

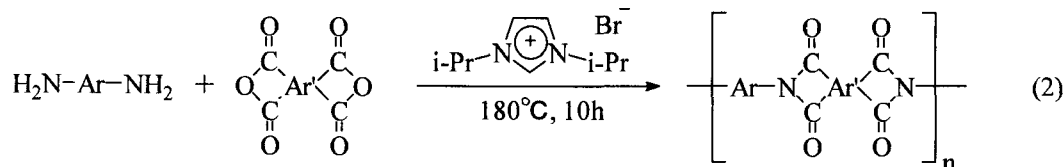
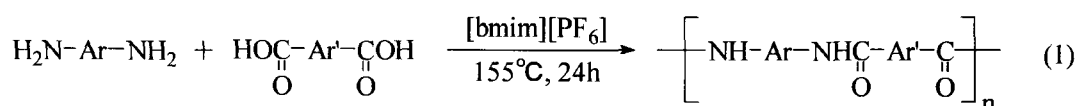
# イオン液体中での無水トリメリット酸を用いたポリ(アミドイミド)の合成

群馬大工 米山賢, 久保田裕一郎

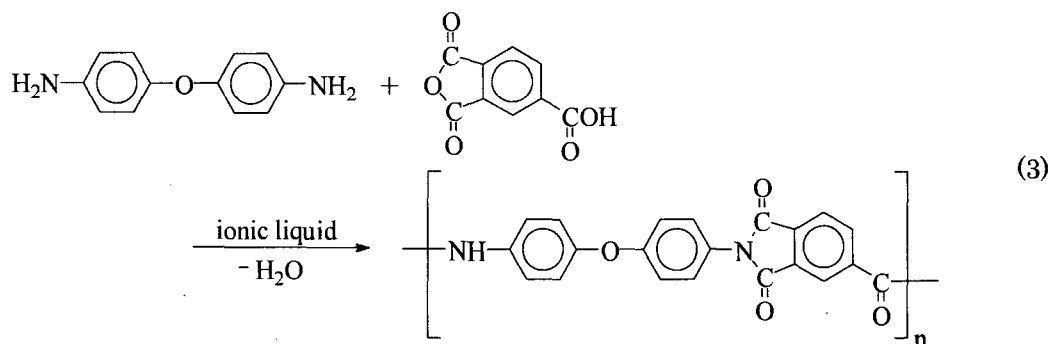
## [緒言]

ポリイミドは高い耐熱性と素晴らしい電氣的性質、耐薬品性を持つ高分子であり、エレクトロニクス分野や航空宇宙産業などで幅広く使われている<sup>1)</sup>。しかし、主鎖の高い剛直性や分子鎖間の強い相互作用のために、そのままではポリイミドは加工しにくい高分子である。そのため、可溶性中間体であるポリアミド酸を経る二段階合成法が通常用いられている。ポリイミドのすばらしい性質を保ちつつ加工性を向上させた高分子としては、加工性や機械的強度に優れたアミド結合を導入したポリ(アミドイミド)がある。この高分子では、アミド結合とイミド構造の性質を互いに損なうことなしに両立させることで、優れた性質を示している。このようなポリ(アミドイミド)の合成方法としては、無水トリメリット酸クロライドとジアミンから一旦ポリ(アミドアミド酸)を合成し、その後脱水環化する方法や無水トリメリット酸クロライドとジアミンとからまずイミド構造を持つモノマーを合成した後、それとジアミンとを縮合させてアミド結合を生成して高分子とする方法がある<sup>2)</sup>。しかし、いずれの合成方法でも、モノマーから一段階で目的のポリマーは得られてはいない。

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、不燃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>3)</sup>。このイオン液体は、重合溶媒としても用いられており、ジアミンとジカルボン酸とからポリアミドが、ジアミンと無水テトラカルボン酸とからポリイミドがイオン液体中でも定量的に合成されている(式1,2)<sup>4)</sup>。その際に、イオン液体は、単なる溶媒として働く以外に縮合剤としても働くことで、反応性の低いカルボン酸がモノマーとして用いることが可能となっている。



このようにイオン液体を用いる重合は、有用な方法であるが、その際の重合条件は、上記の2つの重合方法では必ずしも同一ではない。そこで、本研究では、イオン液体中でアミド結合とイミド構造が同じ条件で一度に生成することが可能であり、4,4'-オキシジアニリン(ODA)と無水トリメリット酸とから一段階でポリ(アミドイミド)が合成することが可能であるか検討した(式3)。



### 【実験】

**試薬**：4,4'-オキシジアニリン(ODA)は、THF を用いて窒素下で再結晶を行った。無水トリメリット酸は、市販品をそのまま使用した。イオン液体は、文献に従い合成した<sup>5~7)</sup>

**ポリ(アミド-イミド)の合成**：50ml ナス型フラスコに、芳香族ジアミン 1mmol、無水トリメリット酸 1mmol、イオン液体 5mL を秤量し、窒素雰囲気下、所定温度で所定時間反応を行った。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(アミド-イミド)を得た。

固有粘度は、硫酸を用いて 30°C、0.5g/dl で測定した。

### 【結果・考察】

4,4'-オキシジアニリン(ODA)と無水トリメリット酸からポリ(アミド-イミド)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>])を用いて重合を行った(Table 1)。親水性の強いイオン液体[bmim][Cl], [bmim][Br]では、目的のポリ(アミド-イミド)はほとんど得られなかったのに対して、疎水性の強い[bmim][PF<sub>6</sub>]では、粘度は低いものの高収率でポリマーを得られた。

その構造をFT-IRにより確認したところ(Fig.1)、1720cm<sup>-1</sup>にイミド基 C=O 結合に基づく吸収ピークが、3400cm<sup>-1</sup>と 1620cm<sup>-1</sup>にアミド基の N-H 結合と C=O 結合に基づく吸収ピークがそれぞれ観察でき、ポリ(アミド-イミド)が得られたことが確認できた。しかし、IR スペクトルには、730cm<sup>-1</sup>に P-F 結合に起因するピークも観察されたことから、得られたポリマーには、[bmim][PF<sub>6</sub>]の一部が含まれていた。このイオン液体に起因する部分は、単純な熱メタノールによる洗浄を繰り返したのみでは、取り除くことは難しかった。

Table 1 synthesis of poly(amide-imide)s in various ionic liquids<sup>a)</sup>

solvent	Yield (%)	$\eta_{inh}$ (dl/g) <sup>b)</sup>
[bmim][Cl]	trace	—
[bmim][Br]	trace	—
[bmim][BF <sub>4</sub> ]	32	0.06
[bmim][PF <sub>6</sub> ]	121	0.06

a) Condition. ODA : 1mmol, trimellitic anhydride : 1mmol, ionic liquids : 5ml at 150°C for 12h under N<sub>2</sub>.

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

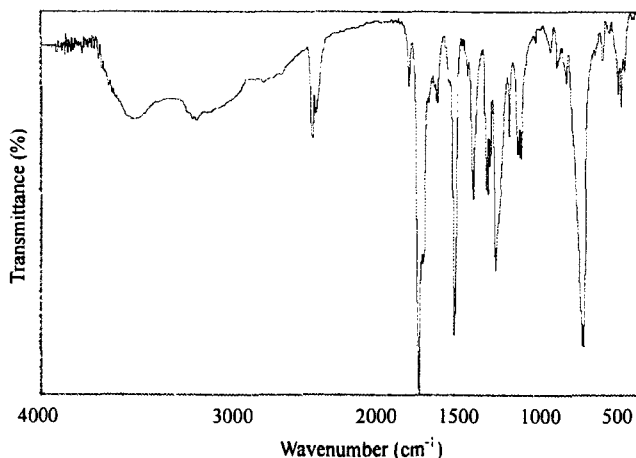


Figure 1 IR spectrum of poly(amide-imide) prepared ODA and trimellitic anhydride in [bmim][PF<sub>6</sub>] at 150°C for 12h under N<sub>2</sub>

次に[bmim][PF<sub>6</sub>]を用いて 150~200°Cの温度範囲で重合を行った(Fig.2)。いずれの温度でも目的のポリ(アミド-イミド)を定量的に得ることができたが、得られたポリマーの粘度は温度により大きく変化し、180°Cで最大であった。それ以下、また、以上の温度では、急激に粘度は低下した。この重合では、重合温度の影響が大きいことが分かった。

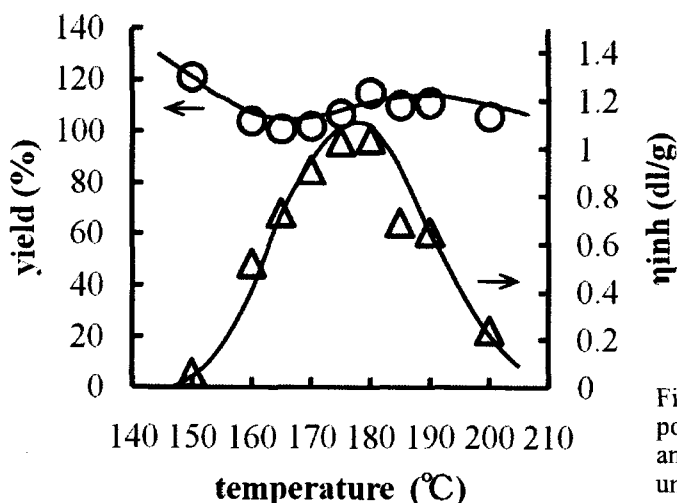


Figure 2 Effect of temperature on polymerization of ODA and trimellitic anhydride in [bmim][PF<sub>6</sub>] for 12h under N<sub>2</sub>

重合温度を 180°Cとして、反応する時間を変化させて重合を行った(Fig.3)。収率は、12hまで重合時間が長くなるに従い、上昇し、それ以降では一定の値となった。その際に得られたポリマーの粘度は、3hまではその上昇の割合は小さいが、その後 12hまで大きく上昇していき、そして、12h以降一定となり、逐次重合において典型的な挙動を示していた。このことから、高分子量のポリ(アミド-イミド)を得るには 12hの反応時間を必要としていることがわかった。

最後に、ODAと無水トリメリット酸の濃度をともに 0.1~0.4mol/lの範囲で変化させて重合を行った(Fig.4)。その結果、いずれの濃度でも目的ポリ(アミド-イミド)を合成することができ、その収率は大きく変化することはなかった。それに対して、粘度は、モノマーの濃度が 0.2mol/lまで高くなるに従い上昇していったが、それ以上の高い濃度では、減少してしまった。そのため、高分子量のポリマーを得るためには、0.2mol/lの濃度が適していることが分かった。

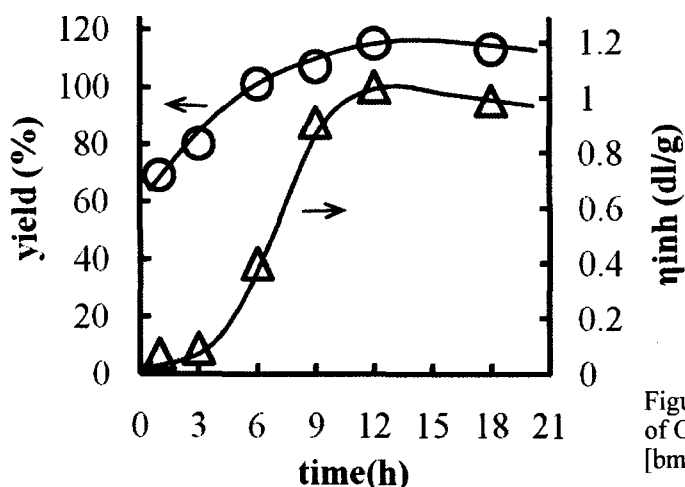


Figure 3 Effect of time on polymerization of ODA and trimellitic anhydride in [bmim][PF<sub>6</sub>] at 180°C under N<sub>2</sub>

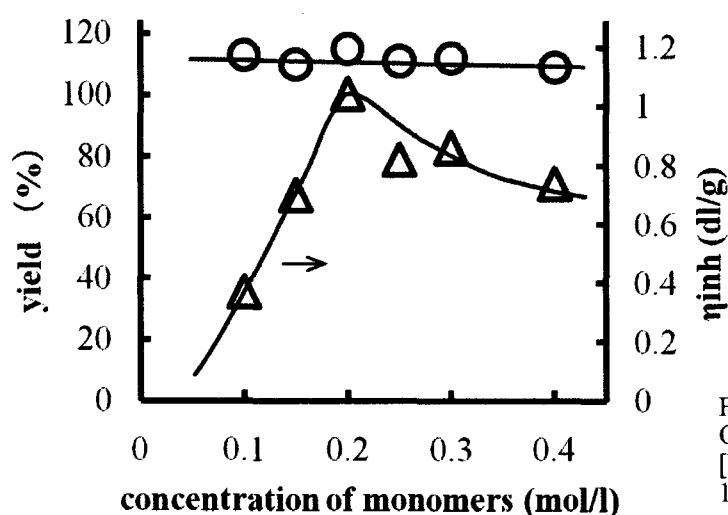


Figure 4 Effect of concentration of ODA and trimellitic anhydride in [bmim][PF<sub>6</sub>] on polymerization at 180°C for 12h under N<sub>2</sub>

### [結論]

ODA と無水トリメリット酸を用いてイオン液体中でのポリ(アミドイミド)の合成について検討した結果、イオン液体として[bmim][PF<sub>6</sub>]が適しており、その際のモノマーの濃度は0.2mol/lとして、重合温度180°Cで、12h反応させると、粘度が1.04dl/gと極めて高いポリ(アミドイミド)を得ることができた。このことより、これまで別々の条件で生成していたアミド結合やイミド構造が、同一の条件で十分生成することが分かった。

### [参考文献]

- 1) “最新ポリイミド ～基礎と応用～”，今井淑夫、横田力男著、エヌ・ティー・エス (2002年)。
- 2) D.-J. Liaw, P.-N. Hsu, W.-H. Chen, B.-Y. Liaw., *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 1483 (2001)。
- 3) “イオン液体II 一驚異的な進歩と多彩な近未来一”，大野弘幸著、CMC出版 (2006年)。
- 4) Y.S. Vygodskii, E.I. Lozinskaya, A.S. Shaplov, K. A. Lyssenko, M.Y. Antipin, Y.G. Urman, *Polymer*, **45**, 5031 (2004)。
- 5) P. Bonhote, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, and M. Gratzel, *Inorg. Chem.*, **35**, 1168 (1996)。
- 6) J.S. Wilkes, J.A. Kevisky, R.A. Wilson, and C.L. Hussey, *Inorg. Chem.*, **21**, 1263 (1982)。
- 7) P.A.Z. Suarez, J.E.L. Dullius, S. Einloft, R.F.D. Souza, and J. Dupont, *Polyhedron*, **15**, 1217 (1996)。