

側鎖にクラウンエーテルを有した

バイオベースポリイミドフィルムの作製

北陸先端大院先端科学技術 ○森田裕貴・高田健司・金子達雄

【要旨】

微生物変換により生産された 4-アミノ桂皮酸の光二量体である 4,4'-ジアミノ- α -トルキシル酸 (α -4ATA) を用いたバイオベースポリイミドは非常に高い熱力学物性を示したが、側鎖のカルボキシル基への化学修飾による機能化が困難であった。本研究では、バイオベースポリイミドの側鎖化学修飾法の確立と修飾による機能化を目的とし、一例として金属イオン等のカチオン種の包接が可能なクラウンエーテルを側鎖に導入したポリイミドの合成および物性評価を行った。

【緒言】

自然界に広く存在する桂皮酸誘導体は古くから研究されており、分子構造中に含まれる二重結合は [2+2]環化付加反応により二量化することができる。当研究室では、遺伝子組み換え大腸菌により生産された 4-アミノ桂皮酸に着目し、化学および光変換することにより得られる α -4ATA と CBDA (1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物) によりバイオベースポリイミドの合成に成功した^[1]。このバイオベースポリイミドは側鎖の官能基としてカルボキシル基を有し、化学修飾により目的に応じた官能基に変換することでバイオベースポリイミドの機能化が期待できる。バイオベースポリイミドの機能化において無機化合物をブレンドする有機-無機ハイブリッド化が検討されてきた。応用例としては、ポリイミドにシリカハイブリッドすることで、ポリイミドに対して電気特性の付与および力学物性の向上が可能となった^[2]。また、側鎖のカルボキシル基を利用して各種金属を置換した水溶性ポリイミドについても報告されている^[3]。このように、バイオベースポリイミドの側鎖を利用した有機-無機ハイブリッドによる機能化が行われている一方で、ホスト官能基や溶解性向上置換基等の有機分子を化学修飾した例はこれまでに報告されていない。

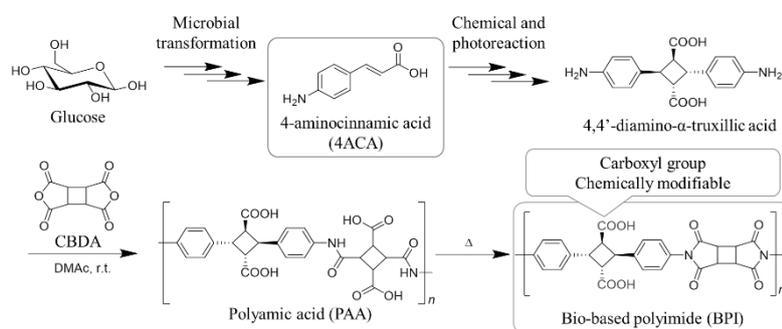


Figure 1. Previously synthesized bio-based polyimide.

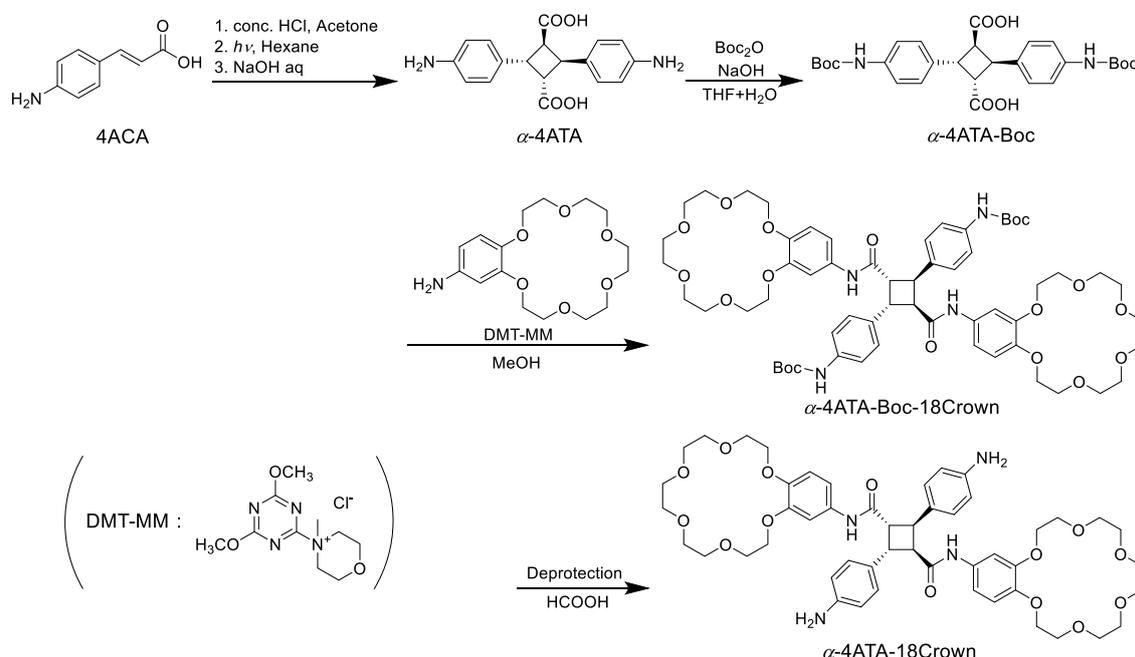
本研究では、一例としてホスト官能基の一種でカチオン包接機能を有するクラウンエーテルを側鎖に修飾したバイオベースポリイミドの合成および物性評価を行った。

【実験】

1. クラウンエーテル修飾型ジアミンモノマーの合成

クラウンエーテル修飾型ジアミンモノマーの合成経路を Scheme 1 に示す。4-アミノ桂皮酸を出発原料として、アミノ基を塩酸塩化し分子内のパッキング制御した後、ヘキサン中で固相光二量化反応を行い α 型の二量体を選択的に合成し、1M 水酸化ナトリウム水溶液により中和することで α -4ATA を合成した。その後、 α -4ATA のアミノ基を *tert*-ブトキシカルボニル基 (Boc 基) で保護し、DMT-MM を縮合剤としてカルボキシル基に 4'-アミノベンゾ-18-クラウン 6-エーテルを縮合した。最後に、Boc 基をギ酸により脱保護することにより、クラウンエーテル修飾型ジアミンモノマー (α -4ATA-18Crown) の合成に成功した。

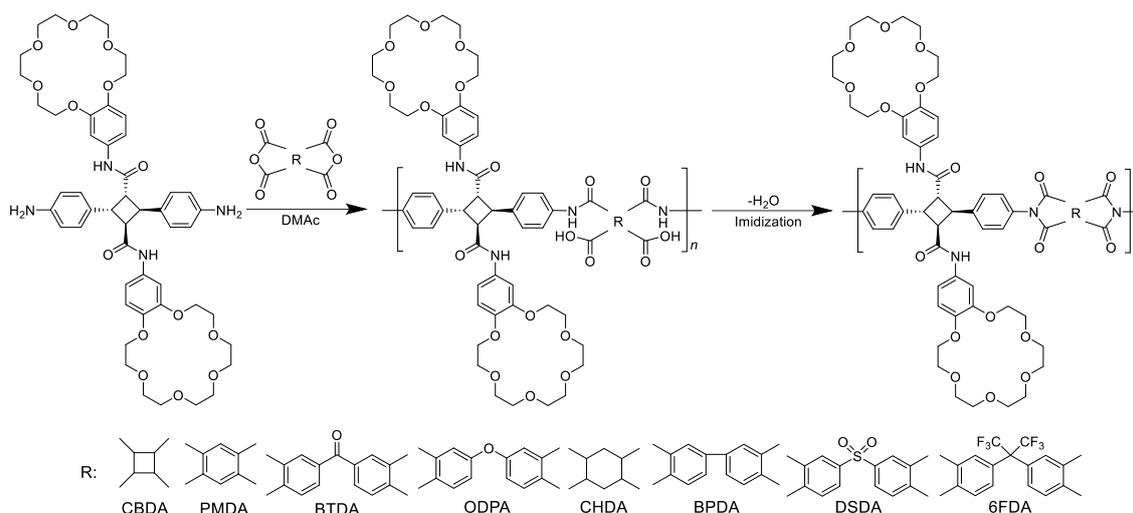
Scheme 1. Synthesis of α -type crown ether-modified cinnamate photodimer



2. クラウンエーテル修飾型ポリイミドの合成

クラウンエーテル導入型ポリイミドの合成経路を Scheme 2 に示す。アルゴン雰囲気下にて、等モル量のクラウンエーテル修飾型ジアミンモノマーと種々のテトラカルボン酸二無水物を *N,N*-ジメチルアセトアミド (DMAc) に溶解させ、室温で 48 時間攪拌した。反応後、DMAc を加え粘性を下げた後、メタノール中に滴下することで再沈殿した。析出したポリアミド酸を吸引ろ過により回収し、真空乾燥することでフィブリル状のポリアミド酸が得られた。その後、ポリアミド酸を DMAc に溶解し、シリコンウェーハ上にキャストした後、80°C で溶媒を除去し、真空オーブン中減圧下 100°C、150°C、200°C の各温度 1 時間加熱し、ポリイミドフィルムを作成した。

Scheme 2. Synthesis of α -type crown ether-modified polyimides



【結果と考察】

Figure 1 のようにクラウンエーテル修飾型ポリイミドは溶液キャスト法によりフィルム化が可能であった。側鎖に環状分子であるクラウンエーテルを修飾することでフィルムへの成形が困難になることが推測されたが、クラウンエーテルによる分子間相互作用により分子鎖が絡まることでフィルムの成形に成功したと考えられる。

得られた各種クラウンエーテル修飾型ポリイミドについて熱物性評価を行った (Table 1)。各種クラウンエーテル修飾型ポリイミドは、5%、10% 熱分解温度において 350°C以上の高い耐熱性を示した。これらの性質から、当該ポリイミドは過去に報告されている CBDA のメチルエステル型およびカルボン酸型と比較して、耐熱性が低下する傾向は確認されず、側鎖へのクラウンエーテル修飾による影響を大きく受けずに十分に耐熱性を維持していることが判明した。また、複数のポリイミドにおいてガラス転移温度が確認できた。これは、メチルエステルやカルボン酸型ポリイミドと比較して、柔軟かつかさ高い官能基であるク

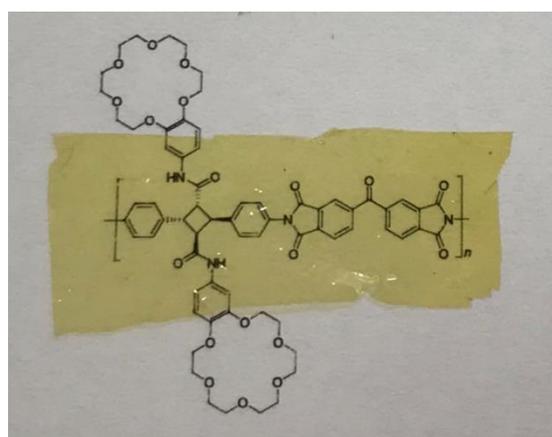


Figure 1. Film of α -18Crown-BTDA PI.

Table 1. Thermal properties of the synthesized crown ether modified polyimides

sample	α -type		
	T_{d5} (°C)	T_{d10} (°C)	T_g (°C)
CBDA	358	381	ND
PMDA	373	389	207
BTDA	384	397	190
ODPA	387	399	180
CHDA	360	377	199
BPDA	392	404	196
DSDA	376	389	198
6FDA	390	401	ND
CBDA-COOMe ^[1]	365	394	ND
CBDA-COOH ^[3]	383	406	—

ND : Not Detected, — : No Data

ラウンエーテルの高い運動性から、側鎖のゆらぎにより自由体積分率が増加しやすくなったためであると考えられる。また、ガラス転移温度は 170~210°Cの範囲内にあることから、熱による成形加工が可能であることが示唆された。

さらに、各種クラウンエーテル修飾型ポリイミドについて溶解性試験を行った (Table 2)。全てのポリマーがトリフルオロ酢酸 (TFA) および濃硫酸に溶解性を示した。また一部のポリイミドが DMSO、DMF、DMAc に対して溶解性を示した。これは、ポリイミドの側鎖への環状分子であるクラウンエーテルの修飾により、クラウンエーテル部位と溶媒との相互作用によって溶解性を示したものと考えられる。

Table 2. Solubility of the synthesized crown ether-modified polyimides

Solvent	CBDA	PMDA	BTDA	ODPA	CHDA	BPDA	DSDA	6FDA
H ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-
MeOH	-	-	-	-	-	-	-	-
THF	-	-	-	-	-	-	-	-
Acetone	-	-	-	-	-	-	-	-
Ethyl acetate	-	-	-	-	-	-	-	-
Hexane	-	-	-	-	-	-	-	-
Toluene	-	-	-	-	-	-	-	-
Dichloromethane	-	-	-	-	-	-	-	-
Chloroform	-	-	-	-	-	-	-	-
DMSO	+	+	-	+	+	+	+	-
DMF	+	-	-	+	+	+	+	-
DMAc	+	-	-	+	+	+	+	-
TFA	+	+	+	+	+	+	+	+
conc. H ₂ SO ₄	+	+	+	+	+	+	+	+

【結論】

本研究により、桂皮酸光二量体への化学修飾によりクラウンエーテル修飾型ジアミンモノマーの合成およびクラウンエーテル修飾型ポリイミドフィルム of 作製に成功した。得られた各種ポリイミドは 340°C以上の高い耐熱性と有機溶媒可溶性を示した。また、得られたポリイミドにはガラス転移温度が確認できたことから、熱による成型加工が可能であることが示唆された。

【参考文献】

- [1] P. Suvannasara, S. Tateyama, A. Miyasato, K. Matsumura, T. Shimoda, T. Ito, Y. Yamagata, T. Fujita, N. Takaya, T. Kaneko, *Macromolecules* **2014**, *47*, 1586-1593.
- [2] S. Dwivedi, S. Sakamoto, S. Kato, T. Mitsumata, T. Kaneko, *RSC Adv.* **2018**, *8*, 14009-14016.
- [3] S. Dwivedi, A. Nag, S. Sakamoto, Y. Funahashi, T. Harimoto, K. Takada, T. Kaneko, *RSC Adv.*, **2020**, *10*, 38069-38074