

イオン液体中での A-B 型芳香族ポリアミドの合成とその形態観察

群馬大院工 米山賢○宇賀地宏太

1. 要旨

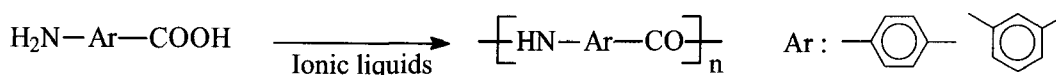
アミノ安息香酸をイオン液体中で反応して、ポリベンズアミドを合成することを検討した。*p*-アミノ安息香酸を用いて様々な条件で重合を行った結果、[bmim][PF₆]中、モノマー濃度 0.8mol/L で 200°C、24 時間反応させることで、固有粘度 0.21dL/g のポリ(*p*-ベンズアミド)が定量的に得られた。また、同様な条件で *m*-アミノ安息香酸を反応させたところ、固有粘度 0.17dL/g のポリ(*m*-ベンズアミド)も定量的に得られた。得られたポリベンズアミドの形態を走査型電子顕微鏡により観察した結果、ポリ(*p*-ベンズアミド)では、攪拌した場合に凹凸のある塊状物が、攪拌しない場合には繊維状物の集合体が析出していた。それに対して、ポリ(*m*-ベンズアミド)では、攪拌した場合に板状物が、攪拌しない場合には表面の滑らかな球状物が析出していた。

2. 緒言

イオン液体は、これまで合成に用いられてきた有機溶媒と大きく異なる性質(揮発・分解しにくく、容易に再利用可能)を有する液体である。特に、揮発しにくい性質のために大気中への飛散が抑制され、有機溶媒に代わる環境調和型溶媒としてイオン液体は注目を集めている¹⁾。このような特徴を持つイオン液体を高分子合成の際の溶媒として応用する研究がなされ、AA-BB 型芳香族ポリアミドの合成が報告されている。この重合では、モノマーとして通常のジカルボン酸クロリド以外に反応性の低いジカルボン酸もそのまま用いることが可能である。

芳香族ポリアミドは、機械的強度や耐熱性に優れるエンジニアリングプラスチックとして知られており、その用いるモノマーの構造により AA-BB 型の他に、A-B 型ポリアミドが存在している。

本研究では、イオン液体中で A-B 型モノマーからの剛直な A-B 型芳香族ポリアミドの合成について検討した(Scheme)。併せて、重合の進行とともに析出するポリマーの形態についても、走査型電子顕微鏡を用いて観察した。



3. 実験

p-アミノ安息香酸あるいは *m*-アミノ安息香酸を 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム ([bmim]) 型イオン液体に投入し、窒素雰囲気下、所定温度で所定時間攪拌しながら反応させた。なお、反応中に攪拌しない場合には、先ず攪拌しながら徐々に昇温することでモノマーを完全に溶解させた後、攪拌を止めて、所定温度で所定時間反応を行った。反応後、反応混合物をメタノールに投入し、得られた沈殿物を熱メタノールで洗浄し、減圧乾燥することで目的のポリマーを得た。固有粘度の測定は H₂SO₄ を溶媒として用い、0.5 g/dL、30°Cで行った。

ポリマーの形態は、日立製作所(株)製走査型電子顕微鏡(SEM) S-3000N により観察した。

4. 結果と考察

<ポリベンズアミドの合成>

市販されている A-B 型モノマーとしては、*p*-アミノ安息香酸と *m*-アミノ安息香酸が

ある。ここでは、先ず、*p*-アミノ安息香酸を用いてポリ(*p*-ベンズアミド)の合成について検討した。

4種類の1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム[bmim]型イオン液体(アニオン: Cl, Br, BF₄, PF₆)を用いて重合を行った(Table 1)。*p*-アミノ安息香酸はいずれのイオン液体にも容易に溶解したが、[bmim][Cl]、[bmim][Br]、[bmim][BF₄]では、目的のポリマーがほとんど得られなかった。それに対して、[bmim][PF₆]では、反応中にポリマーが析出し、目的のポリアミドが得られた。以前のAA-BB型芳香族ポリアミドの合成と同様に、対アニオンの違いが重合に大きな影響を与える結果となった。この原因として、[bmim][Cl]、[bmim][Br]、[bmim][BF₄]は、親水性であるのに対して、[bmim][PF₆]は疎水性で水と全く混合しないため、反応過程で副生した水が系中に留まらず、加水分解を引き起こさずに重合が進行したと推測される。

次に、[bmim][PF₆]を用いて温度を140°C~215°Cと変化させて重合を行った(Fig.1)。その結果、いずれの温度でも定量的に目的のポリマーが得られた。その粘度は、140°C~155°Cで0.13dL/gであったが、170°C以上の温度では、増加し、200°Cで最も高い0.21dL/gとなった。

この200°Cにおいて異なる時間重合を行った。その結果をFig.2に示す。この重合では、目的のポリマーが短時間で定量的に得られた。しかし、その固有粘度は、16時間まで徐々に増加していき、24時間以降で一定の値となった。

最後に、モノマー濃度を0.4~1.6mol/Lと変化させて重合を行ったところ(Fig.3)、濃度増加と共に固有粘度は増加したが、1.2~1.6mol/Lでは減少してしまった。これは、濃度が高く溶媒量が相対的に少ないと、析出したポリマーにより溶液を均一に攪拌出来ないためと考えられる。

Table 1. Synthesis of poly(*p*-benzamide) in various ionic liquids^{a)}

Ionic liquid	Temp. [°C]	Yield(%)	$\eta_{inh}(dL/g)^b)$
[bmim][Cl]	155	trace	—
	155 ^{c)}	trace	—
[bmim][Br]	155	trace	—
	180 ^{c)}	trace	—
	200 ^{c)}	trace	—
[bmim][BF ₄]	155	trace	—
	155 ^{c)}	trace	—
[bmim][PF ₆]	155	>100	0.13

a) Polymerization condition : *p*-aminobenzoic acid (1.5mmol), ionic liquid (5mL) for 24h under nitrogen.

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

c) Polymerization condition : *p*-aminobenzoic acid (4mmol), ionic liquid (5mL) for 24h under nitrogen.

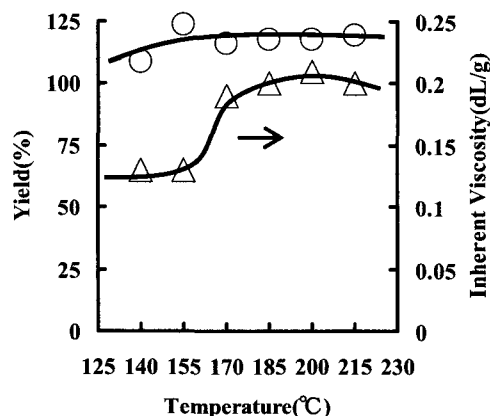


Figure 1. Effect of temperature on polymerization in [bmim][PF₆] for 24h.

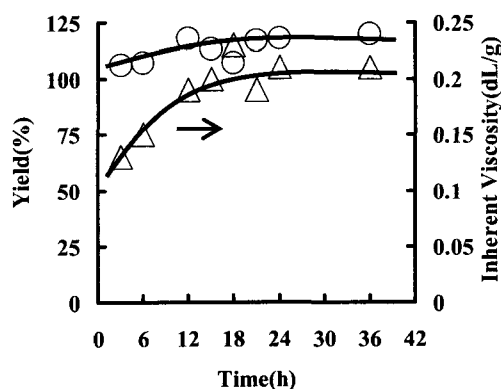


Figure 2. Effect of time on polymerization in [bmim][PF₆] at 200°C.

以上のことから、[bmim][PF₆]を用いて、*p*-アミノ安息香酸（モノマー濃度 0.8mol/L）を 200°C、24 時間、反応させることで固有粘度 0.21dL/g のポリ(*p*-ベンズアミド)が定量的に得た。この条件で *m*-アミノ安息香酸の重合を行なったところ、固有粘度 0.17dL/g のポリ(*m*-ベンズアミド)が定量的に得られた。

また、得られたポリマーの収率は、多くの場合 100%以上となった。得られたポリマーの IR スペクトルを測定したところ、イオン液体に由来する吸収ピークが観測され、イオン液体[bmim][PF₆]の一部がポリマーに取り込まれていることが分かった。

<ポリベンズアミドの形態観察>

上記で得られたポリ(ベンズアミド)の形態を走査型電子顕微鏡 (SEM) によりそれぞれ観察した。また、攪拌しないで重合し得られたポリマーも同様に観察した。

ポリ(*p*-ベンズアミド)では、攪拌した場合には凹凸のある塊状物（粒径：20 ~ 40μm）が得られたのに対して、攪拌しない場合には、繊維状物の集合体(粒径：50 ~ 90μm)が得られた(Fig.4)。

ポリ(*m*-ベンズアミド)では、攪拌しながら重合すると板状物(直径：25 ~ 60μm)が、攪拌せずに重合すると表面が滑らかな球状粒子(粒径：20 ~ 30μm)が得られた(Fig.5)。このようにポリ(*m*-ベンズアミド)では独特な形状をしており、攪拌の有無によりその形状は大きく異なっていた。

そこで、その形成過程を考察するために、短い反応時間あるいはより低い温度で重合して得られたポリマーの形態を SEM により観察した。

攪拌した場合には(Fig.6)、12 時間では僅かな板状物と綿状物が観察されたが、反応時間を 15 時間から 18 時間へと延ばすに従い、綿状析出物は板状物へと変化してき、板状物の割合が多くなった。また、板状物の直径も 10 ~ 20μm から 15 ~ 30μm へと増大した。

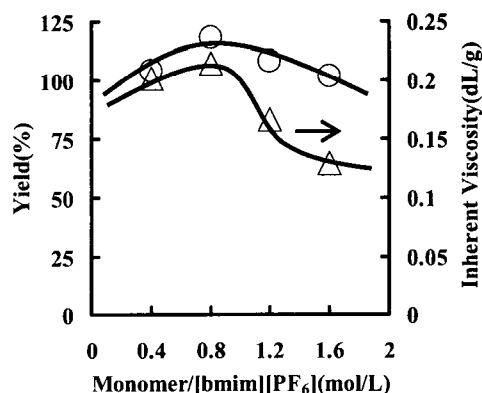


Figure 3. Effect of concentration on polymerization for 24h at 200°C.

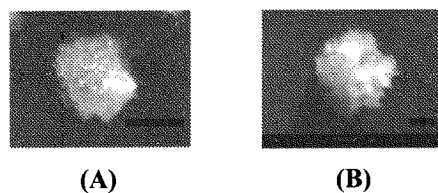


Figure 4. SEM images of poly(*p*-benzamide)s prepared from *p*-aminobenzoic acid in [bmim][PF₆] at 200°C for 24h under N₂. The scale bar is 20μm.

(A) with stirring (B) without stirring

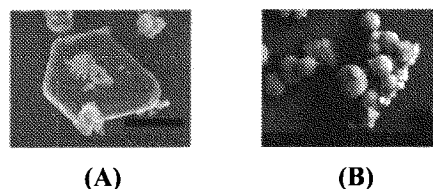


Figure 5. SEM images of poly(*m*-benzamide)s prepared from *m*-aminobenzoic acid in [bmim][PF₆] at 200°C for 24h under N₂. The scale bar is 20μm.

(A) with stirring (B) without stirring

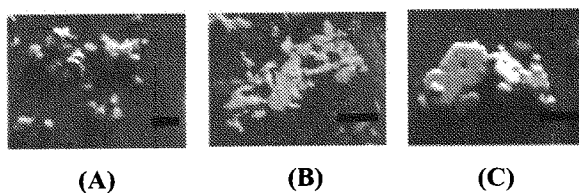


Figure 6. SEM images of poly(*m*-benzamide)s prepared from *m*-aminobenzoic acid in [bmim][PF₆] at 200°C under N₂ with stirring. The scale bar is 20μm.

(A) 12h (B) 15h (C) 18h

攪拌しない場合には(Fig.7)、重合のごく初期段階より表面が滑らかな球状粒子(粒径: 5~10 μm)が多数析出した。反応時間を延ばすと共に、粒径も増大し、18時間で10~15 μm となった。

ごく初期に生成する表面の滑らかな球状粒子の生成過程をさらに検討するために、200 $^{\circ}\text{C}$ より低い反応温度で重合し、得られたポリ(*m*-ベンズアミド)の形態を観察した(Fig.8)。反応温度125 $^{\circ}\text{C}$ では、粒径2~5 μm の非常に小さい球状粒子を含む不均一な析出物が観察され、析出したポリマーに均一性がなかった。反応温度が140 $^{\circ}\text{C}$ から170 $^{\circ}\text{C}$ へと上昇すると、均一な球状粒子の割合が多くなり、125 $^{\circ}\text{C}$ で得られた不定形な形状のポリマーは観察できなくなった。その球状粒子の粒径も2~5 μm から15~30 μm へと増大した。以上の観察結果から、滑らかな球状粒子の形成は、最初に析出した小さい粒子状のポリマーが成長し、滑らかな球状粒子へと変化していくものと考えられる。

5. 結論

本研究では、*p*-アミノ安息香酸や*m*-アミノ安息香酸を用いて、イオン液体中でのポリベンズアミドの合成について検討した。その結果、*p*-アミノ安息香酸や*m*-アミノ安息香酸をイオン液体[bmim][PF₆]中200 $^{\circ}\text{C}$ 、24時間で重合することで、目的のポリベンズアミドが定量的に得られた。このことより、A-B型ポリアミドの合成においてもイオン液体は有効であることが分かった。また、得られたポリベンズアミドの形態は、イオン液体を溶媒に用いたことにより独特の形状となり、特にポリ(*m*-ベンズアミド)では板状物や球状粒子を得ることができた。それらの形成過程は、重合の初期段階より板状や球状物が多量の不定形物と共に析出し、それが核となりそれぞれの形状へ成長して行くことを明らかとした。

6. 参考文献

1) “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)。

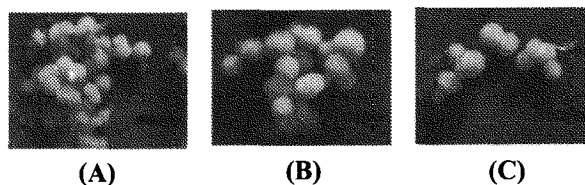


Figure 7. SEM images of poly(*m*-benzamide)s prepared from *m*-aminobenzoic acid in [bmim][PF₆] at 200 $^{\circ}\text{C}$ under N₂ without stirring. The scale bar is 20 μm .

(A) 12h (B) 15h (C) 18h

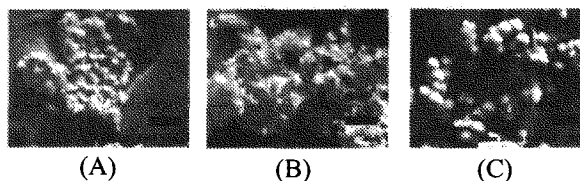


Figure 8. SEM images of poly(*m*-benzamide)s prepared from *m*-aminobenzoic acid in [bmim][PF₆] for 24h under N₂ without stirring. The scale bar is 20 μm .

(A) 125 $^{\circ}\text{C}$ (B) 140 $^{\circ}\text{C}$ (C) 170 $^{\circ}\text{C}$