

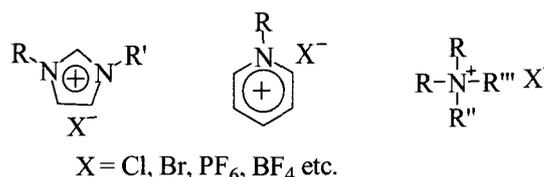
# イオン液体中でのポリウレタン・ポリウレア合成

群馬大院工 米山賢、上田寛子、大賀大介

**Abstract** : Polyaddition of diisocyanates with diols and diamines in ionic liquids (ILs) were investigated to provide polyurethanes and polyureas. Among 1-butyl-3-methylimidazolium type ionic liquids (anions : Cl, Br, BF<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>), [bmim][BF<sub>4</sub>] gave the polyurethanes with higher inherent viscosities in high yields. Polymerization of diisocyanates with diols proceeded smoothly at 150°C and completed within 1.5h. Longer reaction time over 1.5h caused the thermal degradation of the polymer. While the polymerization of diisocyanates with diamines in [bmim][Cl] proceeded homogeneously, molecular weights of obtained polymers were still low. [bmim][BF<sub>4</sub>] provided the polyureas with high molecular weights in high yields, even though heterogeneous solution. Polymerization of diisocyanates with diamines proceeded more fast at 150°C and completed within 15minutes. It has found that isocyanates kept high relativities in ionic liquids and could react with alcohols and amines to provide corresponding polymers immediately.

## 1. 緒言

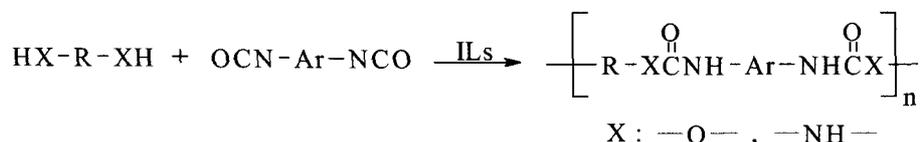
有機合成において、反応媒体として用いる有機溶媒は空气中に揮発・拡散するために環境への負荷が大きく、使用できる溶媒も限られている。そこで、揮発することのないイオン液体が様々な分野において注目されている。イオン液体は、揮発性以外



Scheme 1. Typical ionic liquids

にも①熱的安定性が高い、②化学的安定性が高い、③極性高い、④イオン伝導性が高い、⑤不燃性のような特徴を持っている。さらに、イオン液体はカチオン部分やアニオン部分の構造を変えることにより、その性質を容易に変えることが可能である。実際に ILs を用いる反応が多数報告されており、高分子合成においても ILs を用いるラジカル重合<sup>1)</sup>、カチオン重合<sup>2)</sup>、重縮合<sup>3)</sup>などが検討され、これまでの有機溶媒を ILs に代替できることが明らかとなっている。

しかしながら、逐次重合については重縮合が報告されている程度であり、重付加に関する研究の報告例はない。そこで、本研究では、イオン液体中での重付加についてポリウレタンとポリウレアの合成を通して検討した。



## 2. 実験

**ポリウレタンの合成** : 窒素雰囲気下、50mLナス型フラスコにメチレンジフェニル4,4'-ジイソシアナート (MDI) 2mmol、エチレングリコール (EG) 2mmol、イオン液体5mLを秤量し、所定温度、所定時間反応させた。反応後、反応混合物をメタノールに投入し、析出したポ

リマーをろ過、減圧乾燥して、目的のポリウレタンを得た。収率86%、固有粘度0.77g/dL (DMF、30℃)。IR (KBr) : 3850(N-H)、1698(C=O)、1205cm<sup>-1</sup>(-O-)

ポリウレアの合成：窒素雰囲気下、50mLナス型フラスコにMDI 2mmol、4,4'-オキシジアニリン (4,4'-ODA) 2mmol、イオン液体5mLを秤量し、所定温度、所定時間、反応させた。反応後、反応混合物をメタノールに投入し、析出したポリマーをろ過、減圧乾燥して、目的のポリウレアを得た。収率98%、固有粘度0.39g/dL (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、30℃)。IR (KBr) : 3829(N-H)、1642cm<sup>-1</sup>(C=O)

### 3. 結果と考察

#### ポリウレタンの合成

エチレングリコール (EG) とメチレンジフェニル 4,4'-ジイソシアナート (MDI) を用いて、様々な条件によりポリウレタンの合成を行った。4種類のイミダゾニウム型イオン液体を用いて重合を行った結果 (Table 1)、いずれのイオン液体においても重合中にポリマーが析出し、不均一で反応は進行していた。その中で、[bmim][BF<sub>4</sub>]は、比較的高い収率で粘度の高いポリマーを与えた。以降、重合溶媒として [bmim][BF<sub>4</sub>]を用いて検討を行った。

Table 1. Synthesis of polyurethanes in various ionic liquids at 130℃ for 1.5h

Ionic Liquids	Yield(%)	$\eta$ inh(dL/g) <sup>a)</sup>
[bmim][Cl]	68	0.09
[bmim][Br]	72	0.12
[bmim][PF <sub>6</sub> ]	65	0.17
[bmim][BF <sub>4</sub> ]	70	0.17

a) Measured at a concentration of 0.5g/dL in DMF at 30℃

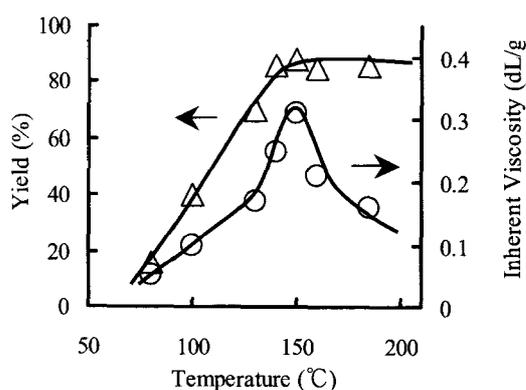


Figure 1. Effect of temperature on polymerization in [bmim][BF<sub>4</sub>] for 1.5h

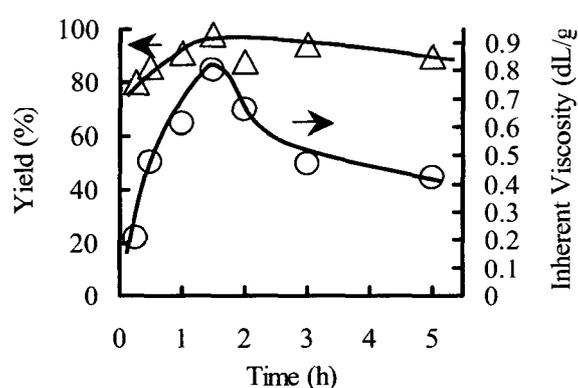


Figure 2. Effect of time on polymerization in [bmim][BF<sub>4</sub>] at 150℃

[bmim][BF<sub>4</sub>]中、様々な温度で重合を行ったところ (Fig.1)、温度が上がるに従い、収率、粘度共に上昇した。収率は140℃以上で一定になるのに対し、粘度は、150℃の時最も高く、それ以上では減少していった。また、一般的な有機溶媒を用いた場合と同様に、高い反応性を有すると期待されるイソシアナートは、イオン液体中でも速やかに付加反応し、0.25h程度の短時間でポリマーが定量的に得られた (Fig.2)。その際の粘度は、重合時間が長くなるにつれて急激に増加し、1.5hで最も高く、その後減少する結果となった。

イオン液体を一定量 (5mL) 用い、加えるモノマーの量を変化させて重合を行ったところ (0.2~1.4mol/L)、0.4mol/L から定量的にポリマーが得られ、粘度は 0.8mol/L の時最も高く、固有粘度 0.77dL/g (DMF 中、30℃) のポリウレタンが得られた。

以上の得られた最適条件において、モノマーの構造 (1,4-ブタンジオール (BD)、トルエン-2,4-ジイソシアナート (TDI)) を変えて重合を行った (Table 2)。その結果、固有粘度 0.23~0.77dL/g のポリウレタンが定量的に得られた。この際、ジイソシアナートに関しては、TDI よりも MDI の方が高い分子量のポリマーが得られている。これは、立体障害の影響が大きく働いているものと考えられる。

Table 2. Synthesis of various polyurethanes in [bmim][BF<sub>4</sub>]<sup>a)</sup>

R	Ar	
	EG	BD
MDI	0.77	0.63
TDI	0.23	0.46

a) Polymerization condition : diisocyanates (4mmol), diols (4mmol), [bmim][BF<sub>4</sub>] (5mL) under nitrogen for 1.5h at 150℃.

### ポリウレアの合成

4,4'-オキシジアニリン (4,4'-ODA) とメチレンジフェニル 4,4'-ジイソシアナート (MDI) を用いて、様々な条件によりポリウレアの合成を行った。まず、様々なイオン液体を用いて重合を行ったところ (Table 3)、[bmim][Cl] では、重合は均一に進行するが、得られたポリマーの分子量は重合時間を長くしても低いままであった。他のイオン液体では、反応直後に生成ポリマーが析出した。そのために、重合系は不均一であったが、収率と粘度ともに [bmim][BF<sub>4</sub>] 中で合成されたポリウレタンが最も高く、0.40dL/g に達した。

Table 3. Synthesis of polyureas in various ILs at 150℃

Ionic Liquids	Time(h)	Yield(%)	$\eta$ inh(dL/g) <sup>a)</sup>
[bmim][Cl]	1.5	75	0.17
	3	89	0.18
	24	84	0.17
[bmim][Br]	1.5	90	0.19
[bmim][PF <sub>6</sub> ]	1.5	81	0.19
[bmim][BF <sub>4</sub> ]	1.5	97	0.40

a) Measured at a concentration of 0.5g/dL in sulfuric acid at 30℃

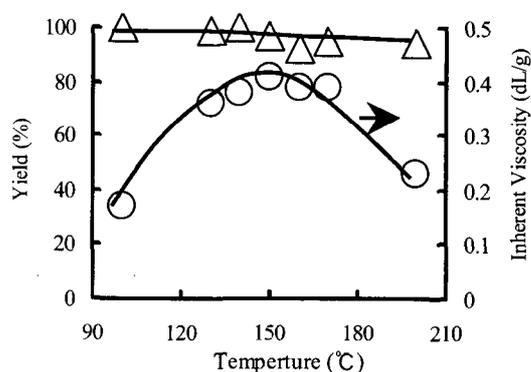


Figure 3. Effect of temperature on polymerization in [bmim][BF<sub>4</sub>] for 1.5h

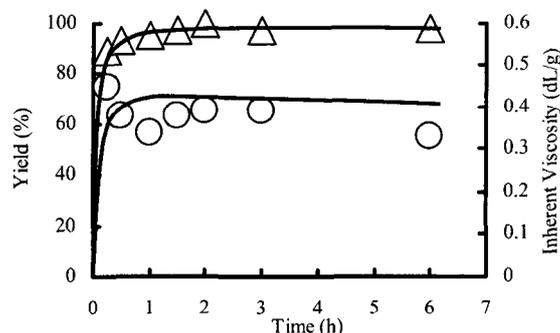


Figure 4. Effect of time on polymerization in [bmim][BF<sub>4</sub>] at 150℃

この[bmim][BF<sub>4</sub>]を用いて、様々な温度で合成した (Fig.3)。その結果、収率は、いずれの温度においても大きく変化することなく、ほぼ定量的にポリウレアが得られた。それに対して、粘度は、100℃では低い値であるが、130℃で急激に上昇し、その後の 180℃まで大きく変化することなく、ほぼ一定の値であった。この結果から、ポリウレア合成において、重合温度の影響は小さいことがわかる。また、重合時間を変化させてポリウレア合成を検討した結果 (Fig.4)、収率、粘度共に、短時間 (15min) で一定の値に達し、それ以降は大きな変化は観察されなかった。重合反応は極めて早く進行しているが、実験操作を考慮すると、重合時間としては 2h が適しているものと考えられる。次に、ポリウレタンと同様にイオン液体の量を一定にして濃度の検討を行った (0.1~0.8mol/L)。その結果、収率、粘度共に大きな差は観察されなかったが、濃度 0.8mol/L では、得られたポリウレアが硫酸に溶けなくなった。これは、あまり濃度が高くなると、生成したポリウレアが架橋反応を起こし易くなるためと考えられる。

以上、得られた最適条件において、モノマーの構造 (メチレンジアニリン (MDA)、トルエン-2,4-ジイソシアナート (TDI)) を変えて重合を行った (Table 4)。その結果、固有粘度 0.23~0.39dL/g (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中、30℃) のポリウレアが定量的に得られた。

Table 4. Synthesis of various polyureas in [bmim][BF<sub>4</sub>]<sup>a)</sup>

Ar		
MDI	0.39	0.28
TDI	0.30	0.23

a) Polymerization condition : diisocyanates (1mmol), diamines (1mmol), [bmim][BF<sub>4</sub>] (5mL) under nitrogen for 2.0h at 150℃.

#### 4. 結論

ポリウレタンの合成では、重合温度や溶液濃度の影響を強く受け、[bmim][BF<sub>4</sub>]中、150℃、濃度 0.8mol/L で反応させることにより、固有粘度 0.23~0.77 dL/g のポリウレタンが得られた。ポリウレアの合成においては、重合温度や溶液濃度の影響は小さくが、イオン液体の構造の違いによる影響は大きく、[bmim][BF<sub>4</sub>]を用いることで、固有粘度 0.27~0.39 dL/g のポリウレアが 150℃で定量的に得られた。このように、ジイソシアナートは、イオン液体中でも反応性を損なうことなく、ジオールやジアミンと速やかに反応し、目的のポリマーを定量的に与えた。以上より、重付加においてもイオン液体を用いることが可能であることがわかった。

#### 5. 参考文献

- 1) P. Wasserscheid and T. Welton, "Ionic Liquids in Synthesis", Wiley-VSH, Weinheim (2003).
- 2) a) R.T.Carlin and J.S.Wilkes, J. Mol. Catal., 63, 125 (1990).  
b) A.J.Carmichael, D.M.Haddleton, S.A.F.Bon, and K.R.Seddon, Chem.Common.,1237 (2000).
- 3) a)Y.S.Vygodskii, E.I.Loizinskaya, and A.S.Shaplov, Macromol. Rapid Commun., 23, 676 (2002).  
b) M. Yoneyama and Y. Matsui, High Perform. Polym., 18, 817(2006).