

# 反応性芳香族ポリイミドをマクロ重合開始剤とした

## ABA型トリブロック共重合体の合成

森長久豊、恒石文也、稲田慎也（高知高専）、竹市力（豊橋技科大）

両末端に水酸基を有する反応性芳香族ポリイミドをマクロ重合開始剤として、 $\epsilon$ -カプロラクトンまたは L-ラクチドを開環重合した結果、芳香族ポリイミドと脂肪族ポリエステルとの ABA 型トリブロック共重合体の簡便な合成に成功した。

### 1. 諸言

脂肪族ポリエステルは、生分解性を有する生体適合性材料として広く知られている。しかしながら、その欠点として機械的強度や耐熱性が低いことが挙げられる。一方、芳香族ポリイミドは、高分子材料中で最高レベルの耐熱性、機械的強度、耐薬品性を持つスーパーエンジニアリングプラスチックである。本研究では、脂肪族ポリエステルの欠点を補うために、芳香族ポリイミド骨格の導入を目的とした。Ding ら<sup>1)</sup>は、芳香族ポリイミドとナイロン6の ABA 型トリブロック共重合体の合成に成功している。これは、カプロラクタムで両末端キャッピングした芳香族ポリイミドを用いたブロック共重合である。得られたトリブロック共重合体は、ナイロン6のホモポリマーに比べて、化学的耐性、熱耐性、機械的強度、熔融成型性で物性の向上が見られたとしている。しかしながら、合成ステップが多いことが難点であり、工業的には簡便な合成方法が求められる。そこで本研究では、両末端に水酸基を有するポリイミドをマクロ重合開始剤として使い、 $\epsilon$ -カプロラクトンまたは L-ラクチドの開環重合による、脂肪族ポリエステルと芳香族ポリイミドの ABA 型トリブロック共重合体の簡便な合成を試みた。

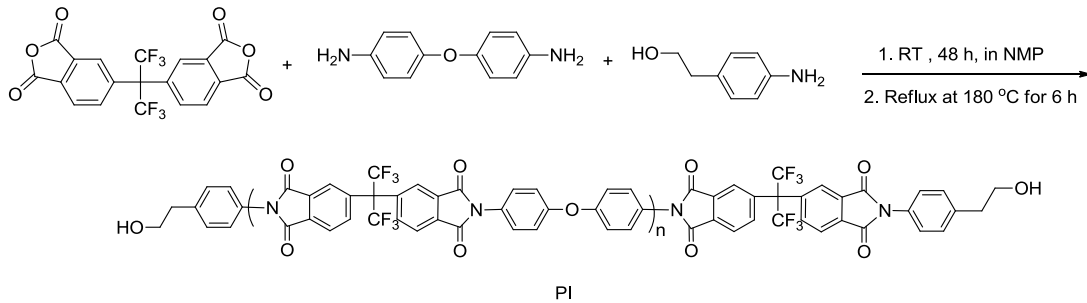
### 2. 実験

4,4'-ジアミノジフェニルエーテル (0.566 g, 2.82 mmol) と 4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物 (1.50 g, 3.38 mmol) を *N*-メチル-2-ピロリドン (NMP) 15mL 中、室温で 24 h 攪拌を行った。得られた反応溶液に 4-アミノフェニチルアルコール (0.155 g, 1.13 mmol) を加え、室温でさらに 24 h 攪拌させた。つづいて、反応溶液を 180 °C、6 h 加熱還流することにより両末端に水酸基を有する芳香族ポリイミド (PI) を得た (収率 = 1.58 g, 71 %) (Scheme 1)。

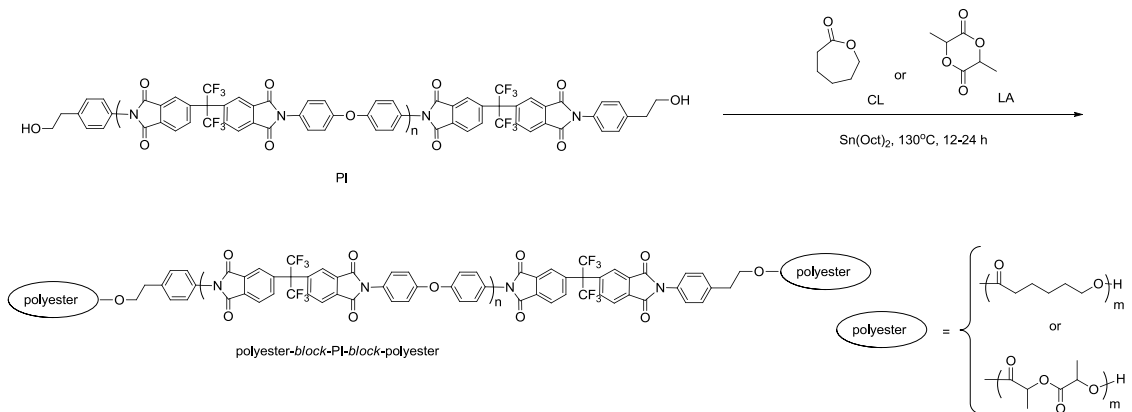
以下に、ABA 型トリブロック共重合方法を示す。PI (0.352 g, 0.0614 mmol) をマクロ重合開始剤として、オクチル酸スズ (6 mg, 0.0148 mmol) 存在下、 $\epsilon$ -カプロラクトン (CL) (0.699 g, 6.12 mmol) または L-ラクチド (LA) (0.882 g, 6.12 mmol) を 130 °C、12~24 h 開環重合した (Scheme 2)。メタノール不溶分として、精製ト

リブロック共重合体を得た。

### Scheme 1 Synthesis of reactive PI



### Scheme 2 Ring-opening polymerization of CL and LA initiated with PI



### 3. 結果と考察

反応性芳香族ポリイミド PI の合成は、宮田ら<sup>2)</sup>の報告を参考に行った。メタノール不溶分として得た結果、収率は 71 % だった。PI の <sup>1</sup>H NMR スペクトルにおいて、芳香環プロトンに由来するピークに加え、4.7 ppm 付近の両末端水酸基プロトンに由来するピーク、3.6 および 2.8 ppm 付近の末端メチレンプロトンに由来するピークをそれぞれ確認した。よって、PI の合成に成功しているといえる。

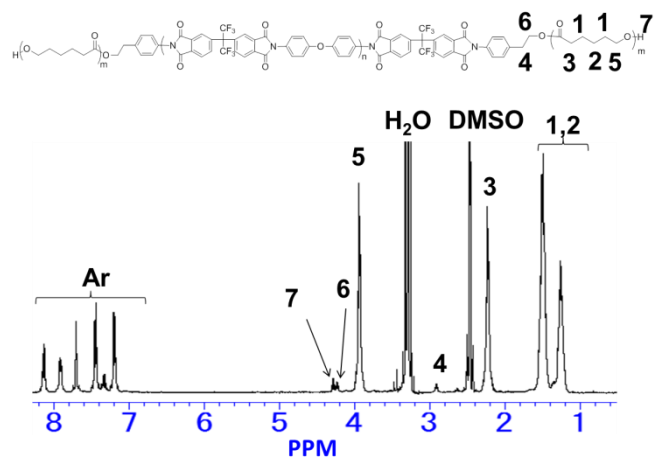


Fig. 1 <sup>1</sup>H NMR spectrum of poly(CL)-*b*-PI-*b*-poly(CL)

続いて、PI を用いた CL の開環重合を行った。61 % の収率で精製ポリマーが得られ

た。Fig. 1 に示す  $^1\text{H}$  NMR スペクトル解析の結果、4.7 ppm 付近の PI の両末端水酸基に由来するプロトンピークが消失し、4.3、3.9、2.2 および、1.5~1.2 ppm 付近に poly(CL) のプロトンに由来するピークを新たに確認したことから、PI の水酸基両末端より CL の開環重合が進行していると考えられた。GPC 解析の結果、数平均分子量 ( $M_n$ ) = 3200 の PI のピークから  $M_n=10000$  の単峰性のピークへシフトしていることがわかった (Fig. 2)。

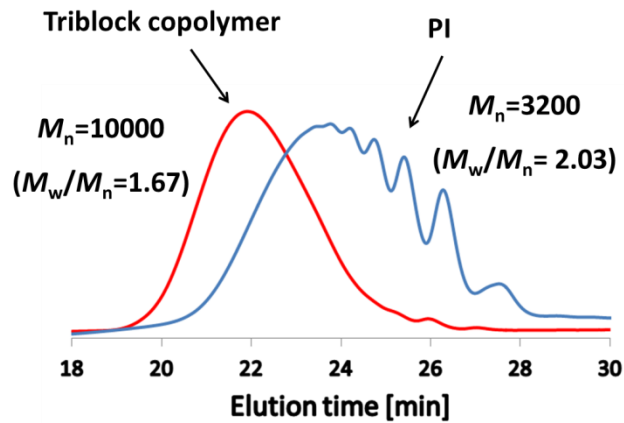


Fig. 2 GPC profile of poly(CL)-*b*-PI-*b*-poly(CL)

一方、モノマーを LA として開環重合を行ったところ、収率 51 % で精製ポリマーを得た。Fig. 3 に示す  $^1\text{H}$  NMR スペクトル解析の結果、PI の両末端水酸基プロトンに由来するピークが消失し、poly(LA) のプロトンに由来するピークが新たに観察された。また、GPC 解析の結果、 $M_n=7700$  の単峰性のピークを確認した。

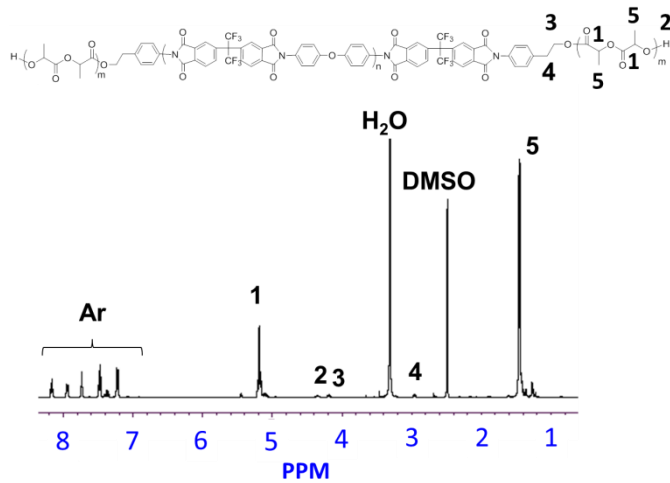


Fig. 3  $^1\text{H}$  NMR spectrum of poly(LA)-*b*-PI-*b*-poly(LA)

以上のことから、CL および LA の両系において、ブロック共重合体の合成に成功したといえる。

#### 4. 結論

両末端水酸基を有する反応性芳香族ポリイミド PI をマクロ重合開始剤として CL または LA を開環重合した結果、ABA 型トリブロック共重合体の合成にそれぞれ成功した。今後の展開として、脂肪族ポリエステルホモポリマーと比較し、機械的強度や耐熱性、化学的耐性などを検討する。

#### 5. 参考文献

- 1) H. Ding and F.W. Harris, *Pure Appl. Chem.*, **1995**, 67, 1997-2004.
- 2) S. Miyata and K. Nagai, *Chem. Lett.*, **2007**, 36, 1114-1115.