

イオン液体を用いるポリアミド酸の脱水環化反応

群馬大工 米山 賢、 森泉智史

1. 緒言

全芳香族ポリイミド (PI) は、耐熱性・電気絶縁性に優れており、宇宙航空産業や半導体産業などで広く用いられている。ポリイミドは一般的に二段階で合成され、芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンから前駆体であるポリアミド酸 (PAA) を生成した後、これを加熱または化学的に脱水環化(イミド化)することによりポリイミドとする方法である¹⁾。

最近、イオン液体 (IL) が様々な分野で大いに注目を集めている。このイオン液体は、有機カチオンと無機アニオンからなる塩であり、①広い温度範囲で液体状態をとり ②揮発性に乏しく ③高い熱的安定性 ④高い極性 を持ち、通常分子性溶媒とは異なる特徴を有している。このため、イオン液体は、多くの合成において反応媒体として用いられ、クリーンな溶媒として期待されている²⁾。

イオン液体を用いる重合として、活性の低い芳香族テトラカルボン酸がジアミンと反応し、全芳香族ポリイミドが直接得られることが報告されている³⁾。この際の反応経路は明らかでないが、イオン液体中において、ジカルボン酸とジアミンからポリアミド酸が得られることやフタル酸からフタル酸無水物が得られることから、Fig.1 に示す2通りの経路が考えられる。ひとつは、テトラカルボン酸が直接ジアミンと反応しポリアミド酸となり、その後脱水環化してポリイミドとなる経路である。もうひとつは、テトラカルボン酸が系中でいったん反応性の高い酸無水物となり、それがジアミンと反応し同様にポリアミド酸を経てポリイミドとなる経路である。いずれの経路においてもポリアミド酸が脱水環化してポリイミドになっているものと考えられ、この過程において、イオン液体が脱水環化を促進させているものと思われる。そこで、今回の研究では、イオン液体を用いるポリアミド酸の脱水環化反応について詳細に検討した(式)。

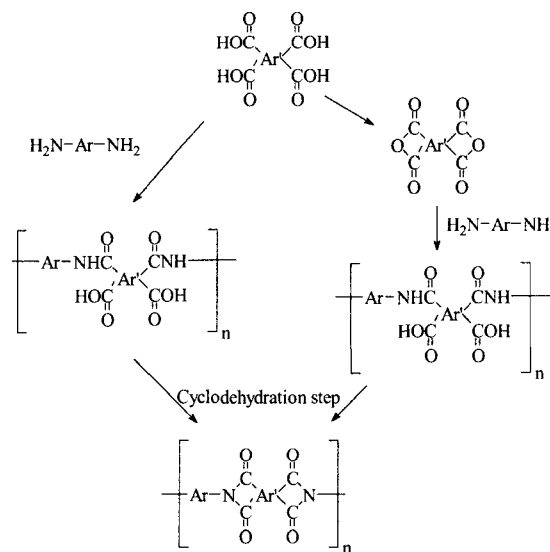
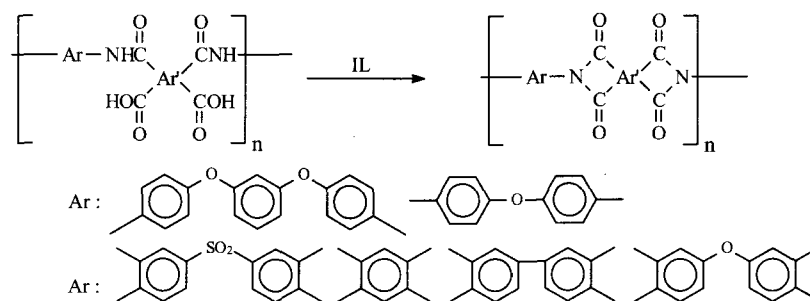


Fig.1 Proposed synthetic route for polyimides in ionic liquids.

の高い酸無水物となり、それがジアミンと反応し同様にポリアミド酸を経てポリイミドとなる経路である。いずれの経路においてもポリアミド酸が脱水環化してポリイミドになっているものと考えられ、この過程において、イオン液体が脱水環化を促進させているものと思われる。そこで、今回の研究では、イオン液体を用いるポリアミド酸の脱水環化反応について詳細に検討した(式)。



2. 実験

ポリアミド酸の合成：窒素雰囲気下、50mL 三つ口フラスコにジアミン 5mmol を入れ、DMAc 20mL に溶解後、酸無水物 5mmol をゆっくり加え、15℃で1時間、そして、室温で3時間攪拌した。反応溶液をメタノールに投入し、析出物を熱メタノールで洗浄して、減圧乾燥した。乾燥後、脱水環化反応に用いる粉末状試料は、得られたポリアミド酸を乳鉢で粉状にして得た。フィルム状試料は、ポリアミド酸の DMAc 溶液をガラス板上にキャストし、70℃で8時間乾燥させることにより得た。

イオン液体中でのポリアミド酸の脱水環化：窒素雰囲気下、50mL ナス型フラスコにポリアミド酸粉末またはフィルム 0.1950g とイオン液体 5mL を取り、所定温度で所定時間攪拌した。その後、反応溶液をメタノールに投入し、析出物を熱メタノールで洗浄して、減圧乾燥した。

イオン液体の回収：[bmim][Br]の回収は、以下に示す2通りの方法により行なった。Method A では、脱水環化反応後ろ過によりポリイミドを分離することで[bmim][Br]を回収した。Method B では、反応後、反応溶液をメタノールに投入しポリマーを析出させた。続いて、ろ過によりポリイミドを除き、得られたろ液を減圧してメタノールを除くことで[bmim][Br]を回収した。このように回収した[bmim][Br]を再度脱水環化反応に用いている。

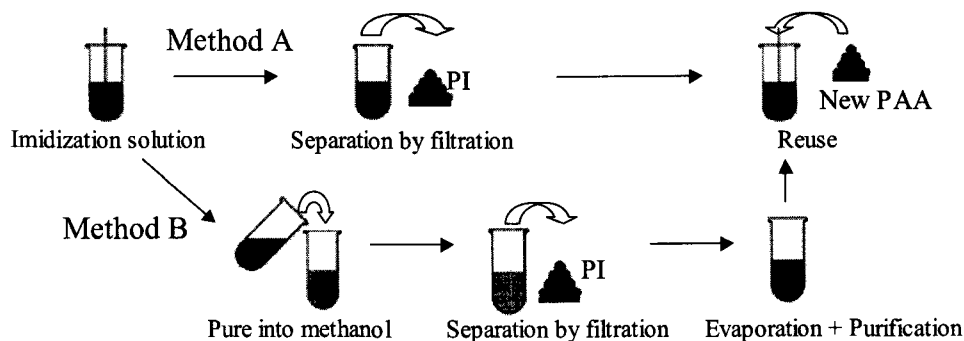


Fig.2 Procedure for recycle use of ionic liquids.

イミド化率の算出：得られたポリマーのイミド化率は、IR スペクトルにより得られるイミド環に帰属される 1381cm^{-1} のピーク値とベンゼンに帰属される 1481cm^{-1} のピーク値の比 (I_{1381}/I_{1481})を用い、熱イミド化 (200℃、250℃、300℃、各1時間)により得られたポリイミド (PI)、ポリアミド酸 (PAA) 及び 反応後のポリマー (sample) の I_{1381}/I_{1481} 値を、それぞれ下式に代入することにより計算した。

$$\text{Imidization ratio}(\%) = \frac{I_{1381}/I_{1481}(\text{sample}) - I_{1381}/I_{1481}(\text{PAA})}{I_{1381}/I_{1481}(\text{PI}) - I_{1381}/I_{1481}(\text{PAA})} \times 100$$

3. 結果と考察

1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンと 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から合成したポリアミド酸 (固有粘度 = 0.26 dL/g in DMAc 30℃) を用いて、様々な反応条件について検討を行なった。

4種類のイミダゾリウム型イオン液体 ([bmim][Cl], [bmim][Br], [bmim][PF₆], [bmim][BF₄]) を用いて 180℃でポリアミド酸粉末を処理した結果 (Table 1)、加熱処理のみでは 64%であったイミド化率が、[bmim][Br]中で処理することにより、完全にイミド化することが出来た。[bmim][PF₆]、[bmim][BF₄]においては、ポリアミド酸が反応初期段階で溶解せず、その後凝集してしまい、イミド化率は 80%程度に留まった。このようにイミド化率が低いのは、ポリマーが凝集し、イオン液体と接触できない部分が多くなったためと考えられる。そこで、凝集しにくいフィルム状のポリアミド酸で、同様な処理を行なった (Table 2)。その結果、[bmim][PF₆]や[bmim][BF₄]においても完全にイミド化することができ、イオン液体が脱水環化反応に有効であることが分かった。



1-butyl-3-methylimidazolium : [bmim]
 $X^- = Cl^- : [bmim][Cl], Br^- : [bmim][Br],$
 $PF_6^- : [bmim][PF_6], BF_4^- : [bmim][BF_4]$

Table 1. Imidization of poly(amic acid) powder in various ionic liquids^{a)}

ionic liquids	Imidization ratio (%)	Remarks
none	64	—
[bmim][Cl]	74	homogenous
[bmim][Br]	100	homogenous
[bmim][PF ₆]	82	heterogenous
[bmim][BF ₄]	82	heterogenous

^{a)} Poly(amic acid)s were treated at 180℃ for 1.5h.

Table 2. Imidization of poly(amic acid) film in various ionic liquids at 180℃

ionic liquids	Time (h)	Imidization ratio (%)
[bmim][PF ₆]	0.5	97
[bmim][BF ₄]	0.5	100

さらに、[bmim][Br]を用いて温度や時間について検討を行った。Fig.3 に示すように、処理温度が上昇するに従い、短時間で脱水環化が進行し、150℃で 9.5h 時間、180℃で 1.5 時間処理することで、完全にイミド化することが可能であった。いずれの条件も、熱イミド化処理で必要とする温度 (300℃) よりもかなり低い温度であった。

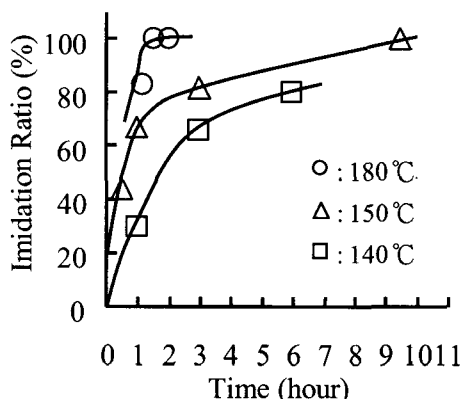


Fig.3 Effect of curing time in [bmim][Br] on imidation ratio of poly(amic acid).

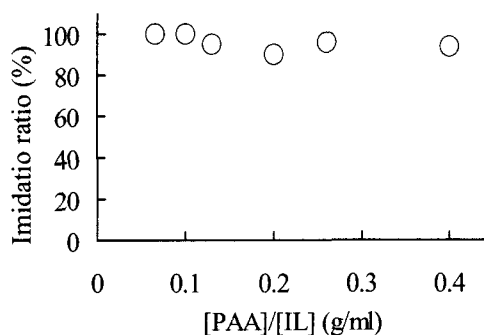


Fig.4 Effect of amount of [bmim][Br] on imidation ratio of poly(amic acid) under N₂ at 180℃ for 1.5h.

用いる[bmim][Br]量のイミド化への影響を調べた (Fig.4)。ここでは、一定量の[bmim][Br]に対して投入するポリアミド酸粉末の量を変化させることで実験を行なった。その結果、ポリアミド酸の量が増えたり減っても、イミド化率はほぼ100%であった。そのことより、イオン液体は、ポリマーの浸る程度の量であれば十分に作用することがわかった。

以上得られた最適条件 ([bmim][Br], 180°C・1.5h) で、様々な構造のポリアミド酸粉末のイミド化を行なった。その結果、オキシジフタル酸二無水物からのポリアミド酸を除き(85～92%)、いずれの構造のポリアミド酸も完全に脱水環化し、ポリイミドとなっていた。

イオン液体は揮発性に乏しく、イオン液体から容易に生成物を分離することができれば、そのリサイクル性は高いものと考えられる。そこで、イオン液体の再使用について検討した。ここで試みたイオン液体の回収方法は、反応後、単純なるろ過により生成ポリイミドを除いて回収する Method A と反応溶液をメタノールに投入し、その後ろ過によりポリイミドを除き、さらにろ液からメタノールを減圧で除くことにより回収する Method B である。

それぞれの方法により回収した[bmim][Br]に新たなポリアミド酸粉末を投入することで再使用している。Table 3 に示すように、メタノールに投入して回収する Method B の場合、再使用するに従い、イミド化率は低下した。これは、減圧処理によりメタノールを[bmim][Br]から完全に除去することができず、それが影響したものと考えられる。それに対して、ろ過によりポリイミドを除いて回収する Method A では、Method B ほどのイミド化率の低下は見られず、ある程度再使用できた。

Table 3. Recycle use of [bmim][Br]

Recycle No.	Imidation Ratio (%)	
	Method A	Method B
1	99 90	89
2	90 88	76
3	65 86	
4		83

4. 結論

イオン液体中でのポリアミド酸の脱水環化反応において、[bmim][Br]を用いた場合、180°Cで1.5時間処理することにより完全に反応が進行した。この条件は、通常の熱イミド化で必要となる温度と比べて温和な条件であり、イオン液体が、ポリアミド酸の脱水環化剤として有用であることが示唆された。また、ここで用いた[bmim][Br]は、生成したポリイミドを単純なるろ過操作により除くことで、数回再使用することが可能であり、イオン液体がある程度のリサイクル性を有していることを明らかとした。

5. 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)
- 3) M. Yoneyama and Y. Matsui, *High Perform. Polym.*, **18**, 817-823 (2006).