

イオン液体を反応場とするジカルボン酸とジイソシアナートからの ポリアミドの合成

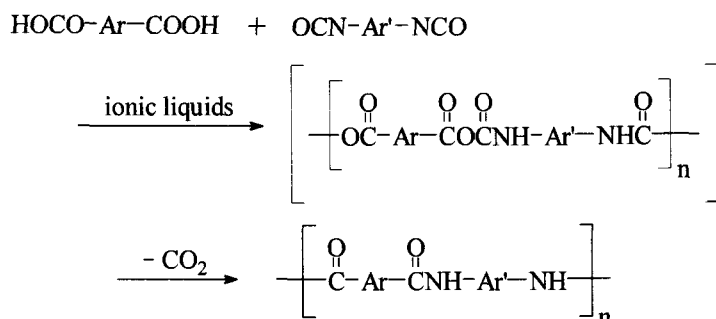
群馬大院工 米山賢, 市村菜穂子

1. 緒言

イオン液体は、かさ高いイオン構造を持つことにより室温付近で液体状態をとるようになった塩であり、イオンにより構成されているために、通常の有機溶媒とは異なる次のような特徴的な性質を有している。①低い揮発性、②高い熱安定性、③高い極性、④高い化学安定性などである。特に①の特徴により、イオン液体はクリーンな溶媒として近年注目されており、有機合成においては、溶媒として用いる研究が活発に進められている¹⁾。イオン液体を重合に用いる研究も活発に進められ、ラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合、重縮合などが報告されている。

当研究室でも、このイオン液体を用いた重縮合が検討され、活性の低い芳香族ジカルボン酸やテトラカルボン酸をイオン液体中でジアミンと反応させると、相当するポリアミドやポリイミドが直接合成できることを報告している^{2, 3)}。この重合では、イオン液体は、溶媒としてだけでなく、縮合剤としても作用している。ただ、この重合方法では、重合中にポリマーの析出が観察され、得られるポリマーの分子量は中程度に留まっていた。また、重縮合だけでなく、重付加においてもイオン液体は溶媒として用いることが可能であり、高い反応性を有するジイソシアナートとジオール、あるいは、ジアミンと反応させることによりポリウレタンやポリウレアが定量的に得られることを示した³⁾。これらの重合では、反応速度が速く、短時間で重合が終了するだけでなく、重合中にポリマーが析出するにも係わらず、その分子量は高い値を示した。

このようにイソシアナートはイオン液体中においても高い反応性を保持し、十分な分子量のポリマーを与えることが可能である。そこで、本研究では、重縮合において分子量が高くならなかったポリアミドについて、ジカルボン酸とジイソシアナートからの合成について検討した。なお、この重合は、二酸化炭素の脱離を伴いながら進行する。



2. 実験

試薬: 4,4'-オキシジ安息香酸はエタノールより再結晶して用いた。メチレンジフェニル-4,4'-

ジイソシアナートは、固体蒸溜により精製して用いた。イオン液体は、文献に従い合成した^{4~6)}。塩化リチウムと3-メチル-1フェニル-2-ホスホレン-1-オキシドは、市販品をそのまま用いた。

ポリアミドの合成：50mL ナス型フラスコに、ジカルボン酸とイオン液体を所定温度で加熱溶解後、ジイソシアナートを加えることにより、重合を開始した。所定時間後、反応溶液をメタノールに投入し、析出物をろ過、メタノールによる洗浄、減圧乾燥することで、目的とするポリアミドを得た。得られたポリマーの固有粘度の測定は、濃硫酸を用い、0.5g/dL、30°Cで行った。

3. 結果・考察

精製した4,4'-オキシジ安息香酸とメチレンジフェニル-4,4'-ジイソシアナートを用いて様々な条件によりポリアミドの合成を行った。

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][BF₄], [bmim][PF₆])を合成し、それらを用いて重合を行った (Table 1)。これまでのジイソシアナートを用いた重付加と異なり、用いるイオン液体により重合は大きく異なっていた。[bmim][BF₄]や[bmim][PF₆]を用いた場合には、重合中にポリマーの析出が観測され、得られるポリアミドの収率が低かった。それに対して、[bmim][Cl]や[bmim][Br]を用いた場合には、重合は均一で進行し、生成したポリマーが析出することはなかった。その際に得られるポリマーの収率は高く、重合温度100°Cでは固有粘度には大きな違いが無かった。しかし、温度を120°Cに上昇させたところ、[bmim][Cl]よりも[bmim][Br]の方が粘度の増加が大きかった。そのため、[bmim][Br]を用いてさらに重合条件を検討することにした。

Table 1. Synthesis of polyamides from diacids and diisocyanates in various ionic liquids^{a)}

Ionic liquid	Temp. (°C)	Yield(%)	$\eta_{inh}(dL/g)^b$
[bmim][Cl]	100	61	0.14
	120	78	0.17
[bmim][Br]	100	78	0.10
	120	85	0.22
[bmim][PF ₆]	100	19	0.14
[bmim][BF ₄]	120	11	0.07

a) Polymerization conditions. diacid : 1mmol, diisocyanate : 1mmol in ionic liquids (5mL) for 6h under nitrogen.

b) Measured at a concentration of 0.5g/dL in sulfuric acid at 30°C.

[bmim][Br]中で重合温度を変化させて重合を行った結果を Fig.1 に示す。得られるポリマーの収率は温度の上昇と共に増加したが、粘度は120°Cまでは上昇するものの、それ以上の

温度では反対に低下してしまっ。ポリアミドの合成における重合温度は 120°C が適しており、ポリウレタンやポリウレアの合成の場合（最適重合温度：150°C）と比べて低い温度において、重合が進行した。

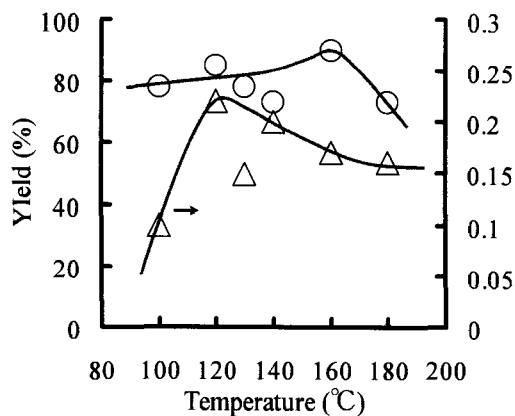


Fig.1 Effect of temperature on polymerization in [bmim][Br] under nitrogen for 24h. Inherent viscosities were measured at a concentration of 0.5g/dL in H₂SO₄ at 30°C.

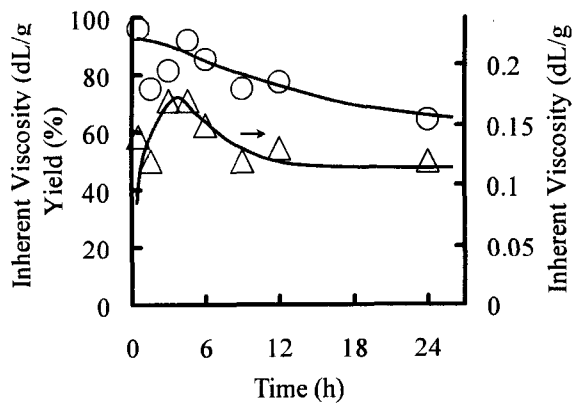


Fig.2 Effect of time on polymerization in [bmim][Br] at 120°C under nitrogen. Inherent viscosities were measured at a concentration of 0.5g/dL in H₂SO₄ at 30°C.

この 120°C で異なる重合時間において重合を行った結果を Fig.2 に示す。重合の初期の段階では、活発な二酸化炭素の発生が観測されたが、しばらくする明確な二酸化炭素の発生は観測されなくなった。このことにより、アミド生成反応は速やかに起こり、多くの反応は短時間で終了していると考えられる。得られたポリアミドの収率は、0.5 時間で最も高く、その後低下していった。それに対し、生成したポリマーの分子量は、3 時間まで上昇しており、それ以上の時間反応すると反対に低下する結果となった。以上のように、イソシアナートは、イオン液体中でもカルボン酸と速やかに反応してアミド結合を生成するが、ウレタン結合やウレア結合生成と比べるとその速度は遅いものだった。

イソシアナートは微量な水分とも反応してモル比を崩す可能性がある。そこで、ジイソシアナートの量について検討した (Fig.3)。

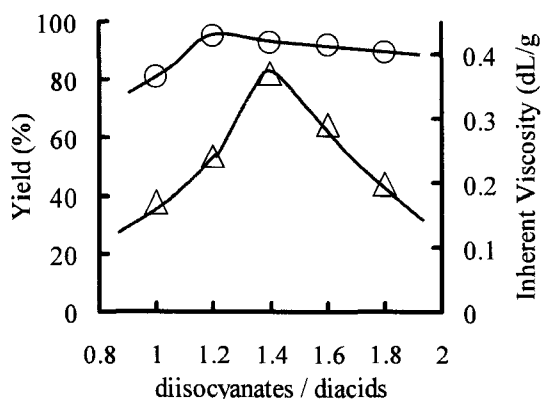


Fig.3 Effect of amount of diisocyanates against diacids on polymerization in [bmim][Br] at 120°C under nitrogen.

その結果、ジイソシアナートの量を多く用いても、反応溶液はゲル化することなく、得られるポリアミドの分子量が増大した。そして、ジカルボン酸に対して1.4倍モル量のジイソシアナートを用いると最大の粘度0.37となった。

重付加によるジイソシアナートからのポリアミド合成において通常用いられる触媒について、その効果を検討した (Table 2)。その結果、いずれの触媒でも得られるポリアミドの粘度は用いない場合と比べて低下しており、この重付加では触媒の効果は無いことがわかった。

Table 2. Synthesis of polyamides from diacids and diisocyanates in [bmim][Br] with various catalysts ^{a)}

Catalyst	Yield (%)	η inh (dL/g) ^{b)}
—	95	0.37
LiCl	86	0.22
3-Methyl-1-phenyl-2-phospholene-1-oxide	94	0.19

a) Polymerization conditions. diacid : 1mmol, diisocyanate : 1mmol, [bmim][Br] : 5mL, catalysts : 0.15mmol at 120°C for 3h under nitrogen.

b) Measured at a concentration of 0.5g/dL in sulfuric acid at 30°C.

4. 結論

[bmim][Br]中でジイソシアナートとジカルボン酸を反応させると、均一な溶液状態で重合が進行し、目的のポリアミドが定量的に得られた。ジアミンとジカルボン酸とから得られるポリアミド合成と比べて、その重合速度は速いものの、得られたポリアミドの粘度には大きな違いが無く、0.37程度であった。

5. 参考文献

- 1) a) “イオン液体Ⅱ —驚異的な進歩と多彩な近未来—”, 大野弘幸著, CMC 出版(2006年)、
b) “イオン液体 —常識を覆す不思議な塩—”, 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) “イオン液体の不思議 驚異の液体—何が起り、何が出来るか?—”, 北爪智哉、北爪麻己共著、工業調査会(2007年)、d) “イオン液体の開発と展望”、大野弘幸監修、シーエムシー出版(2008年)
- 2) M. Yoneyama and Y. Matsui, *High Perform. Polym.*, **18**, 817 (2006).
- 3) “ポリイミド・芳香族系高分子 最近の進歩 2008”、長谷川匡俊、石田雄一、古知政勝、横田力男編集、(財) 繊維工業技術振興会(2008年)
- 4) P. Bonhote, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, and M. Gratzel, *Inorg. Chem.*, **35**, 1168 (1996).
- 5) J.S. Wilkes, J.A. Kevisky, R.A. Wilson, and C.L. Hussey, *Inorg Chem*, **21**, 1263 (1982).
- 6) P.A.Z. Suarez, J.E.L. Dullius, S. Einloft, R.F.D. Souza, and J. Dupont, *Polyhedron*, **15** 1217 (1996).