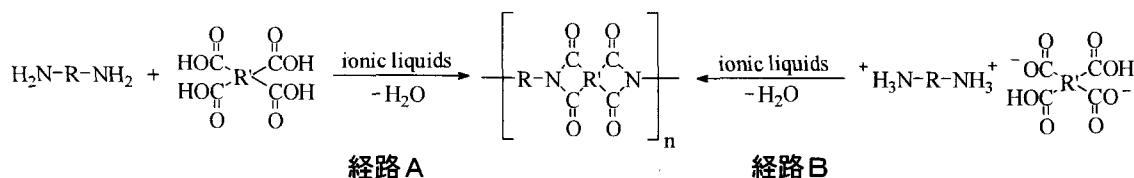


イオン液体中での様々なポリイミドの合成

群馬大院工 米山 賢、井上香奈、植木千栄

1. 緒言

イオン液体はこれまでの分子性有機溶媒と異なる特性（非常に低い揮発性、高い極性、高い熱安定性など）を有する溶媒であり、これを重合の反応場とする研究がラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合、重縮合、重付加などで行われている¹⁾。我々は、イオン液体を用いると、反応性の低い芳香族テトラカルボン酸が芳香族ジアミンと反応し、一段階で全芳香族ポリイミドが得られることを既に報告している²⁾。今回は、芳香族モノマーとは反応性の異なる脂肪族モノマーを用いて、イオン液体中でのポリイミドの合成について検討した（経路A）。また、脂肪族一芳香族ポリイミドの合成では、ナイロン塩型モノマーの高温溶融重合においても合成できることから、各種ナイロン塩型モノマーを合成し、それらからのポリイミドの合成について検討した（経路B）。



2. 実験

試薬：1,6-ヘキサメチレンジアミン、1,4-ブタンジアミン、1,8-オクタメチレンジアミン、p-キシレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミンは減圧蒸留により精製した。4,4'-オキシジアニリン（ODA）、は、THFで再結晶して精製した。4,4'-メチレンジアニリン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホンは、エタノールで再結晶して精製した。ピロメリット酸、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、4,4'-オキシジフタル酸、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸は、市販の無水物を水により3時間加水分解した後、水より再結晶して用いた。cis,cis,cis,cis-1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸は市販品をそのまま用いた。各種イオン液体は、文献に従い合成した^{3~6)}。

ナイロン塩型モノマーの合成：窒素雰囲気下、脂肪族ジアミンの無水エタノール溶液に、芳香族テトラカルボン酸の無水エタノール溶液をゆっくりと滴下した後、60°Cで2~3時間攪拌した。反応後、エタノールを留去して得た白色固体を水により再結晶して精製した。収率 85~90%

重合：窒素気流下、それぞれのモノマーをイオン液体に加え、所定温度、所定時間反応させた後、反応溶液をメタノールに投入し、生成したポリイミドを析出させた。析出したポリイミドは、ろ別し、熱メタノールで洗浄後、室温で減圧乾燥して、目的のポリイミドを得た。

イオン液体の再利用：上記の反応溶液を投入したメタノール溶液から、ろ過によりポリイミドを除き、その際に得られたろ液から、蒸留によりメタノールを除き、その後室温で減圧乾燥することで、使用したイオン液体を回収した。ここへ新たなモノマーを加え、同様な条件により反応させることによりイオン液体の再利用を行った。

3. 結果・考察

<経路A>

・脂肪族-芳香族ポリイミドの合成

1,6-ヘキサメチレンジアミンと3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸を用いて重合条件を検討した結果、イオン液体として[bmim][Br]を用いると、重合を阻害する塩の生成を防ぐ酸を添加すること無しに、170°Cで24時間反応させることで、粘度0.10~0.78dL/gの脂肪族-芳香族ポリイミドが70%の収率で得られたことを報告した⁶⁾。また、実験項の手順に従い回収した[bmim][Br]を用いて、同様な条件により重合を行った(Table 1)。その結果、回収を6回行った[bmim][Br]でも収率と粘度が低下することなしに目的のポリイミドが得られ、この重合では[bmim][Br]を再利用できることが分かった。

・芳香族-脂肪族ポリイミドの合成

4,4'-ODAとcis,cis,cis,cis-1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸を用いて重合条件を検討した。

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])を用いて重合したところ(Table 2)、いずれのイオン液体において、得られたポリマーの粘度には、大きな差はなかった。収率では、[bmim][PF₆]を用いた場合に、最も高いが100%を超えている。これは、イオン液体の一部がポリマーに取り込まれたためであった。

Table 2 Synthesis of aromatic-aliphatic polyimides in various ionic liquids^{a)}

| Ionic liquids | Yield (%) | η inh (dL/g) ^{b)} |
|--------------------------|-----------|---------------------------------|
| [bmim][Cl] | 17 | 0.11 |
| [bmim][Br] | 28 | 0.10 |
| [bmim][BF ₄] | 47 | 0.12 |
| [bmim][PF ₆] | 108 | 0.11 |

a) Polymerization conditions. diamines : 1 mmol, tetracarboxylic acids : 1mmol, ionic liquids : 5mL at 170°C for 24h under N₂.

b) Measured at a concentration of 0.5g/dL in H₂SO₄ at 30°C.

そこで、[bmim][BF₄]を用いて、反応温度を変化させて重合を行ったところ(Fig.1)、得られたポリマーの収率は、温度と共に上昇し、190°C以上で定量的となった。粘度は、200°Cで最も高い値となった。最後に、200°Cにおいてモノマー濃度を変えて重合を行った(Fig.2)。得られたポリマーの収率は、いずれの濃度でも、90%程度でほぼ定量的に得られたが、その粘度は、濃度の影響を大きく受け、0.35mol/L付近が最適な濃度であることが分かった。

以上得られた反応条件([bmim][BF₄]中、200°C、24時間)において、様々な芳香族ジアミンと

Table 1 Recycle use of [bmim][Br] on synthesis of aliphatic-aromatic polyimides from diamines and tetracarboxylic acids^{a)}

| Run | Yield (%) | η inh (dL/g) ^{b)} |
|-------------|-----------|---------------------------------|
| new | 70 | 0.49 |
| 1st recycle | 86 | 0.48 |
| 2nd recycle | 80 | 0.49 |
| 3rd recycle | 87 | 0.47 |
| 4th recycle | 88 | 0.52 |
| 5th recycle | 70 | 0.50 |
| 6th recycle | 86 | 0.47 |

a) Polymerization conditions. diamines : 2mmol, tetracarboxylic acids : 2mmol, [bmim][Br] : 5mL at 170°C for 24h under N₂. b) Measured at a concentration of 0.5g/dL in H₂SO₄ at 30°C.

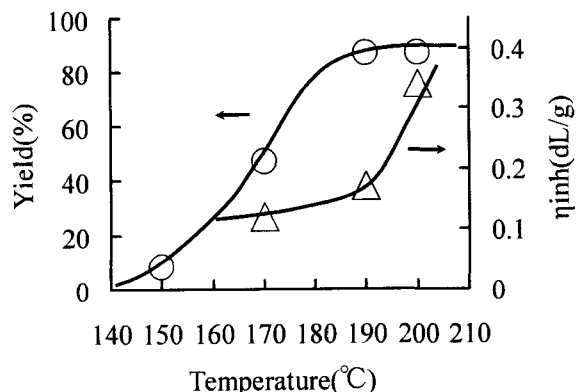


Figure 1 Effect of temperature on polymerization of aromatic diamines and aliphatic tetracarboxylic acids in [bmim][BF₄] for 24h under N₂

cis,cis,cis,cis-1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸との重合を行った(Table 3)。いずれのポリイミドも、定量的に得られたが、粘度は、アミノ基の求核性が高い 4,4'-オキシジアニリンや 4,4'-メチレンジアニリンでは高い値を示したが、電子吸引性のスルホン結合や剛直な構造の芳香族ジアミンでは低い値となった。

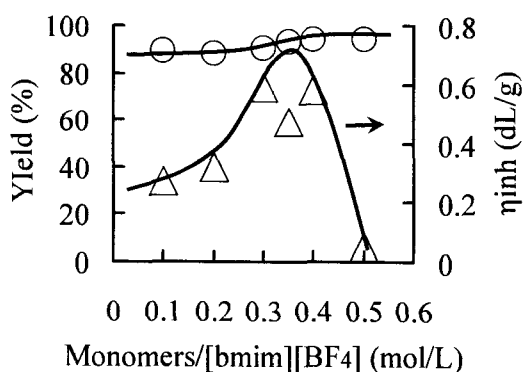


Figure 2 Effect of concentration of monomers on polymerization of aromatic diamines and aliphatic tetracarboxylic acids in [bmim][BF₄] at 200°C for 24h under N₂

また、実験項の手順に従い回収した [bmim][BF₄] を用いて同様な重合を行った。その結果、イオン液体を再使用しても得られるポリマーの収率は低下せず、6 回目でも 90% 程度であった。それに対して、粘度は、新しいイオン液体の 0.48 dL/g から 1 回目の再使用で 0.29 dL/g に減少したが、2 回目、3 回目はほぼ同程度の値を維持し、4 回目以降ではわずかに増加した。

<経路B>

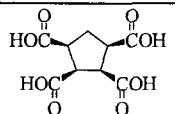
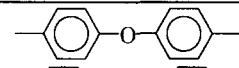
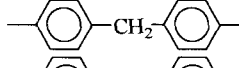
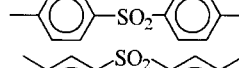
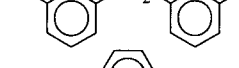
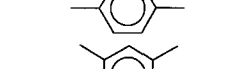

ナイロン型モノマーは、エタノール中でジアミンとテトラカルボン酸を反応させることにより容易に合成でき、その収率は、85~90%であった。

・脂肪族-芳香族ポリイミドの合成

1,6-ヘキサメチレンジアミンとピロメリット酸から生成したナイロン塩型モノマーを用いて重合条件を検討した。

5 種類のイオン液体中でナイロン塩型モノマーを反応させた (Table 4)。イオン液体を用いずにモノマーをそのまま加熱しても、ポリマーは生成せず、モノマーの回収にとどまったのに対して、いずれのイオン液体でも、モノマーは容易に溶解し、目的のポリイミドが生成した。特に、[bmim][Cl] は高い粘度 (0.62 dL/g) のポリマーを与えた。イミダゾリウムカチオンの 2 位の酸性度の高い水素をメチル基で置換した 1-ブチル-2,3-ジメチルイミダゾリウムクロライ

Table 3 Synthesis of aliphatic-aromatic polyimides from various aromatic diamines and 1,2,3,4-cyclopentanetetracarboxylic acids ^{a)}

| diamines |  |
|--|---|
|  | 0.47 |
|  | 0.30 |
|  | 0.23 |
|  | 0.21 |
|  | 0.19 |
|  | 0.06 |

a) Polymerization conditions. diamines : 2mmol, tetracarboxylic acid : 2mmol, [bmim][BF₄] : 5mL at 200°C for 24h under N₂. b) Measured at a concentration of 0.5g/dL in H₂SO₄ at 30°C.

Table 4 Synthesis of aliphatic-aromatic polyimides in various ionic liquids ^{a)}

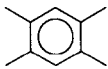
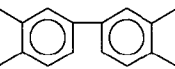
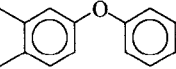
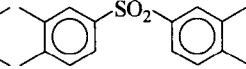

| Ionic liquids | Yield (%) | η_{inh} (dL/g) ^{b)} |
|--------------------------|-----------|-----------------------------------|
| [bmim][Cl] | 66 | 0.62 |
| [dbmim][Cl] | 75 | 0.37 |
| [bmim][Br] | 76 | 0.41 |
| [bmim][BF ₄] | 65 | 0.45 |
| [bmim][PF ₆] | 113 | 0.26 |
| none | 83 | — |

a) Polymerization conditions. salt monomer : 1mmol, ionic liquids : 4mL at 170°C for 24h under N₂. b) Measured at a concentration of 0.5g/dL in H₂SO₄ at 30°C.

ド ([bdmim][Cl]) を用いて重合した場合には、得られるポリマーの粘度は、[bmim][Cl]よりも低いことから、2 位の水素がこの重合できわめて重要な働きをしていることが分かった。また、ジアミンとテトラカルボン酸をイオン液体へ別々に投入して反応させた場合には、得られたポリイミドの粘度が 0.33 と今回のナイロン塩型モノマーを用いた場合の半分の値しか示さなかった。この様に、前もって塩を形成することは、重合にとって極めて効果的なことが分かる。

[bmim][Cl] (モノマー濃度 0.125mol/L) 中、様々なナイロン塩型モノマーを 190°C で 3 時間反応させると (Table 5)、反応性の低い p-キシレンジアミンを除き、固有粘度 0.23~0.84dL/g の脂肪族-芳香族ポリイミドが定量的に得られた。

Table 5 Synthesis of aliphatic-aromatic polyimides from various Nylon salt type monomers ^{a)}

| R | Ar |  |  |  |  |
|---|----|---|---|--|---|
| —(CH ₂) ₄ — | | 0.29 | 0.23 | 0.33 | 0.23 |
| —(CH ₂) ₆ — | | 0.59 | 0.47 | 0.79 | 0.34 |
| —(CH ₂) ₈ — | | 0.59 | 0.77 | 0.84 | 0.51 |
| —CH ₂ —  —CH ₂ — | | 0.09 | 0.19 | 0.26 | 0.17 |

a) Polymerization conditions. salt monomer : 0.5mmol, [bmim][Cl] : 4mL at 190°C for 3h under N₂. Inherent viscosities of polymers were measured at a concentration of 0.5g/dL in H₂SO₄ at 30°C.

また、重合後[bmim][Cl]を回収し、その再利用を検討したところ、新しい[bmim][Cl]を用いた場合と比べて、収率や粘度が大きく低下することなしに 6 回再利用することが可能であった。

4. 結論

脂肪族-芳香族ポリイミドの合成において、脂肪族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸を別々に用いても、一旦ナイロン塩型モノマーとしてから用いても、イオン液体中で反応させることで高分子量のポリマーが容易に得られた。その際、イオン液体は数回再利用することが可能であった。芳香族-脂肪族ポリイミドの合成においては、より厳しい条件を必要としたが、中程度の分子量のポリマーが得られた。

5. 参考文献

- 1) a) “イオン液体 II 一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 一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—何が起こり、何ができるか?—”, 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) P. Bonhote, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, and M. Gratzel, *Inorg. Chem.*, **35**, 1168 (1996).
- 4) J.S. Wilkes, J.A. Kevisky, R.A. Wilson, and C.L. Hussey, *Inorg Chem*, **21**, 1263 (1982).
- 5) P.A.Z. Suarez, J.E.L. Dullius, S. Einloft, R.F.D. Souza, and J. Dupont, *Polyhedron*, **15** 1217 (1996).
- 6) P. Kölle and R. Dronskowski, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **11**, 2313 (2004).
- 7) 米山賢, 植木千栄, ポリイミド・芳香族系高分子最新の進歩 2008, 56-59 (2008).