きく、開環付加で生じたカルボキシル基が未反応の脂肪族アミノ基との間で塩を形成して、反応の進行が止まってしまうことがあります。この対策として反応、①反応溶液の加熱、②塩を溶解させる溶媒の使用 (m-クレゾール等)、③テトラカルボン酸二無水物溶液にジアミンを添加するなどの方法が挙げられます⁵⁾。

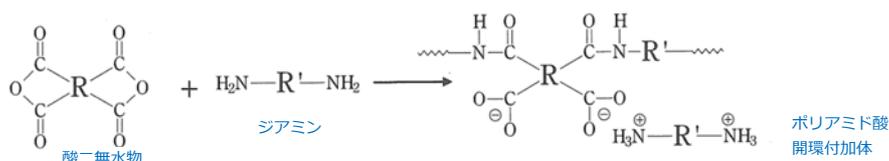


図3 ポリアミド酸と脂肪族ジアミンの塩形成¹⁾

●ポリアミド酸混合溶液の安定性について¹⁾

ポリアミド酸溶液を室温で長期保存すると粘度が低下することがあります。これは、保存中、僅かに進行したイミド化により生成した水や溶液中に存在した僅かな水による加水分解、或いは平衡反応であるアミド酸生成反応の逆反応により酸無水物が生成し、溶媒中の微量の水分で加水分解されてアミンと反応しにくいオルソジカルボン酸となることが原因と考えられています。長期保存する場合、溶液中の水分量を極力減らし加水分解を抑制することと、5℃以下で保存し逆反応やイミド化を抑制する必要があります。

2) ポリアミド酸の脱水環化によるイミド化 ⇒ 2 段目

脱水環化反応（イミド化反応）は、a)加熱イミド化法、b)化学的イミド化法の2つの方法があります。

a) 加熱イミド化法¹⁾

加熱イミド化法は熱的に脱水環化させる方法で、ポリアミド酸のフィルムを 250℃~300℃に加熱して行われます。窒素気流下または減圧下 100℃×1h、200℃×1h、300℃×1h の熱処理でイミド化されますが、200℃以下では主に溶媒の蒸発、200℃を超えると環化で副生する水の蒸発が生じます。反応は分子内でアミド窒素がカルボキシル基のカルボニル炭素を求核攻撃し、ひき続いて脱水反応が起こり、環状イミドが生成します。

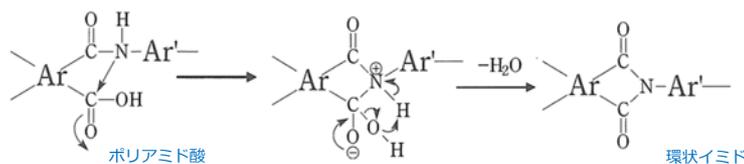


図4 アミド酸の脱水環化反応¹⁾

300℃以上の高温で熱処理すると、ガラス転移温度が高くなる例があります。モルフォロジーの変化、分子鎖の充填度が高い秩序構造領域の形成などが原因と考えられているため、350℃~400℃という高温で熱処理することも行われています¹⁾。

加熱イミド化における副反応としては、①環状イソイミドの生成、②分子間イミドの生成が挙げられます。

環状イソイミドは、下式に示すように互変異性によるエノール体の生成と脱水環化により生成しますが、環状イソイミドは熱処理により異性化して安定なイミドに変換されます。脱水環化が分子内ではなく分子間で起こると架橋構造が形成されます。この分子間イミド結合も熱処理により環状イミド基とポリアミド酸に解離しますので通常、問題は生じません。

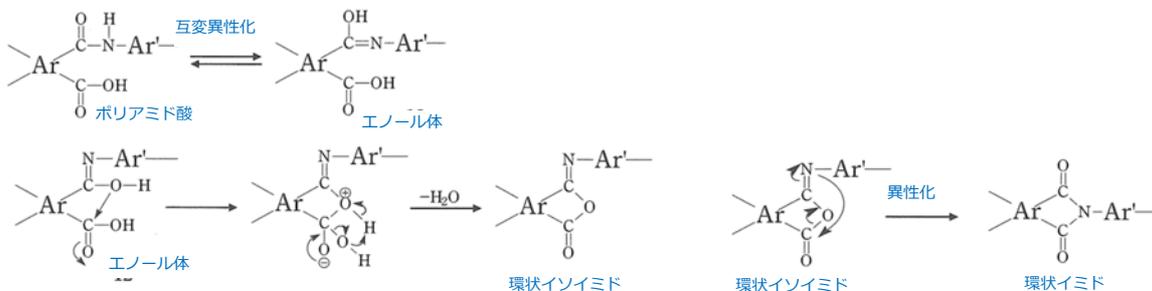


図5 加熱イミド化反応における副反応（イソイミドの生成）

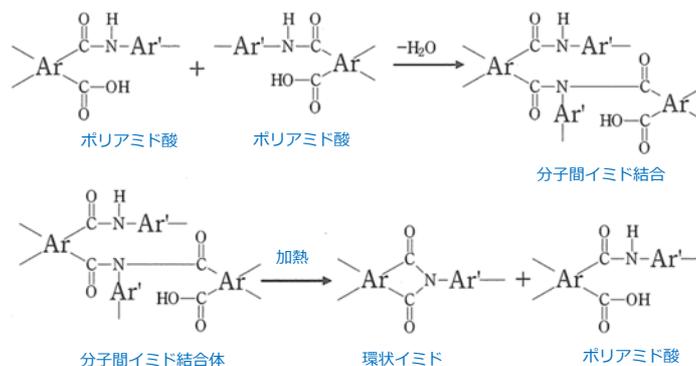


図6 加熱イミド化反応における副反応（分子間イミド結合の生成）

b) 化学的イミド化法¹⁾

化学的イミド化法は、ポリアミド酸のキャストフィルムをカルボン酸無水物と3級アミンの混合物などの脱水環化剤に浸漬処理して行われます。代表的な脱水環化剤として無水酢酸-ピリジン、無水酢酸-トリエチルアミン等が挙げられ、前者の場合、無水酢酸-ピリジン(1:1)混合溶液にポリアミド酸フィルムを15分間浸漬したのち、無水酢酸-ピリジン-トルエン(1:1:8)混合溶液で洗浄し200℃×1h加熱するとポリイミドフィルムが得られます。

化学的イミド化の場合、加熱イミド化の過程でみられた分子量低下や副生水による加水分解の影響もなく、力学特性等に優れたポリイミドフィルムが得られます。ただ、工業的にはコスト面で不利となりますので、市販されている一般的なポリイミドフィルムでの応用は限定的です。一方、溶媒可溶ポリイミドの場合は、化学的イミド化法によりポリイミドワニスが作られます。

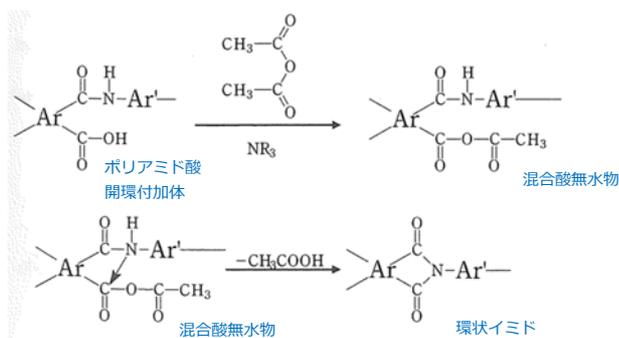


図7 化学的イミド化反応

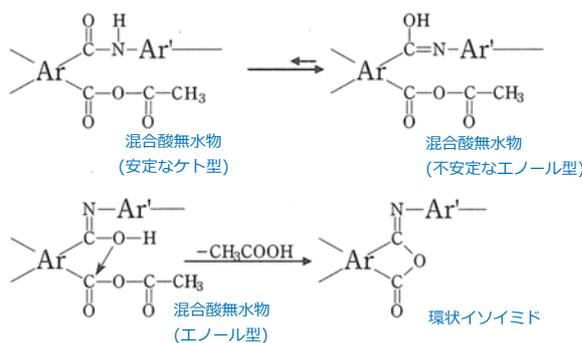


図8 化学的イミド化における副反応(環状イソイミドの生成)

2.2 イソシアネートを用いる方法(1段法)¹⁾

芳香族ジアミンの代わりに芳香族ジイソシアネートをテトラカルボン酸二無水物と反応させることにより、1段階でポリイミドを合成することができます。環拡大を伴う環化付加反応により7員環中間体を経て、二酸化炭素CO₂脱離の後、イミド結合が形成されます。溶媒にはDMAc、NMP、ベンゾニトリルなどが用いられ、ジアミンとジイソシアネートを溶媒中120℃~140℃で反応させると、CO₂が脱離して1段階で芳香族ポリイミドが得られます。

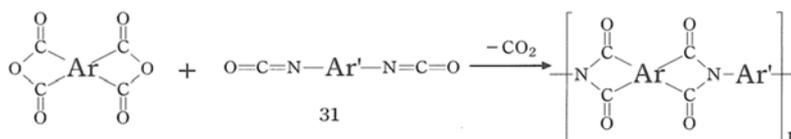


図9 芳香族ジイソシアネートを用いた1段階ポリイミドの合成

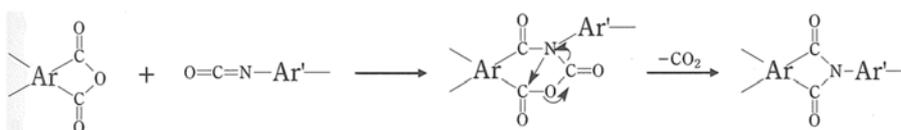


図10 酸無水物基とイソシアネート基の環化付加-脱炭酸によるイミド基の生成

この反応は重合溶媒の精製が重要で、水その他の不純物は十分に除去しておく必要があります。また、ジイソシアネートは高温で NMP や DMAc と副反応を起こしますので、重合温度の設定には注意が必要です。

2.3 その他の合成法¹⁾

前項で示した代表的な方法のほか、以下のような方法が提案されています。

表3 その他のポリイミド合成法

分類	方法
2 段法	ポリアミド酸誘導体を経由する方法
	ポリアミド酸アルキルエステルを経由する方法
	ポリアミド酸アミドを経由
1 段法	高温溶液合成
	テトラカルボン酸ジチオ無水物を用いる方法
	ナイロン塩型モノマーを経由する方法
	イオン液体を縮合剤兼溶媒として用いる方法

3. ポリイミド合成に関する事例

●モーターコイル用絶縁材料に関する特許³⁾

近年、産業用モータは小型・軽量・高出力の要求が高まり、インバータ制御による高電圧駆動が増加していることから、部分放電が発生するリスクが高まっている。また、高温環境下での使用も想定され、耐部分放電性 (PDIV)、長期耐熱劣化性、溶接性等の向上が求められている。従来から、コイル用絶縁材料としてポリイミドが使用されているが、性能の更なる向上が求められている。本特許では2種類のジアミンを用いて、イミド基濃度を下げて、誘電率を低く抑えることで耐部分放電性の改善を図っている (ODA : BAPP=90/10~50/50)。BAPP の比率が高くなると耐部分放電性が向上するが、長期耐熱性は低下する。

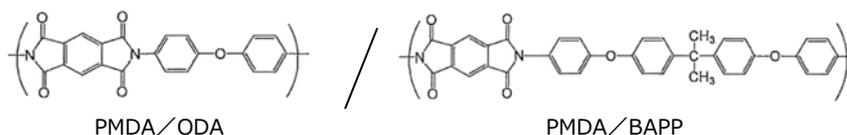
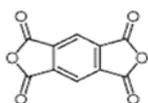


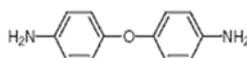
図11 絶縁材料用ポイミドの構造³⁾

表4 絶縁材料用PIの合成処方例³⁾

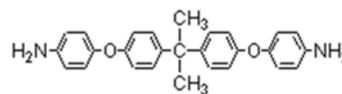
分類	名称 (略称)	
ジアミン	4,4'-ジアミノジフェニルエーテル (ODA)	306.2 g (1.53 mol)
	2,2 ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン (BAPP)	156.8 g (0.38 mol)
酸無水物	ピロメリット酸二無水物 (PMDA)	417.0 g (1.91 mol)
溶媒	N-メチル-2-ピロリドン (NMP)	3120 g
ODA と BAPP を NMP に溶解後、室温の窒素雰囲気下で PMDA を添加し室温で 12h 反応させた (酸無水物基 / アミノ基 = 1.0, モノマー濃度 22wt%)。得られたポリアミド酸溶液を導体に塗布・焼付 (膜厚 40μm)。		



PMDA (218.12, mp=286°C, 400°C)



ODA (Mw=200.24, mp=190~194)



4,4'-BAPP (Mw=410.52, mp=128-131°C)

●ODA系ポリアミド酸の合成例

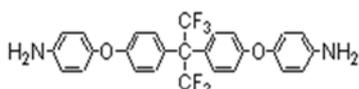
攪拌装置（テフロン製攪拌羽翼）及び窒素ガス導入口を取り付けた 200 mL の 3 つ口フラスコに、所定量の 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(ODA)、脱水溶媒(NMP)を投入後、窒素雰囲気とし、室温で攪拌を開始した(150 rpm)。溶媒は ODA が均一溶解したことを確認した後、フラスコを氷浴中に浸漬させ、内温を 5℃とし、攪拌を継続した。次いで、所定量のテトラカルボン酸二無水物を粉体のまま、なるべく壁面に付着させないように注意しながら添加した。なお、添加した粉体が溶液中で塊状にならない程度に短時間で添加した。酸無水物の添加による発熱がみられ、内温は室温付近となるが、その後も室温で反応を続けた。なお、重合初期の溶媒は出来るだけ少量とし、高モノマー濃度のもとで反応を行い、重合の進行とともに粘度が上昇した段階で少しずつ溶媒を追添加すると高分子量ポリイミドが得られた。テトラカルボン酸二無水物の全量添加直後から 24 時間後、内容物を取り出し、ポリアミック酸溶液を得た。

- ・ GPC 分析結果： $M_n=33,800$ 、 $M_w=114,000$ 、 $PDI=3.36$
 【分析条件】・ 溶離液…NMP (臭化リチウム (30 mmol/L)+リン酸(30 mmol/L))
 ・ 標準物質…PMMA

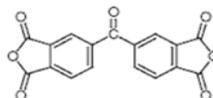


図 12 ODA 系ポリアミド酸の重合溶液の様子（反応の進行により粘度が大きく上昇）

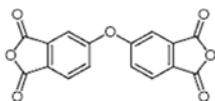
●ポリイミドに用いられるモノマーの例



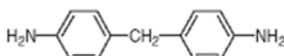
4,4'-BAPF($M_w=518.46$, $T_m=162-165^\circ\text{C}$)



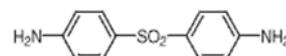
ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (BTDA)



4,4'-オキシジフタル酸二無水物 (ODPA)



ジアミノジフェニルメタン (DDM)



ジアミノジフェニルメタン (DDS)

【参考文献】

- 1)日本ポリイミド研究会編「新訂最新ポリイミド」, p.3-28 (2010)
- 2)安藤慎,治材料の化学と工学,Vol.49,No.5, 196 (2012)
- 3)特開 2014-7065