

水中における両親媒性交互共重合脂環式ポリイミドの 自発的な棒状集合体形成

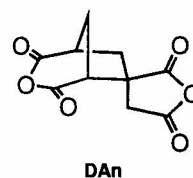
東大生研 工藤一秋・小林俊介・濱田崇・坂本清志

要旨

脂環式スピロ二酸無水物 **DAn** の位置特異的反応性を利用して、側鎖型両親媒性交互共重合ポリイミドを合成した。これらの両親媒性ポリイミドは、 $\text{pH}=7.0$ の緩衝液中、 100 nm 以上のサイズをもつ分子集合体を自発的に形成した。また、分子の集合形態は側鎖アルキル鎖長に依存してミセルやベシクルとなることを見出された。さらに、側鎖にかさ高い置換基を導入したものでは、棒状の分子集合体を得られた。対応するランダム共重合体では直径 10 nm 程度のミセルを与えるのみであったことから、上記分子集合体の形成は交互共重合体に固有の現象であることが分かった。

1. 緒言

我々はこれまでに、脂環式スピロ二酸無水物 **DAn** が芳香族ジアミンに対して位置特異的な反応性を示すこと、ならびに、その性質を利用すると頭-頭(尾-尾)型定序性ポリイミドさらには交互共重合ポリイミドが one-pot で容易に合成できることを見出している^{1,2)}。さらに我々



は、親水性と疎水性のジアミンを用いて調製される交互共重合両親媒性ポリイミドが水中で自発的に集合体を形成してミセルやベシクルを与えること、ならびに分子集合体の形状やサイズが交互共重合体とランダム共重合体で著しく異なることを報告している³⁾。このような両親媒性交互共重合ポリマーの構造と物性の相関を明らかにすることは、ポリマーアーキテクチャーの見地から科学・工学の両面で興味をもたれる。そこで、今回 3,5-ジアミノ安息香酸エステル類とスルホ基を有するジアミンとを用いて **DAn** とのコポリイミドを合成し、その水中での会合挙動を検討した。その結果、側鎖エステル部位のアルキル鎖長の違いに応じて分子集合体のサイズのみでなくその集合挙動も異なること、さらには適切に設計されたジアミンを用いることで、棒状の集合体を与えることを見出したので報告する。

2. 方法

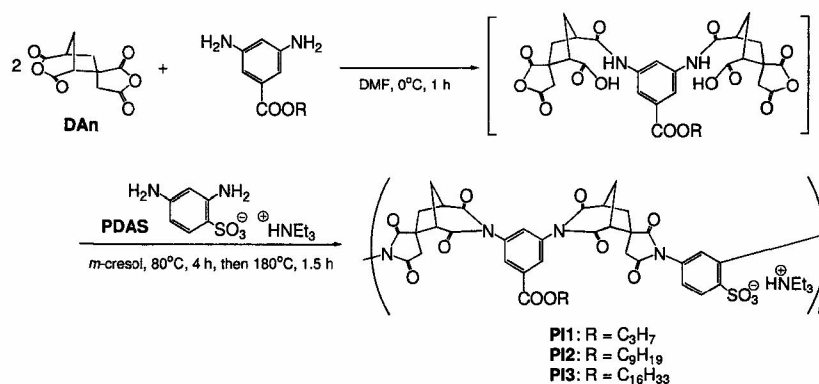
合成: アルゴン雰囲気下 0°C で **DAn** (0.3123 g , 1.393 mmol) の *N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)溶液(2 mL)に 3,5-ジアミノ安息香酸 ノニルエステル(0.1939 g , 0.697 mmol)の DMF 溶液(1 mL)をゆっくりと加えた。 0°C で 1 時間かくはんした後、2,4-ジアミノベンゼンスルホン酸(0.1311 g , 0.697 mmol)、トリエチルアミン 0.07 g 、それに *m*-クレゾール 1.0 mL を加えて、 80°C で 4 時間、さらに 180°C で 1.5 時間加熱した。室温に冷却後反応混合物を酢酸エチル 300 mL にあけて再沈殿させることにより、ポリイミド **PI2** をトリエチルアミン塩の形でやや黄色がかった白色粉末として定量的に得た。生成物の同定は $^1\text{H NMR}$ で行い、ゲルろ過クロマトグラフィーにより分子量を決定した。他のポリイミ

ドも同様の方法で合成した。

分子集合体の形成：ポリイミドを 0.1 ないし 0.01 wt% の濃度となるように pH 7.0 の 20 mM トリス緩衝液に溶かした。諸物性の観察はこの母液を適宜希釈して用いた。

3. 結果および考察

ジアミンとして 3,5-ジアミノ安息香酸エステルならびに 2,4-ジアミノベンゼンスルホン酸を用い、Scheme 1 に示す方法に従って交互共重合体を合成した。スルホ基を有するジアミンが DMF に難溶であったため共溶媒として *m*-クレゾールを用い、溶液状態での熱イミド化によって目的とするポリイミドを得た。生成物の一次構造については必ずしも詳細な分析を行っていないものの、これまでに得られている知見より、高い交互共重合性をもつものと期待される²⁾。なお、PI2 については、対照化合物として合成したランダム共重合体のものと比較して ¹H NMR が細部で異なっていることを確認している。



Scheme 1. Synthesis of *alt*-coPIs.

ピレンの発光スペクトル微細構造の $I_1 = 372 \text{ nm}$ と $I_3 = 383 \text{ nm}$ の強度比はピレンの置かれている微視的な環境を反映し、極性がより大きいと I_1/I_3 の値も大きくなることが知られている⁴⁾。そこで、種々のポリマー濃度におけるピレン蛍光の I_1/I_3 比を求めた。その結果、いずれのポリイミドにおいても、濃度の上昇につれてある値で I_1/I_3 比が減少をはじめることが見出され、その値を境にピレン周囲の環境がより疎水的になってきたこと、すなわち両親媒性ポリイミドが何らかの分子集合体を形成し、その疎水場にピレンが取り込まれたことが示唆された。この I_1/I_3 比の変化がはじまった濃度を臨界ミセル濃度 (cmc) と見なした。cmc は $PI3 < PI2 < PI1$ の順であり、これは両親媒性低分子化合物で一般に見られる、疎水部分の比率が大きくなると cmc が低くなるという知見と合致した (Table 1)。溶媒置換など特別な方法を用いずに、両親媒性ポリイミドが水中で自発的に分子集合体を形成したことは興味深い⁵⁾。

cmc 以上の濃度に調製した両親媒性ポリイミド溶液の動的光散乱 (DLS) を測定したところ、いずれの場合も単分散の粒径分布をもった粒子の存在が確認された。その粒子径は、全てのポリイミドで 100 nm を上回っており、複数のポリイミド分子の集合による粒子形成が示唆された (Table 1)。また、側鎖アルキル鎖の鎖長が長いほど分子集合

体のサイズが小さくなる傾向が見られた。さらに、**PI2** に対応するランダム共重合体の形成する粒子のサイズが5ないし12 nmであったことから、今回合成した両親媒性ポリイミドの分子集合形態は交互共重合体に固有のものであることが明らかになった。

Table 1. Properties of *alt*-coPIs having alkyl side chains

Polymer	$M_w^a) / 10^3$	$M_w / M_n^a)$	cmc ^{b)} / wt%	Diameter ^{c)} / nm
PI1	7.7	2.7	0.005	450
PI2	5.6	2.5	0.001	142
PI3	5.6	2.4	0.0004	103

a) Measured by GPC eluted with DMF containing 0.05 M LiCl relative to polystyrene standards. b) Critical micelle concentration determined by using pyrene as a fluorescent probe. c) Determined by dynamic light scattering.

PI2 については、cryo-TEM 観察によって膜厚約 5 nm の単層のベシクルを形成していることが分かった (Figure 1)。一方でより長いアルキル側鎖を有する **PI3** では、全く異なる構造の集合体が観察された。詳細は不明ながら、複数のポリイミド分子が集合してできたミセルではないかと考えられる。両ポリイミドとも、粒子サイズについて TEM と DLS 測定の結果との間に整合性が確認された。

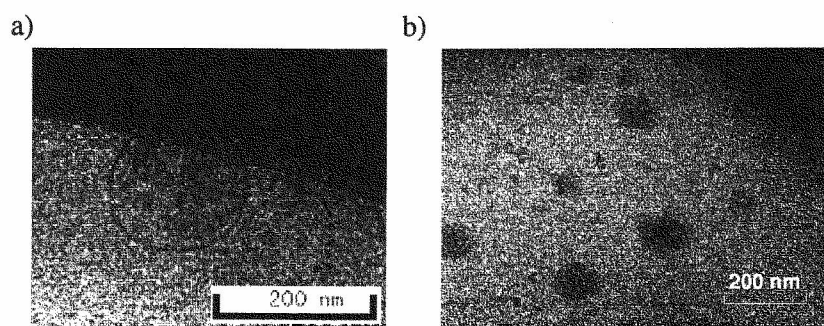


Figure 1. Transmission electron micrographs of a) **PI2** and b) **PI3**.

本研究で用いたポリイミドの主鎖は、スピロ骨格とビシクロ[3.2.1]骨格を併せ持つ脂環式二酸無水物由来部位とメタフェニレン骨格をもつジアミン由来部位の繰り返しで構成されており、剛直かつジグザグな構造をとっていると推測される。分子モデルより、二酸無水物 2 分子と 2 種のジアミンモノマー 1 分子ずつからなる繰り返し単位の長さは約 2.0 nm と見積もられた。一方、**PI2** の側鎖ノニルエステルの鎖長が最大で 1.5 nm 程度と見積もられることから、ポリイミド二分子膜を仮定すると、平行に並んだ 2 本のポリイミド鎖から、疎水性側鎖が互いに入れ子になるように延びた *interdigitate* 構造が可能性の高い構造として挙げられる。しかしながら、このポリイミドベシクルの約 5 nm という膜厚は、そのような構造にしては大きな値であり、構造の解明のためにはさらなる検討が必要である。**PI3** 由来の粒子の構造についてはさらに不明な部分が多いが、側鎖アルキル鎖長を変えることにより集合体のサイズのみならずその集合形態までもが

異なったという事実は興味深い。

一般に、低分子の両親媒性化合物からなる分子集合体の形態は、その分子構造に依存してミセル、ベシクル、棒状ミセル、そして二分子膜などになることが知られている。本研究においても、側鎖を有するポリイミドの構造について種々検討を行ったところ、側鎖末端にかさ高いトリフェニルメチル基、親水性部位にビフェニル骨格をもつ **PI4** が棒状の集合体を与えることを見出した (Figure 2)。この棒状集合体の太さは 20 ないし 50 nm であって、単純な棒状ミセルとしては大きすぎる値である。このため、中空のパイプ状構造体である可能性もあるが、詳細は今後の検討が必要である。

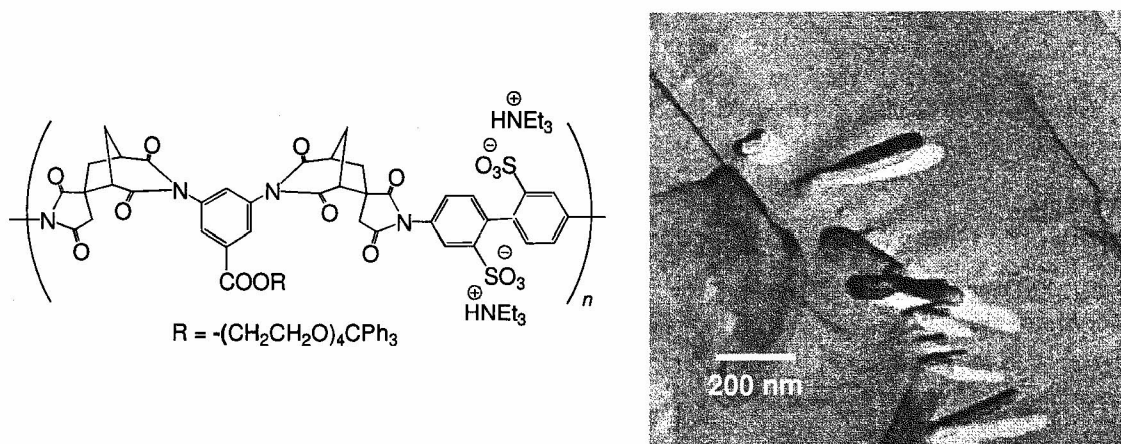


Figure 2. Molecular structure and transmission electron micrograph of **PI4**.

4. 結論

側鎖を有する両親媒性交互共重合ポリイミドが、側鎖の鎖長やかさ高さに応じて球状・棒状などの多様な分子集合体を水中で自発的に形成することを明らかにした。

謝辞

DLS ならびに TEM 測定にご協力いただきました東京理科大学の酒井秀樹助教授ならびに土屋好司博士に感謝いたします。

参考文献

- 1) J. Li, S. Shiraishi, K. Kudo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **74**, 1767 (2001)
- 2) K. Kudo, T. Yoshizawa, T. Hamada, J. Li, S. Sakamoto, S. Shiraishi, *Macromol. Rapid Commun.*, **27**, 1430 (2006).
- 3) 柿本ら編, 濱田, 大塚, 坂本, 高山, 工藤「ポリイミド・芳香族系高分子最近の進歩 2005」, p. 135 (2005).
- 4) S. Dai, P. Ravi, C. Y. Leong, K. C. Tam and L. H. Gan *Langmuir*, **20**, 1597 (2004); M. Wilhelm, C.-L. Zhao, Y. Wang, R. Xu and M. A. Winnik *Macromolecules*, **24**, 1033 (1991).
- 5) K. Bryskhe, J. Jansson, D. Topgaard, K. Schillen, U. Olsson, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 9710 (2004); G. Kickelbick, J. Bauer, N. Huesing, M. Andersson, A. Palmqvist, *Langmuir*, **19**, 3198 (2003).