

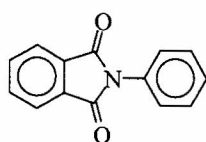
減圧乾燥した。収量 0.1616g(73%) FT-IR (KBr): 1783 and 1734 cm^{-1} (C=O, imide)

経路 1 : 窒素雰囲気下、50mL ナス型フラスコにジアミン 1mmol、テトラカルボン酸 1mmol、イオン液体 5mL を秤量し、180 $^{\circ}\text{C}$ 、24 時間攪拌した。その後、重合溶液をメタノールに投入して、析出したポリマーをろ過、熱メタノールで洗浄し、減圧乾燥した。

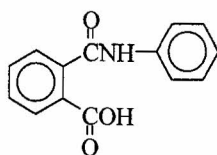
経路 2 : 通常の方法により合成した粉末状ポリアミド酸を[bmim][Br]中で所定温度、所定時間攪拌した。その後、溶液をメタノールに投入し、析出物を熱メタノールで洗浄して、減圧乾燥した。

3. 結果と考察

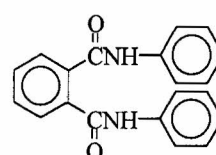
テトラカルボン酸からのポリイミドの合成 (経路 1) : 重合に先立ち、フタル酸とアニリンを用いてモデル反応を行った。その結果、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムブロマイド ([bmim][Br]) 中でアニリンと反応させたところ、N-フェニルフタルイミド 1 のみが収率 73% で生成した。この際、中間体の N-フェニルフタルアミド酸 2 や、それがさらにアニリンと反応した N, N'-フェニルフタルアミド 3 は全く得られず、イミド構造が選択的に生成していた。



N-Phenylphthalimide 1



N-Phenylphthalamic acid 2



N,N'-Diphenylphthaldiamide 3

このような選択性があることから、1, 3-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼンと 3, 4, 3', 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸との反応を様々な条件で検討した。4 種類のイミダゾリウム型イオン液体 ([bmim][Cl], [bmim][Br], [bmim][BF₄], [bmim][PF₆]) を用いて重合した結果、[bmim][Br]で目的とする構造のポリイミドが定量的に得られた。温度を 110~190 $^{\circ}\text{C}$ の範囲で重合を行ったところ (Fig.1)、120 $^{\circ}\text{C}$ 以下では、得られたポリマーにアミド酸構造が残っていたが、130 $^{\circ}\text{C}$ 以上ではポリイミドのみが得られた。その際のポリイミドの粘度は、180 $^{\circ}\text{C}$ で急激に上昇した。また、重合は急速に進行し、ほぼ 3 時間で終了していたが、得られるポリイミドの粘度には大きな変化が見られなかった (Fig.2)。これは、重合中にポリマーが析出してしまうためと考えられる。そこで、ポリマーの良溶媒である NMP を加えて重合を行った。イオン液体に対して 10vol%の NMP を加えると、得られるポリイミドの粘度は上昇したが、それ以上では粘度は低下してしまい、重合を阻害する結果となった。

以上得られた最適条件 ([bmim][Br] 中、180 $^{\circ}\text{C}$ 、24 時間) により、様々なジアミンとテトラカルボン酸を用いて重合を行った (式 2)。その結果、いずれのポリイミドも定量的に得られたが、その粘度は 0.05~0.06dL/g(in H₂SO₄, 30 $^{\circ}\text{C}$)程度に留まった。

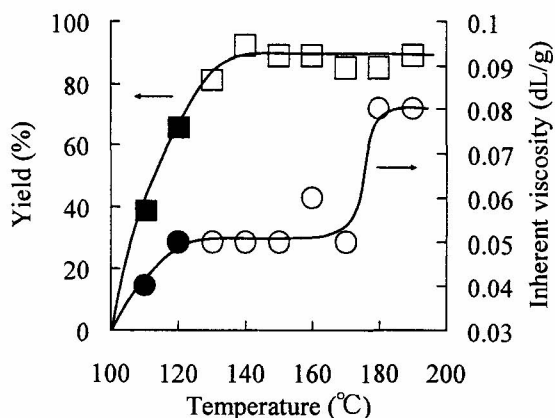


Fig.1 Effect of Temperature on Polymerization from 1,3-Bis(4-aminophenoxy)benzene and 3,4,3',4'-Diphenylsulfonetetracarboxylic acid in [bmim][Br] under N₂ for 24h.

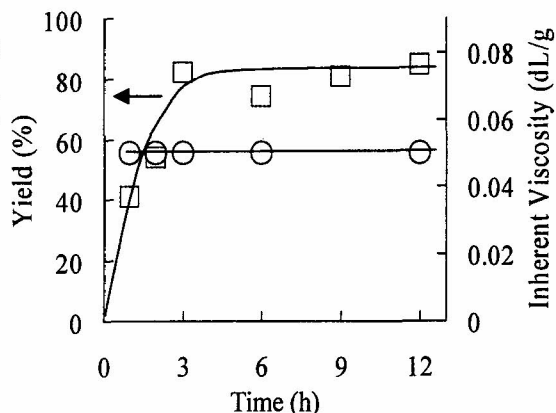
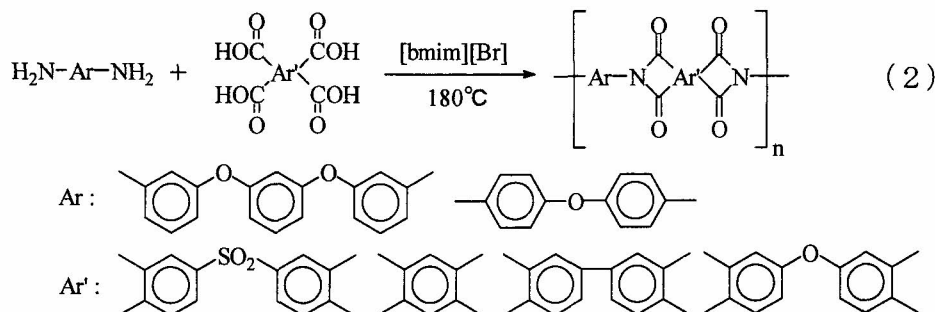
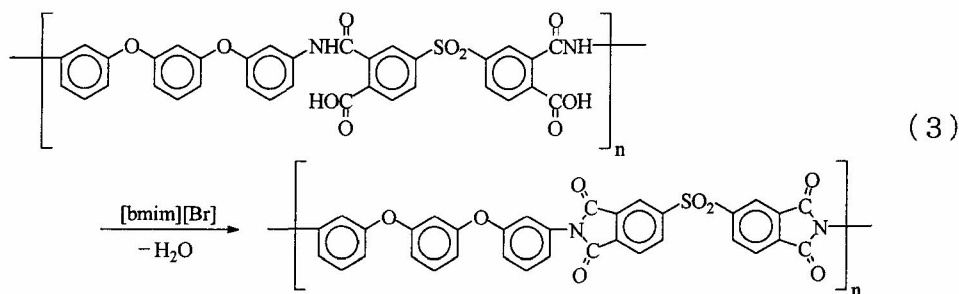


Fig.2 Effect of Time on Polymerization from 1,3-Bis(4-aminophenoxy)benzene and 3,4,3',4'-Diphenylsulfonetetracarboxylic acid in [bmim][Br] under N₂ at 150°C.



ポリアミド酸のイミド化 (経路2)： 上記の反応でポリイミドのみが得られることから、イオン液体はアミド酸の脱水環化反応を促進するものと考え、ポリアミド酸のイミド化について検討した (式3)。用いたポリアミド酸は、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンと3, 4, 3', 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸をDMAC中0°Cで反応することにより合成した。その粘度は、0.26dL/g(in DMAc, 30°C)であった。



なお、得られたポリマーのイミド化率は、IR測定により、ベンゼン環に起因する1481cm⁻¹の吸収ピークを基準に対するイミド環に起因する1381cm⁻¹の吸収ピークの強度比を、別途熱イミド化(200°C、250°C、300°C、各1時間)により得られたポリイミドの同様な強度比と比較することにより求めた。Fig.3に様々な温度・時間でイミド化反応を行っ

た結果を示す。

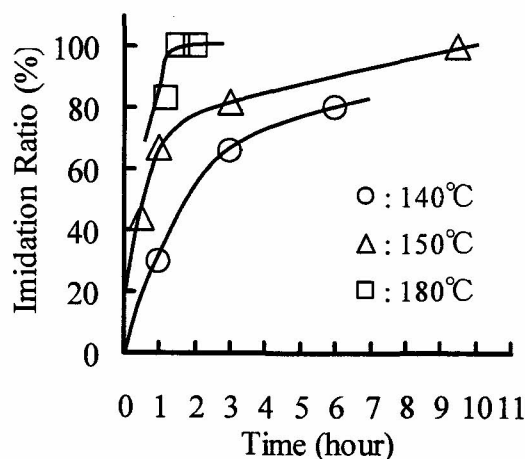


Fig.3 Effect of Curing Time in [bmim][Br] on Imidation Ration of Polyamic Acid Prepared from 1,3-Bis(4-aminophenoxy)benzene and 3,4,3',4'-Diphenylsulfonetetracarboxylic dianhydride.

処理加熱が上昇するに従い、短時間でイミド化が進み、180°Cで1.5時間あるいは150°Cで9.5時間処理するとイミド化が完全に進行することが分かった。この処理条件は、通常の熱イミド化処理で必要とする温度 (300°C) よりも低く、さらに、180°Cでは短時間で完全なイミド化が達成できていた。このことから、イオン液体はイミド化処理においても優れた脱水剤として作用していることが分かった。

4. 結論

[bmim][Br]中、芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸を 180°Cで反応させることにより、直接ポリイミドを得ることが出来た。しかし、重合中にポリマーの析出が得られ、その粘度は 0.05dL/g 程度であった。また、[bmim][Br]中でポリアミド酸を加熱したところ、180°C 1.5 時間程度で完全にポリイミドとすることが出来た。この反応条件は、通常の熱イミド化処理に必要な条件と比べて温和であり、イオン液体はイミド化反応に有用であることがわかった。

5. 参考文献

- 1) a) 最新ポリイミド ～基礎と応用～、今井淑夫、横田力男編著、エヌ・ティー・エス (2002年)、b) D. Wilson, H.D. Stenzenberger, and P.M. Hergenrother Ed., "Polyimides", Blackie, New York (1990).
- 2) 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) P. Wassercheid and T. Welton Ed., "Ionic Liquids in Synthesis", Wiley-VCH, Weinheim (2003)、d) R.D. Rogers and K.R. Seddon Ed., "Ionic Liquids : Industrial Applications to Green Chemistry, ACS Symposium Series 818, ACS, Washington, DC (2002).
- 3) ポリイミド最新の進歩 2003、松本利彦、安藤慎治、横田力男編集、(財) 繊維工業技術振興会 (2003年)。