

## 論文の内容の要旨

論文題目    **Synthesis of Amphiphilic Poly(amide acid)s and Polyimides and  
Construction of Molecular Assemblies Thereof**  
(両親媒性ポリアミド酸ならびにポリイミドの合成と分子集合体の構築)

氏 名    濱田   崇

### 1. 緒言

縮合系高分子は一般に二つの異なる二官能性モノマーから合成されるが、二官能性モノマーの一つが非対称な構造をもつ場合、頭-頭型、頭-尾型の二通りの部分構造が生起し、これに起因した高分子一次構造に関する異性体が生じることになる。完全頭-頭型や完全頭-尾型の定序性高分子は、規則構造に起因する特徴的な物性の発現が期待され、興味を持たれる。これに関して、著者らのグループではこれまでに、非対称な脂環式スピロ二酸無水物 *rel*-[1*R*, 5*S*, 6*R*]-3-オキサビシクロ[3.2.1]オクタン-2,4-ジオン-6-スピロ-3'-(テトラヒドロフラン-2,5'-ジオン) (**DAn**)の六員環酸無水物部位の反応性が五員環酸無水物よりも著しく高く、その性質を利用することで、頭-頭型とランダム型のポリイミドを容易に作り分けられることを示している。しかしながら、これら主鎖配列の違いによるポリイミドの物性の差異は観察されていない。

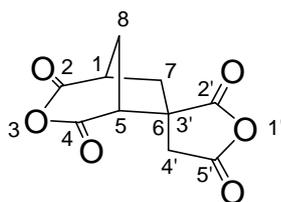


Figure 1. Structure of **DAn**.

非対称な二官能性モノマーと二種類の対称なモノマーから縮合系の共重合体を合成と、交互共重合体やランダム共重合体などが生成しうる。それら一次構造上の異性体間の構造-物性相関には興味を持たれるが、そのつくり分けは容易ではないため報告例は限られる。

一方、高分子鎖上に親水基と疎水基を有する両親媒性高分子は、水中でミセルやベシクルなどの分子集合体を形成することが知られている。両親媒性高分子のほとんどは、親水基と疎水基がブロックで連なるジないしトリブロック共重合体あるいはランダム共重合

体であり、交互共重合体の例はほとんどない。

上記の背景のもと、本研究では、**DAn** の特異な反応性を利用して二種類の芳香族ジアミンとの反応から交互ならびにランダム共重合ポリイミドを作り分ける方法を確立するとともに、それに立脚して新たな構造-物性相関に関する知見を得ることを目指し、両親媒性コポリイミドならびにコポリアミド酸の一次構造と分子集合体形成挙動との関連性を明らかにすることを目的とした。

## 2. 交互共重合及びランダム共重合ポリイミドの one pot 合成

まず、**DAn** の反応の位置選択性の定量的評価を行った。0°C で **DAn** に 0.5 当量の *p*-アニジンを加え、生成物を <sup>1</sup>H NMR で観察したところメトキシ基のシグナルが三種類確認され、その積分比から **DAn** の 2 位のカルボニル炭素に対して 95% という高い選択性で反応が進行したことが分かった。

**DAn** の特異な反応性をもとに、*p*-フェニレンジアミン (**PPD**) と 4,4'-オキシジアニリン (**ODA**) を用いて交互共重合ポリイミドの合成を試みた。すなわち 1) 0°C で 0.5 当量の **PPD** を **DAn** に徐々に加え、その後 0.5 当量の **ODA** を加える、2) 同様な方法だが **PPD** と **ODA** を添加順を逆にする、3) 0°C で **PPD** と **ODA** との混合物を **DAn** に徐々に加える、4) 室温でジアミンの混合物に **DAn** を一度に加える、の 4 通りの方法により、コポリアミド酸を合成し、それらを化学イミド化することでそれぞれ Figure 2 の **PI1**, **PI2**, **PI3**, **PI4** の構造をもつコポリイミドを作り分けた。各コポリイミド間で溶解性に差異はなかったが、ランダムコポリイミドである **PI3** と **PI4** のガラス転移温度が交互共重合体の **PI1** と **PI2** よりも有意に高いことが分かった。

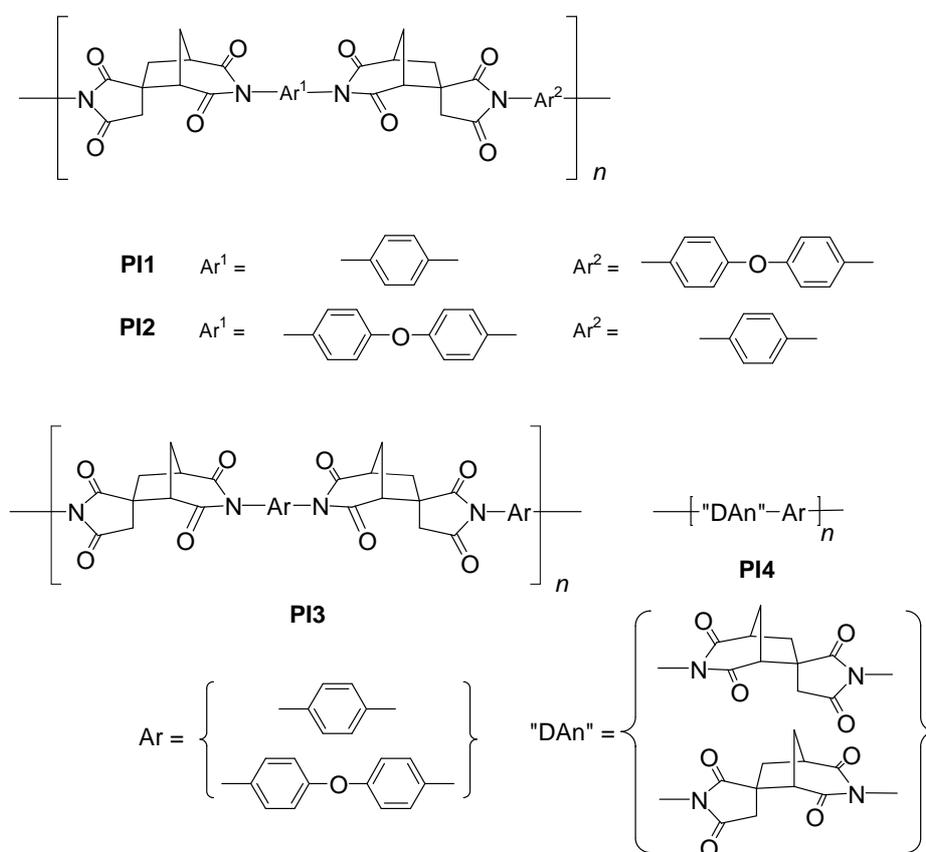


Figure 2. Structure of coPIs.

### 3. 両親媒性交互共重合ポリイミドの分子集合体の構築

交互共重合性をもった両親媒性ポリマーに特徴的な物性の発現を期待して、親水基と疎水基をもつ交互共重合ポリイミドを合成し、その会合挙動を観察した。親水性ジアミンとしてテトラエチレングリコールビス(4-アミノフェニル)エーテルを、疎水性ジアミンとして1,9-ビス(4-アミノフェノキシ)ノナンをそれぞれ用い、**DAn**の反応性を利用して両親媒性交互共重合ポリイミド(**coPI1**と**coPI2**)ならびにランダムコポリイミド(**coPI3**)を合成した(Figure 3)。得られたコポリイミドの重量平均分子量は、 $2.5 \times 10^4$ から $3.0 \times 10^4$ であった。

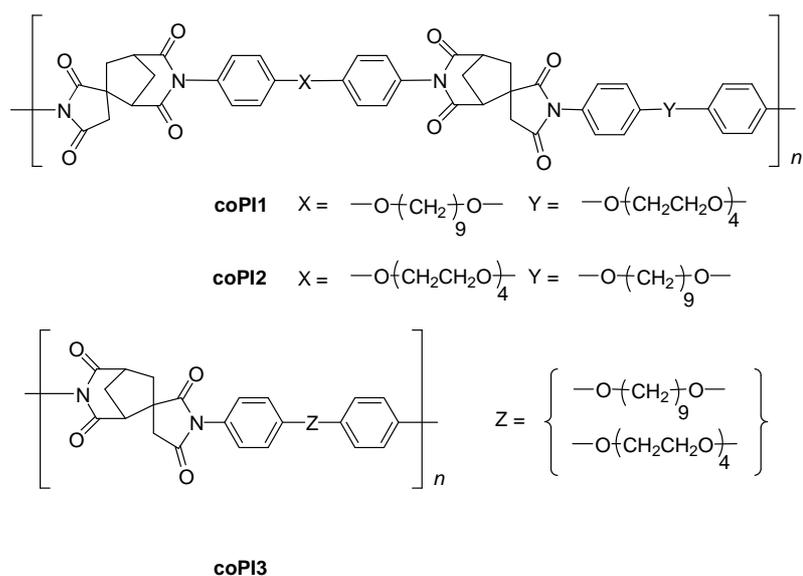


Figure 3. Structure of amphiphilic coPIs.

1 mg の **coPI1** を *N,N*-ジメチルホルムアミド 1 mL に溶解させ、この溶液に 4 mL の水を加えたのち、水に対して透析を行った。これを乾燥させたものを透過型電子顕微鏡(TEM)で観察し、球状構造体の存在を確認した。**coPI1** 水溶液の動的光散乱(DLS)測定を行ったところ、平均粒径 92 nm の粒子の存在が確認され、そのサイズは TEM 観察の結果とよい一致を示した。同様の手法により、全てのコポリイミドが水中で会合体を形成していることがわかった。**coPI2** の集合体のサイズは 86 nm であり、交互共重合体間では明らかな物性の違いは見られなかった。一方、**coPI3** は平均粒径 35 nm のより小さな集合体を形成し、さらに僅かではあるが、81 nm の集合体も存在していた。**coPI3** は透析の過程で疎水基同士の分子内会合が起り易いが、疎水基同士の距離がある **coPI1** と **coPI2** では分子内会合が起りにくいことが集合体サイズの差異に反映したと考えられる。

また、調製した分子集合体溶液をガラス基板にキャストして乾燥し、これを 150°C で加熱した後、走査型電子顕微鏡観察を行ったところ、球状構造を保持していることを確認した。このことは本コポリイミドの多孔性薄膜への応用の可能性を示している。

#### 4. 両親媒性ポリアミド酸の分子集合体の構築

ポリイミドの合成前駆体であるポリアミド酸は、親水性のカルボン酸を繰り返し単位あたり 2 つ有し、他の部分は疎水的であるため、両親媒構造と見なせる。しかしながら、これまでにポリアミド酸が分子集合体を形成したという報告はない。そこで、両親媒性ポリアミド酸の集合体形成能、さらには主鎖の配列の効果が分子の会合挙動に与える影響を明らかにすることを目指した。

##### 4.1 両親媒性ホモポリアミド酸の分子集合体の形成

疎水部位としてノニル基を有する両親媒性ポリアミド酸を設計した (Figure 4).

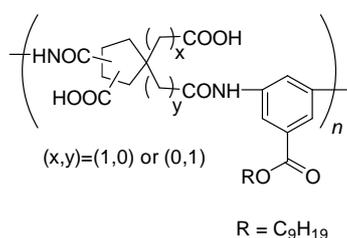


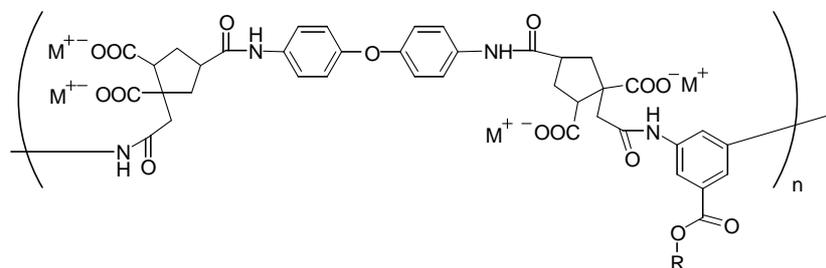
Figure 4. Structure of amphiphilic poly(amide acid).

このポリアミド酸を 10 mM トリエチルアミン水溶液中に溶かして DLS 測定したところ、平均粒径 172 nm の球状構造体の存在が確認された。また、側鎖のアルキル鎖長と分子集合体のサイズには相関があり、鎖長の増加により集合体のサイズが著しく減少することを見出した。

#### 4.2 両親媒性交互及びランダム共重合ポリアミド酸の疎水基の配列の効果

モノマー配列が分子集合挙動に与える影響を明らかにするために、**ODA** と側鎖にアルキル基を有するジアミンから両親媒性コポリアミド酸を合成した。分子集合体のサイズと集合体を形成開始濃度(CAC)は側鎖のアルキル鎖長に依存し、鎖長の増加による CAC の低下が確認された(Table 1)。一方で、アルキル鎖長によらず、交互共重合ポリアミド酸が形成する分子集合体のサイズはランダム型のものとは比べて小さいことがわかった。

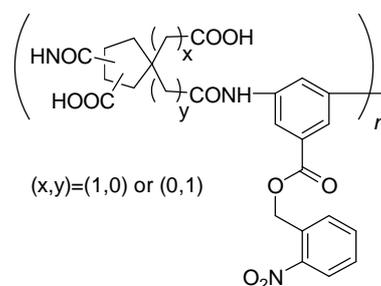
**Table 1.** Diameter of assemblies and CMC for polymer



compound	R	M	CMC (mg/mL)	Diameter (nm)
<b>alt-coPAAC3</b>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	TEA	0.25	248
<b>ran-coPAAC3</b>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	TEA	0.1	293
<b>alt-coPAAC9</b>	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	TEA	0.025	107
<b>ran-coPAAC9</b>	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	TEA	0.025	228
<b>alt-coPAAC16</b>	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	TEA	0.01	81
<b>ran-coPAAC16</b>	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	TEA	0.01	185

#### 4.3 光応答性分子集合体の構築

外部刺激による分子集合体の構造変化は、内包物の放出制御につながるため興味を持たれる。そこで、光分解性のニトロベンジル基を側鎖に有するホモポリアミド酸 **P(DAn-NDB)** (重量平均分子量  $1.1 \times 10^4$ ) を合成し、光応答性の分子集合体構築を試みた。**P(DAn-NDB)** は、水中で自発的に分子集合体を形成し、DLS 測定から 81 nm の集合体を形成していることが確認できた。疎水性色素の取り込みを行ったのち光照射を行うと、側鎖の光分解に伴い色素が放出された。また、分子集合体は、平均粒径 41 nm の過渡的状態を経て、崩壊することが DLS から確認できた。以上から、両親媒性ポリアミド酸の分子集合体を用いて光によるゲスト分子の放出制御が可能であることを実証した。



**Figure 5.** Structure of **P(DAn-NDB)**.

## 5. 総括

本論文では、多段階合成を必要とせずに one pot で容易に交互共重合体が得られる系を見出し、これを利用して種々の両親媒性の交互共重合体を合成し、これまでに報告のなかった交互共重合体に特徴的な物性を明らかにすることができた。本研究により、高分子の一次構造の精密制御の重要性が改めて明らかとなった。