

屈曲型トルキシシン酸ジアミンを用いた溶解性ポリイミドの合成

北陸先端大先端¹ グリーンサイエンス・マテリアル株式会社²

○高田健司^{1,2}・岩崎琢磨¹・野田拓海¹・森田裕貴¹・Amit Kumar¹・金子達雄^{1*}

【要旨】

芳香族ポリイミドに溶解性を付与させるために、屈曲型のジアミンを新たに設計・合成した。得られたジアミンは、前駆体である桂皮酸誘導体のデルタ型結晶構造に由来し、101度に屈曲した構造を有していた。これを、各種テトラカルボン酸二無水物と反応させ、化学イミド化させることで屈曲構造を有したポリイミドを得ることができた。得られたポリイミドは、*N,N*-ジメチルホルムアミドや、ジメチルスルホキシドなどの有機溶媒に可溶であり、フィルム成型後も溶解させて再度キャストできるものであった。

【緒言】

高性能バイオベースポリマーの開発は持続可能な低炭素社会の確立に不可欠である。こうした背景から、光付加環化反応が可能である4-アミノ桂皮酸を微生物によって生産し、これを光二量化によりジアミンとして、バイオベースポリイミドが合成された。このポリイミドは無色透明かつバイオベースポリマーの中でも最高レベルの耐熱性を示した¹⁾。しかし、これらのポリイミドは有機溶媒に不溶かつ熱的に安定なため、成形加工が困難といった問題があった。ポリイミドの成型加工性を向上させるためには、主鎖に屈曲構造を導入することで有機溶媒可溶性や熱可塑性といった特性を付与する方法がとられる²⁾。そこで本研究のバイオベースポリイミドでも同様に、屈曲構造の導入による加工性の向上ができると考え、桂皮酸誘導体の光二量化の異性体の一つである δ 型ジアミンに注目した。本研究の目的は桂皮酸誘導体から δ 型ジアミンを合成し、これを用いた屈曲型ポリイミドの合成と物性の評価を行うことで、分子構造の屈曲性が物性に与える影響を明らかにすることである (Figure 1)。

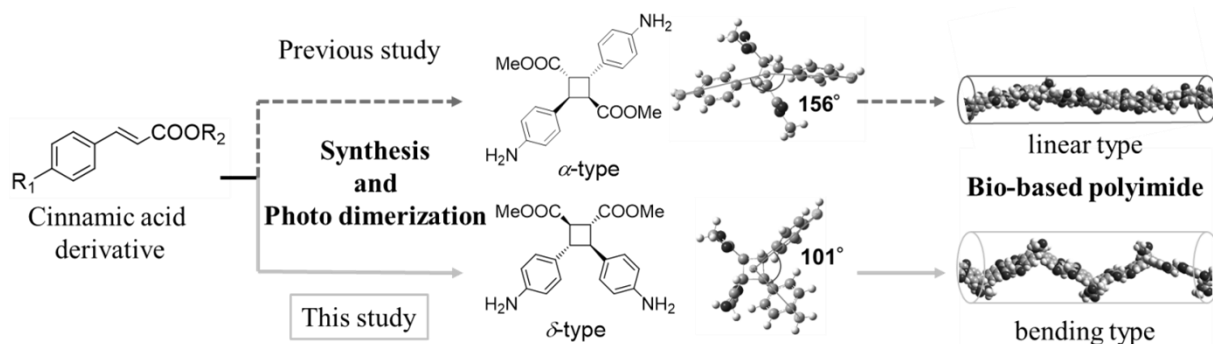


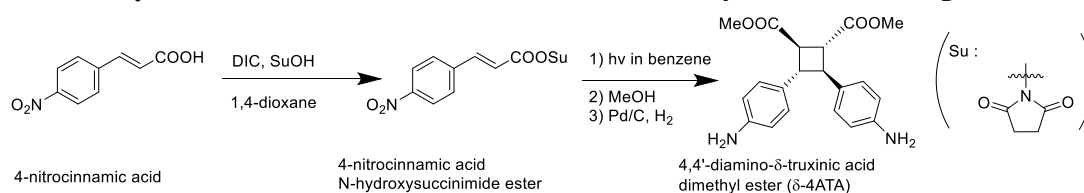
Figure1. Synthesis of well-processable polyimide using δ -type aromatic bio-based diamine.

【実験】

1. 屈曲型トルキシシン酸ジアミンの合成

4-ニトロ桂皮酸 (5.00 g, 25.9 mmol) の 1,4-ジオキサン溶液 (25 ml) に *N*-ヒドロキシスクシンイミド (4.48 g, 38.9 mmol) を加え、*N,N*-ジイソプロピルカルボジイミド (6.01 ml, 38.8 mmol)により縮合反応を行った(6.33 g, 収率 84.3%)。続いて、4-ニトロ桂皮酸 *N*-ヒドロキシスクシンイミドエステル (1.00 g, 3.43 mmol) をベンゼン (45 ml) 中に分散させ、高圧水銀灯を用いて 170 時間紫外線照射し 4,4'-ジニトロ- δ -トルキシシン酸 ビス(*N*-ヒドロキシスクシンイミドエステル) を得た (0.74 g, 収率 73.7%)。4,4'-ジニトロ- δ -トルキシシン酸ビス(*N*-ヒドロキシスクシンイミドエステル) (3.00 g, 5.17 mmol) のメタノール溶液 (50 ml) を 12 時間還流させた後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製することで 4,4'-ジニトロ- δ -トルキシシン酸ジメチルエステルを得た(1.28 g, 58%)。4,4'-ジニトロ- δ -トルキシシン酸ジメチルエステル (2.36 g, 5.70 mmol) の酢酸エチル溶液 (60 ml)にパラジウムカーボン (0.59 g) を加え、水素雰囲気下、室温で攪拌した後、パラジウムカーボンをろ過により除去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製することで屈曲型ジアミンである 4,4'-ジアミノ- δ -トルキシシン酸ジメチルエステル (δ -4ATA) を得た(1.63 g, 収率 80.8%) (Scheme 1)。

Scheme 1. Synthesis of 4,4'-diamino- δ -truxinic acid dimethyl ester as bending diamine



2. 屈曲型ポリイミドの合成

アルゴン雰囲気下で、 δ -4ATA (0.20 g, 0.56 mmol)のジメチルアセトアミド(DMAc, 0.3 ml) 溶液に等モル量のテトラカルボン酸二無水物として 1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物(CBDA)、ピロメリット酸二無水物(PMDA)、4,4'-オキシジフタル酸無水物(ODPA)、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(PTDA)、4,4'-ビフタル酸無水物(BPDA)、3,3',4,4'-ジフェニルスルホン酸テトラカルボン酸二無水物(DSDA)、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物(CPDA)、1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物(CHDA)を、それぞれ添加し 60°Cで攪拌した。反応溶液の粘度上昇を確認した後、再度 DMAc を加えて希釈し、無水酢酸(0.3 ml)及びトリエチルアミン (0.2 ml)を添加し、40°Cで 1 時間、100°Cで 10 分段階的に加熱した。その後、反応溶液をメタノールに再沈殿することで各種ポリイミド(それぞれ、 δ PI-CBDA, δ PI-PMDA, δ PI-ODPA, δ PI-BTDA, δ PI-BPDA, δ PI-DSDA, δ PI-CPDA, δ PI-CHDA)を得た(Scheme 2)。

【結果・考察】

光二量化により得られた生成物はラセミ体であったが、ポリマーの構造の規則性を乱して溶解性を向上させる目的でラセミ体のままジアミンに変換した。さらに得られたジアミンとテトラカルボン酸無水物の化学イミド化により4種類のフレキシブルなポリイミドフィルムを作製することに成功した (Figure 2)。

溶解性試験の結果、得られたポリイミドは *N,N*-ジメチルホルムアミドや、ジメチルスルホキシドなどの有機溶媒に溶解する性質を示し、フィルム化後も再度溶解させて成型し直すことが可能であった (Table 1)。

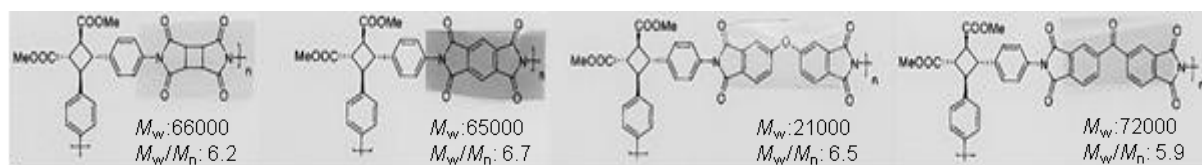
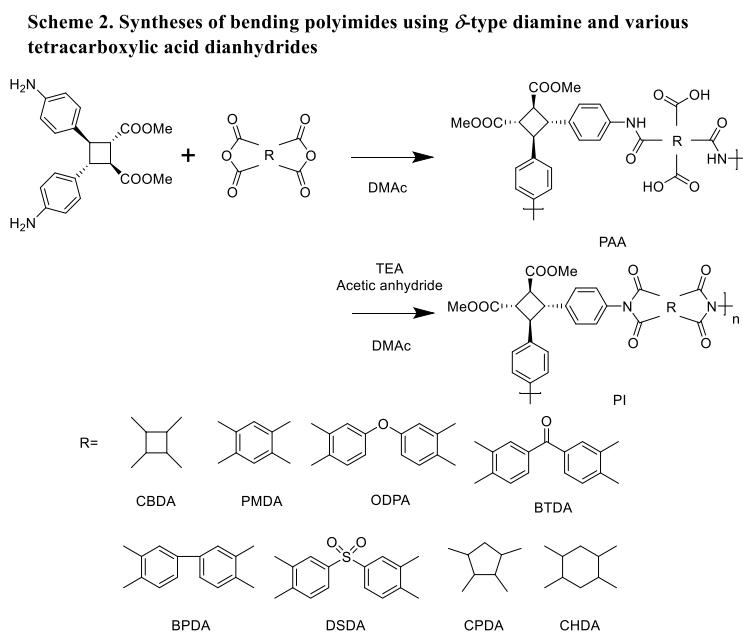


Figure 2. Obtained polyimide films and their molecular structures.

また、各種溶媒に対する溶解性を示したため NMR 測定によりポリイミドの構造を解析することが可能であり、そのイミド化率は 98% 以上であることが判明した (Figure 3)。また得られたポリイミドの分子量はいずれも 10,000 以上を示し、フィルム化できたものに関しては高分子量体のポリイミドが得られていることが

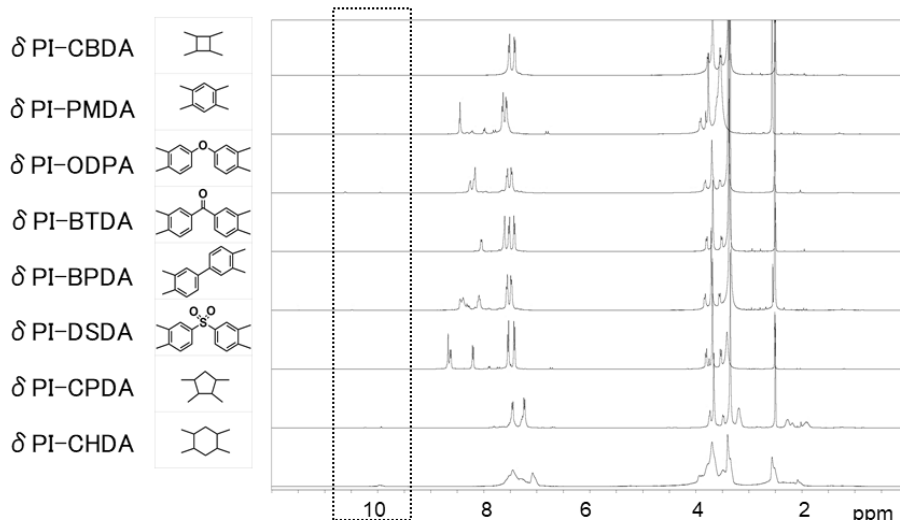


Figure 3. ^1H NMR spectra of the organic soluble polyimides (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$).

確認された。熱重量分析により δ 型ポリイミドの 10% 重量減少温度を評価したところ、398~415°C であった。また、ガラス転移温度も 230°C 以上を示し、過去に合成された直鎖状のバイオベースポリイミド¹⁾とほぼ同等の耐熱性であった。

Table 1. Solubility of the obtained polyimides, commercially available polyimide (Kapton), and linear type bio-based polyimide (α -type PI)

	Water	MeOH	THF	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	DMF	DMSO	DMAc	NMP	TFA	conc. H ₂ SO ₄
Kapton	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+
α -type PI	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+
δ PI-CBDA	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
δ PI-PMDA	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
δ PI-BPDA	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
δ PI-ODPA	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
δ PI-CPDA	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
δ PI-CHDA	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
δ PI-BPDA	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
δ PI-DSDA	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+

+: soluble; -: insoluble

【結論】

屈曲型ジアミンを用いることにより高分子主鎖に屈曲構造が導入され溶解性（成型加工性）に優れたポリイミドの合成を達成した。本研究で用いた δ -4ATA の原料である 4-ニトロ桂皮酸は、遺伝子組み換え微生物によりグルコースから生産することが可能であり、低炭素社会に貢献できるポリイミドとしての利用が期待できる。

【参考文献】

- 1) Suvannasara, P.; Tateyama, S.; Miyasato, A.; Matsumura, K.; Shimoda, T.; Ito, T.; Yamagata, Y.; Fujita, T.; Takaya, N.; Kaneko, T. *Macromolecules* **2014**, *47*,1586-1593.
- 2) Ding, M. *Prog. Polym. Sci.*, **2007**, *32*,623-668.

謝辞：本研究は、JST-ALCA(JPMJAL1010)および、スマートバイオ SIP2 (NARO) の成果に基づくものです。