

イオン液体を反応場とするジイソシアナートを活用した ポリイミドの合成

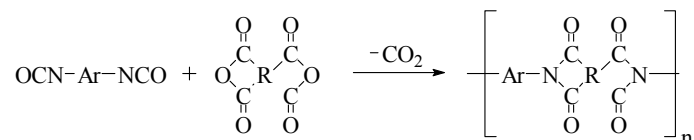
群馬大院理工 ○中村奏美・米山賢

1. 要旨

イオン液体中でのジイソシアナートと芳香族または脂肪族テトラカルボン酸二無水物を反応させることによるポリイミドの合成について検討した。まず、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナートと芳香族テトラカルボン酸二無水物としてピロメリット酸無水物を用いて、イオン液体、重合温度、重合時間を検討した。その結果、イオン液体として[bmim][PF₆]を用いて 115°Cで反応させることで、重合が速やかに進行し、1h 程度で反応は完了した。しかし、得られる全芳香族ポリイミドの粘度は 0.15 dL/g 程度に留まった。用いるジイソシアナート（トリレン-2,4-ジイソシアナート）や芳香族テトラカルボン酸二無水物（3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、4,4'-オキシジフタル酸無水物）の構造を変えても得られるポリイミドの粘度には大きな差がなく 0.15dL/g 程度であった。次に、脂肪族テトラカルボン酸二無水物として 1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物を用い 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナートとの反応について検討した。その結果、イオン液体として[bmim][Tf₂N]を用いて、150°C、4h 反応させることにより粘度 0.55 dL/g 程度のポリイミドが得られた。

2. 諸言

イオン液体は、室温で液体状態をとる塩であり、低い揮発性、高い耐熱性と不燃性などの特徴から有機溶媒に代わる環境調和型溶媒として注目されている。このイオン液体を反応場とする耐熱性や機械的強度に優れるポリイミドの合成が、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物を用いてこれまでに研究されてきた¹⁾。しかし、重合中の生成ポリマー析出のために、得られるポリイミドの分子量は低いものであった。他方、反応性の高いジイソシアナートを用いたイオン液体中でのポリウレタンやポリウレアの合成では、重合中のポリマー析出にも拘らず、得られるポリマーの分子量は高かった。本研究では、反応性の高いジイソシアナートを用いて、イオン液体中で芳香族あるいは脂肪族テトラカルボン酸二無水物と反応させることによる一段階でのポリイミドの合成について検討した。



3. 実験

<1.2.3.4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物の合成> 1.2.3.4-シクロペンタンテトラカルボン酸(1.0000g、4.16mmol)と無水酢酸(33.7ml)を混合し、120°Cまで 1h 加熱攪拌した。反応溶液を冷却後、溶媒を減圧留去し、残留固形物を石油エーテル(11.2ml)

で洗浄し、減圧乾燥することで 1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物 0.5751g(収率 66%)を得た。FT-IR (KBr) : 1862, 1794 cm^{-1} (anhydride C=O)

<ポリイミドの合成> テトラカルボン酸二無水物(1mmol)とイオン液体(5ml)を秤量し、窒素雰囲気下、所定温度で 30min 攪拌した。ここへジイソシアナート(1mmol)を加えて反応を開始した。所定時間攪拌した後、反応混合物をメタノールに投入し、析出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イミドを得た。

4. 結果と考察

先ず、芳香族テトラカルボン酸二無水物としてピロメリット酸無水物を選択し、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナートと様々な条件で重合を行った。5種の1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム型イオン液体(アニオン: Cl, Br, BF_4 , PF_6 , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ (Tf_2N))を用いて溶媒検討を行ったところ、疎水性の $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ や $[\text{bmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ で最も粘度が高いポリイミドが得られた(Table 1)。そこで、 $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ を用いて、室温～130 $^{\circ}\text{C}$ で 6h 重合を行ったところ(Fig.1)、115 $^{\circ}\text{C}$ で最も粘度の高いポリマーが得られた。それよりも高温では収率が高くなるが、粘度は反対に低下してしまった。そこで、重合温度 115 $^{\circ}\text{C}$ において、1～24h 重合を行ったところ(Fig.2)、1h での反応で得られるポリマーの粘度は 0.14dL/g であった。しかし、さらに長時間反応させても得られるポリマーの分子量は大きく変化することはなく、反応は速やかに進行していることが分かった。

Table 1. ^{a)} Synthesis of polyimides in various ionic liquids.

solvent	yield(%)	η_{inh} (dL/g) ^{b)}
$[\text{bmim}][\text{Cl}]$	67	0.06
$[\text{bmim}][\text{Br}]$	72	0.08
$[\text{bmim}][\text{BF}_4]$	46	0.07
$[\text{bmim}][\text{PF}_6]$	47	0.13
$[\text{bmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	68	0.15

a) pyromellitic dianhydride (1mmol), methylene-diphenyl-4,4'-diisocyanate (1mmol), ionic liquid (5ml) at 60 $^{\circ}\text{C}$ for 6h under nitrogen.

b) Measured at a concentration of 0.5g/dl in H_2SO_4 at 30 $^{\circ}\text{C}$.

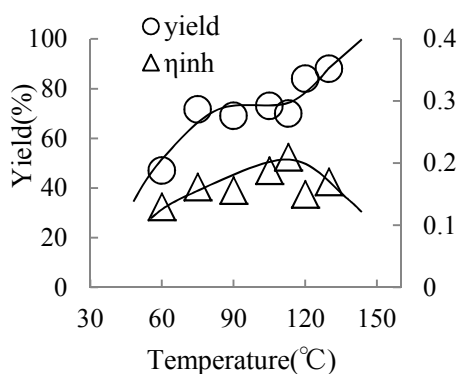


Figure 1. Effect of temperature on polymerization in $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ for 6h under nitrogen.

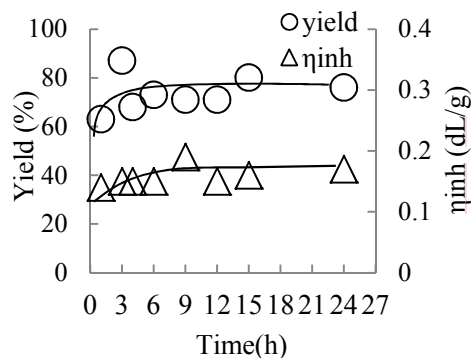


Figure 2. Effect of time on polymerization in $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ at 115 $^{\circ}\text{C}$ under nitrogen.

以上の重合において、 $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ 5ml に対して PMDA と MDI をそれぞれ 1.0mmol 用いられているが、反応終了後の溶液中に PMDA が残っていたことから、PMDA と MDI

を共に 0.5mmol として溶液濃度を低下させて重合を行った。しかし、反応終了後の PMDA の溶け残りは改善されず、しかも得られるポリイミドの粘度は 0.15 dL/g と変わらないものの、その収率は 55%と低下してしまった。このことより実際に反応に関与した PMDA 量が少ないと考え、MDI 量を 0.95mmol に減らして重合を行った。それでも、収率及び粘度は変わることはなかった(Table 2)。

Table 2. Effect of concentration on polymerization of methylene-diphenyl-4,4'-diisocyanate (MDI) and pyromellitic dianhydride (PMDA).^{a)}

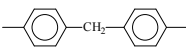



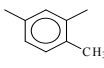



MDI (mmol)	PMDA (mmol)	Yield (%)	η inh (dL/g) ^{b)}
1.0	1.0	68	0.15
0.5	0.5	55	0.15
0.95	1.0	70	0.15
0.5	1.0	46	0.12

a) [bmim][PF₆] (5.0mL) at 115°C for 4h under nitrogen.

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

ジイソシアナートとして 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナートに加え、トリレン-2,4-ジイソシアナートを、テトラカルボン酸二無水物としてピロメリット酸無水物に加え、3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、4,4'-オキシジフタル酸無水物を用いて[bmim][PF₆]あるいは[bmim][Tf₂N]中 115°C、4h 重合を行ったところ、得られたポリマーの粘度はいずれも 0.1dL/g 程度となり、大きな違いは無かった(Table 3)。

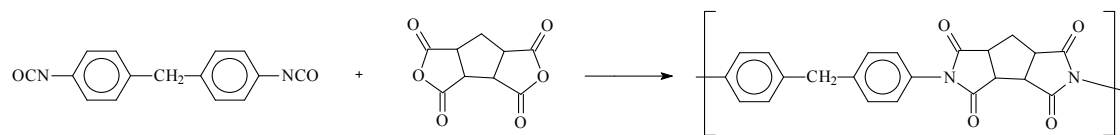
Table 3. Inherent viscosities of polyimides prepared in [bmim][PF₆] and [bmim][Tf₂N] ^{a)}

Ar	R	[bmim][PF ₆]		[bmim][Tf ₂ N]	
		Yield (%)	η inh (dL/g) ^{b)}	Yield (%)	η inh (dL/g) ^{b)}
		0.15	68	0.17	47
		0.16	77	0.13	55
		0.12	63	0.12	61
		0.11	38	0.10	51
		0.10	47	0.07	45
		0.10	27	0.07	34

a) Diisocyanate (1.0mmol), tetracarboxylic dianhydride (1.0mmol), [bmim][PF₆] (5.0mL) or [bmim][Tf₂N] (5.0mL) at 115°C for 4h under nitrogen.

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

次に、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナートと脂肪族テトラカルボン酸二無水物として 1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物を用いて、[bmim][PF₆]あるいは[bmim][Tf₂N]中、90~200°Cで重合を行った。



その結果、[bmim][PF₆]を用いた場合、いずれの温度でも得られる芳香族-脂肪族ポリイミドの粘度は 0.1dL/g 以下と留まっていた(Fig.3)。一方、[bmim][Tf₂N]を用いた場合、90~140°Cにおいて粘度 0.1 dl/g 程度と大きな変化はなかったが、150°C付近で著しく粘度が上昇し、粘度 0.55dL/g のポリイミドが得られた(Fig.4)。この結果より、[bmim][Tf₂N]では、モノマーが容易に溶解し、反応が進行しやすくなったためと考えられる。

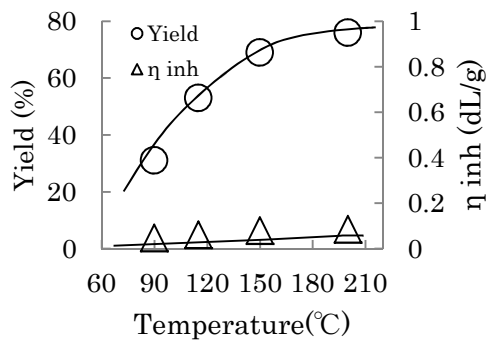


Figure 3. Effect of temperature on polymerization in [bmim][PF₆] for 4h under nitrogen.

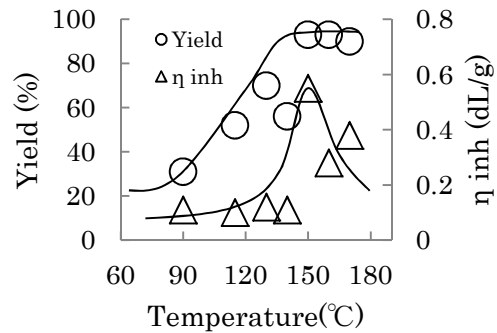


Figure 4. Effect of temperature on polymerization in [bmim][Tf₂N] for 4h under nitrogen.

これまで求核成分としてテトラカルボン酸二無水物を用いて重合してきたが、反応性の劣るテトラカルボン酸もジイソシアナートと反応出来ることが知られている²⁾。そこで、1,2,3,4-シクペンタンテトラカルボン酸を用いて、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナートと[bmim][Tf₂N]中、115°C、4h で重合を行った。その結果、目的のポリイミドが得られたが、その収率は40%と低く、粘度も 0.13L/g であり、テトラカルボン酸自体の低い反応性を反映していた。

5. まとめ

ジイソシアナートと芳香族または脂肪族テトラカルボン酸二無水物を用いて、イオン液体中で反応させることによるポリイミドの合成について検討した。芳香族テトラカルボン酸二無水物の場合、イオン液体として[bmim][PF₆]が適していた。さらに、[bmim][PF₆]中で様々なジイソシアナートと 115°Cで反応させると、反応は速やかに進行し、4h 程度で目的のポリイミド(粘度: 0.15 dL/g 程度)が得られた。また、脂肪族テトラカルボン酸二無水物の場合には、[bmim][Tf₂N]を用いて 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナートと反応させると、重合温度を 150°Cとすることで、粘度 0.55dL/g のポリイミドが得られた。これは、脂肪族テトラカルボン酸二無水物が[bmim][Tf₂N]となじみが良く、それに伴って反応が進行しやすいためと考えられる。

6. 参考文献

- 1) Y.S. Vygodskii, E.I. Lozinskaya, A.S. Shaplov, K.A. Lyssenko, M.Y. Antipin, and Y.G. Urman, *Polymer*, **45**, 5031 (2004).
- 2) W.M. Alvino and L.E. Edelman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 2961 (1975).