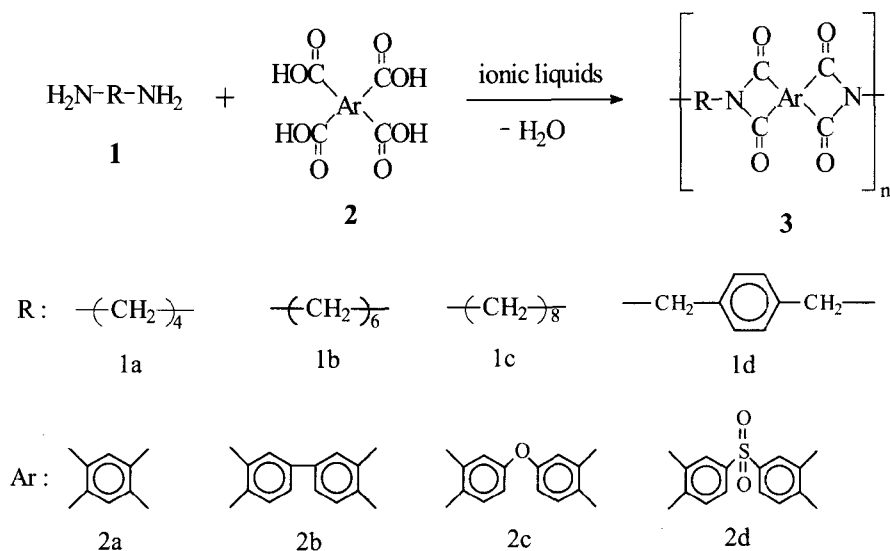


# イオン液体を縮合剤とする脂肪族—芳香族ポリイミドの合成

群馬大工 米山賢, 植木千栄

【緒言】 全芳香族ポリイミドは、高い熱的安定性と優れた電気絶縁性、放射線抵抗性などを持つ高分子であり、電子産業から宇宙・航空産業まで幅広く利用されている。しかし、多くの芳香族ポリイミドは、琥珀色から茶色の強い着色を示しているため、表面コーティング材などの直接見えるところでは、使いにくい素材である。そのため、最近では、脂肪族やフッ素原子の導入による無色化が検討されている。これらのポリイミドの合成方法としては、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとからのポリアミド酸を経る二段階法、同じモノマーから一段階でポリイミドとする高温溶液合成法、テトラカルボン酸とジアミンとから生成されるナイロン塩型モノマーを用いる高温固相合成法などが活用されている<sup>1)</sup>。

ところで、イオン液体は、広い温度範囲で液体状態を取り、低揮発性、高い熱的安定性、高い極性などの特徴を持つクリーンな溶媒として近年注目されている。このような特徴のため、有機合成分野では今までにはない溶媒として使用されてきている<sup>2)</sup>。このイオン液体が縮合剤としての作用を有しており、このイオン液体を用いて活性の低い芳香族テトラカルボン酸と芳香族ジアミンとから全芳香族ポリイミドが直接合成できることが既に報告されている<sup>3)</sup>。しかし、この報告において用いられているジアミンは、芳香族ジアミンのみであった。そこで、本研究では、芳香族ジアミンとは異なる反応性を有する脂肪族ジアミンを用いて、イオン液体中で芳香族テトラカルボン酸と反応させることによる脂肪族—芳香族ポリイミドの合成について検討した(式)。



## [実験]

**試薬：**1,4-ブタンジアミン **1a**、1,6-ヘキサメチレンジアミン **1b**、1,8-オクタメチレンジアミン **1c**、p-キシリレンジアミン **1d** は、固体蒸留して精製した。テトラカルボン酸 **2a-d** は、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、4,4'-オキシジフタル酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物をそれぞれ加水分解して、水で再結晶することにより合成した。収率；**2a**：97%、**2b**：95%、**2c**：95%、**2d**：96%

**脂肪族-芳香族ポリイミドの合成：**50mL ナス型フラスコに、脂肪族ジアミン **1** (1mmol)、芳香族テトラカルボン酸 **2** (1mmol)、イオン液体 5mL を加え、窒素雰囲気下反応させた。反応後、重合溶液をメタノールに投入し、析出したポリマーをろ過、熱メタノールで洗浄し、室温で一晩減圧乾燥して、目的とするポリイミド **3** を得た。固有粘度は、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)または硫酸を用いて 30℃、0.5g/dL で測定した。

## [結果・考察]

1,6-ヘキサメチレンジアミン **1b** と 3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸 **2d** からの脂肪族-芳香族ポリイミド **3bd** の合成を様々な条件で行った。

まず、4 種類の 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム型イオン液体 ([bmim][Cl] , [bmim][Br] , [bmim][BF<sub>4</sub>] , [bmim][PF<sub>6</sub>])を用いて重合したところ(Table 1)、いずれのイオン液体においても重合中にポリマーの析出が観測された。収率においては、いずれでも大きな差はなく 70%程度であったが、粘度は、[bmim][Br]を用いた場合に最も高いポリイミドが得られた。また、

脂肪族ジアミンを用いた場合に、生成したポリアミド酸が未反応のジアミンと塩を形成し、反応が進行しにくくなることが報告されている。そこで、重合中に塩形成を防ぐ目的で酢酸を添加したところ、添加しない場合と明確な差は見られなかった。このことより、[bmim][Br]が塩の生成を防ぐ働きも担っているものと考えられる。以降の

Table 1 Synthesis of polyimides in various ionic liquids <sup>a)</sup>

| Ionic liquid             | Yield(%) | $\eta_{inh}(dL/g)^{b)}$ |
|--------------------------|----------|-------------------------|
| [bmim][Cl]               | 67       | 0.33                    |
| [bmim][Br]               | 70       | 0.35                    |
|                          | 73       | 0.38 <sup>c)</sup>      |
|                          | 71       | 0.37 <sup>d)</sup>      |
| [bmim][PF <sub>6</sub> ] | 68       | 0.13                    |
| [bmim][BF <sub>4</sub> ] | 65       | 0.17                    |

a) Polymerization conditions : diamines **1b** (1mmol), tetracarboxylic acid **2d** (1mmol) in ionic liquids (5mL) at 150℃ for 12h under nitrogen.

b) Measured at a concentration of 0.5g/dL in sulfuric acid at 30℃. c) At 170℃ for 24h.

d) In the presence of acetic acid (3.3mmol) at 170℃ for 24h.

重合では、[bmim][Br]を反応溶媒として用いることにした。

次に、[bmim][Br]中で重合時間を変化させて重合を行ったところ(Fig.1)、収率においては12時間以降、粘度においては24時間以降一定となった。よって、重合は24時間で完了しているものと考えられる。

また、130℃～190℃の温度範囲で重合を行った(Fig.2)。130℃では全くポリマーが得られなかった。それ以上の温度ではポリマーが得られたが、140℃で得られたポリマーのIRスペクトルには、ポリアミド酸に起因する吸収ピークが観測され、完全には脱水環化していないと考えられる。150℃以上で得られたポリマーには、ポリアミド酸構造は観測されず、目的とするポリイミド構造のみを有していた。また、粘度においては170℃で最も高い値となったが、それ以上の温度では収率の低下は見られないものの粘度は低下する結果となった。

以上得られた反応条件([bmim][Br]中、170℃、24時間)において、様々な脂肪族ジアミン **1a-d** と芳香族テトラカルボン酸 **2a-d** を用いて重合を行った(Table 2)。その結果、いずれのポリイミド **3aa-dd** も、その収率は70%程度に留まり、用いるモノマーの構造の違いによる差は見られなかった。それに対し、粘度は、テトラカルボン酸の構造の影響は少ないものの、脂肪族ジアミンではメチレン鎖が長くなるにつれて増加していった。しかし、p-キシリレンジアミン **1d** を用いた場合には、得られたポリイミド **3da-dd** の粘度は0.1～0.2dL/gに留まり、これは、p-キシリレンジアミンの反応性が他の一級アミンと比べて低くことに起因するためだと考えられる。

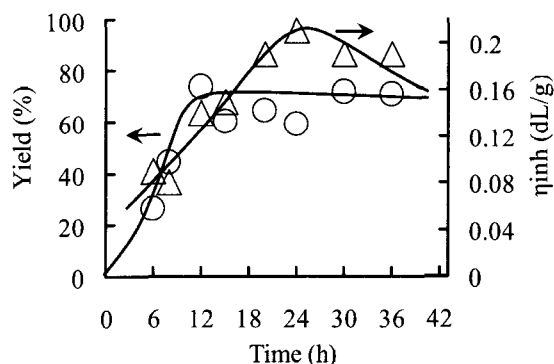


Fig.1 Effect of time on polymerization in [bmim][Br] at 150 °C under nitrogen. Inherent viscosities of polymer obtained were measured at a concentration of 0.5g/dL in NMP at 30°C.

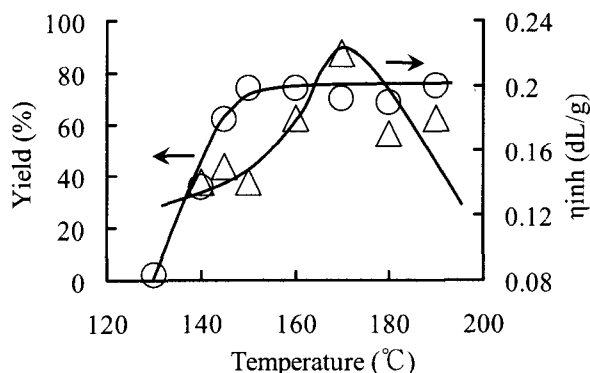
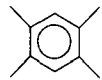
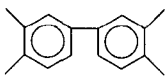
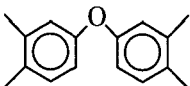
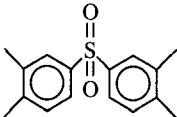


Fig.2 Effect of temperature on polymerization in [bmim][Br] under N<sub>2</sub> for 24h. Inherent viscosities were measured at a concentration of 0.5g/dL in NMP at 30°C.

Table 2. Synthesis of polyimides from various aliphatic diamines **1a-d** and aromatic tetracarboxylic acids **2a-d** <sup>a)</sup>

| Ar \ R                                                                             | $-(CH_2)_4-$ | $-(CH_2)_6-$ | $-(CH_2)_8-$ | $-CH_2-C_6H_4-CH_2-$ |
|------------------------------------------------------------------------------------|--------------|--------------|--------------|----------------------|
|   | 0.31         | 0.38         | 0.35         | 0.10                 |
|   | 0.35         | 0.48         | 0.59         | 0.13                 |
|   | 0.30         | 0.45         | 0.78         | 0.19                 |
|  | 0.25         | 0.38         | 0.50         | 0.14                 |

a) Polymerization condition : aliphatic diamines **1a-d** (1mmol), tetracarboxylic acids **2a-d** (1mmol) in [bmim][Br] (5ml) at 170°C for 24h under nitrogen. Inherent viscosities were measured at a concentration of 0.5g/dL in sulfuric acid at 30°C.

**[結論]** 芳香族ジアミンに代え脂肪族ジアミンを用いて、芳香族テトラカルボン酸とイオン液体中で反応させると、これまでの溶液重合で必要であった酢酸などの酸添加物を加えることなく、170°Cで粘度 0.10 ~ 0.78dL/g の脂肪族-芳香族ポリイミドを得ることができた。この結果より、イオン液体を用いるポリイミド合成においても、脂肪族ジアミンをモノマーとして用いることが可能であることが分かった。

#### [参考文献]

- 1) “最新ポリイミド ～基礎と応用～”、今井淑夫、横田力男編著、エヌ・ティー・エス (2002 年).
- 2) a) “イオン液体Ⅱ ー驚異的な進歩と多彩な近未来ー”、大野弘幸著、CMC 出版 (2006 年)、b) “イオン液体 ー常識を覆す不思議な塩ー”、北爪智哉、淵上寿雄、沢田英夫、伊藤敏幸共著、コロナ社(2005 年)、c) Martyn J. Earlen and Keneth R. Seddon Ed., ‘Ionic liquids. Green solvents for the future’ Pure Appl. Chem., 72(7) (2000 年).
- 3) M. Yoneyama and Y. Matsui, *High Perform. Polym.*, **18**, 817-823 (2006).