

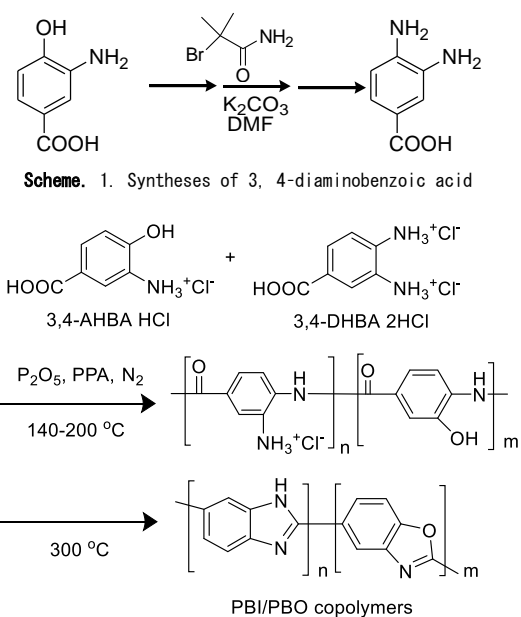
バイオ由来ポリベンゾアゾール共重合体の合成

北陸先端大環境エネルギー ○渡邊 真人, Md Asif Ali, 立山 誠治, 金子 達雄

【要旨】 PBI と PBO はともに複素環と芳香環が共平面構造をとるため結晶性が上がりやすく、PBI は分子間に水素結合を持ち、高い熱安定性と酸化と加水分解に対しすぐれた耐性を示す重合体である。しかし PBI はその高い力学の性能から合成や成形が困難である。PBI と比較し PBO は分子間に水素結合を持たないため、PBI よりも合成と成形が容易である考察される。したがって PBO と PBI の共重合を行うことで高性能且つより低コストで合成または成形可能にできると期待する。

【緒言】 低炭素社会構築に必須のバイオプラスチックには耐久性が求められているが、高耐久性プラスチックの一つとしてポリベンゾアゾール(PBA)が挙げられる。放線菌の一種である *Streptomyces griseus* により生合成される芳香族アミノ酸の 3-amino-4-hydroxybenzoic acid (3,4-AHBA)¹⁾はポリベンズオキサゾールの原料として知られているが、得られる poly(2,5-benzoxazole)は剛直すぎて加工性に問題がある。そこで本研究では 3,4-AHBA からのポリベンゾイミダゾール(PBI)の合成を試みた。PBI はポリベンズオキサゾール(PBO)の構造的特徴に加え、水素結合と鎖軸対称性が高いため、PBO よりも高強度、高耐熱性が期待されているが、それ単独ではやはり剛直すぎる可能性がある。そこで 3,4-AHBA 由来の PBI と PBO を共重合化することにより、ポリマー鎖全体の剛直性を制御することで、高強度高耐熱性を維持したまま、成型加工性のあるバイオスーパーエンブラの合成を行った。

【実験】 3,4-AHBA からスマイルズ転位などを活用して 3,4-diaminobenzoic acid dihydrochloride (3,4-DABA) を合成した (Scheme. 1.)。次に、直接重合法であるポリ



リン酸法により目的とする PBI と PBO の共重合体の前駆体のポリアミドを合成し、これを熱 Trifluoroacetic acid(TFA)に溶解させ、Cast 法によってフィルムを作成した。作成したフィルムは 300 °C で加熱し、-0.008MPa の減圧下で、環化反応を誘導し PBI/PBO 共重合体を合成した(Scheme. 2.)。

【結果と考察】 重合時に反応温度を制御することで、PBI, PBO 共重合体の前駆体のポリアミドが合成可能となった。合成されたポリアミドは熱 TFA に溶解し、Cast 法によってフィルムを作成することができた。キャストしたフィルムを減圧下で加熱することにより、環化反応が起こり PBI/PBO の共重合体を得られたことを固体 NMR により確認した(Figure. 1.)。得られたフィルムは柔軟性があり、熱分析だけでなく引っ張り試験などを行うことも可能となった。10%熱分解温度は PBI・PBO 共重合体の前駆体、PBI・PBO 共重合体それぞれ 523°C と 541°C であった。また引張強度は PBI・PBO 共重合体の前駆体、PBI・PBO 共重合体それぞれ 153 Mpa と 35 MPa となり、ヤング率は 3.8GPa, 2 GPa であった。前駆体と環化後を比較し、環化後が前駆体よりも引張強度、ヤング率ともに劣っていることは加熱環化時に低分子化が起こっている可能性がある。加熱以外の環化の検討が必要である。

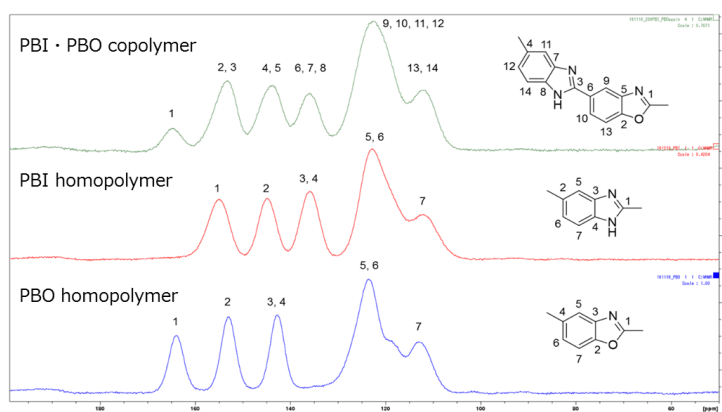


Figure. 1. Structural analysis of homopolymers of PBI/PBO copolymer,

PBI or PBO by solid state NMR (CP/MAS(TOSS))

【結論】 バイオから生成可能な 3-amino-4-hydroxybenzoic acid (3, 4-AHBA) を PBO のモノマーとして使用した。また 3, 4-AHBA をスマイルズ転移によって 3,4-diaminobenzoic acid dihydrochloride (3,4-DABA) を合成し 3, 4-DABA を PBI のモノマーとして使用した。PBI・PBO 共重合体をポリリン酸直接重合法を用い、低温で反応させることで前駆体のポリアミドを合成し、熱環化させ PBI・PBO 共重合体を合成することに成功した。

謝辞：本研究は JST CREST のもとで行われた。

【参考文献】 [1] Y. Onishi, et al. *J. Biol. Chem.*, 281, 36944-36951 (2006) .