

## 2,5-ビス(アミノメチル)フランを用いた 刺激応答性バイオポリウレア架橋体の合成とその物性評価

北陸先端大院 ○熊倉拓哉・高田健司・金子達雄

### 【要旨】

バイオマス由来の糖類から微生物生産された 2,5-ビス(アミノメチル)フラン (AMF) をジアミンモノマーとし、ポリウレア(PU)を合成した。さらにビスマレイミドを用いた Diels-Alder 反応により、PUゲルを得た。このゲルを 100 °Cに加熱させ retro Diels-Alder 反応を行うことで、流動性のある溶液にすることができ、かつ冷却させることで再度ゲル化させることが可能であった。また、熱による自己修復性を示し、60 °Cの加熱を一時間続けたことで、切断したゲルの完全な修復を確認した。

### 【緒言】

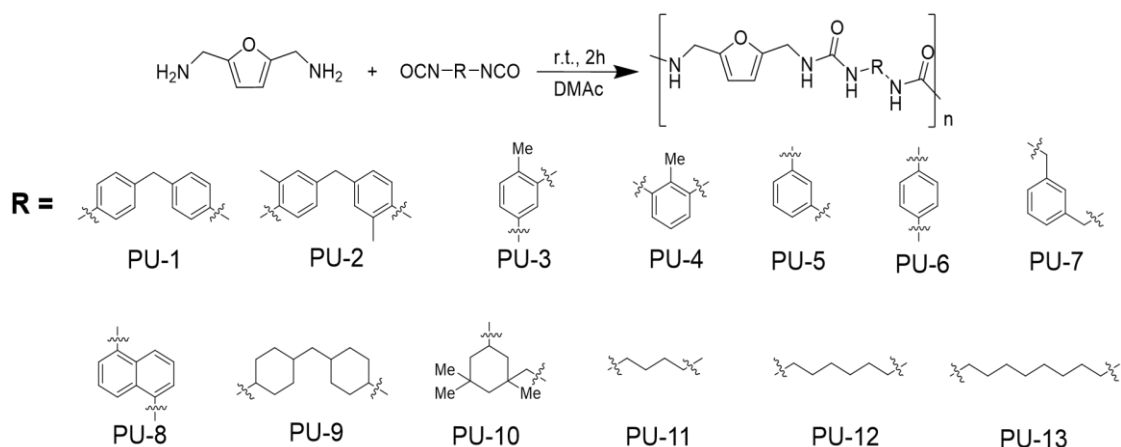
セルロースをはじめとした糖質バイオマス由来のモノマーのひとつに AMF がある。フランを有する化合物は、マレイミド類と熱による可逆的な Diels-Alder 反応を起こすことから、フランを高分子鎖中に有する、熱応答性ゲルや自己修復性材料などの開発が数多く報告されている<sup>1-3)</sup>。しかし、これらは側鎖にフランを導入したものがほとんどであり、ジアミンを原料とした逐次重合系ポリマー合成および、フランを主鎖に有した高分子の例は少なく、その反応性についての詳細な検討も行われていない。以上の背景から、本研究ではグルコース由来 AMF と各種ジイソシアネートを用いた PU の合成と熱的物性の評価、それら高分子の Diels-Alder 反応による架橋反応、および熱応答性の評価を行うことで新たなバイオベースポリマーを開発することを目的とした。

### 【実験】

#### 1. AMF 由来 PU の合成

AMF をジアミンとして、各種ジイソシアネート化合物を *N,N*-ジメチルアセトアミド (DMAc) 中、氷浴条件下で 2 時間反応させ各種 PU の合成を行った(Scheme 1)。生成物の構造は <sup>1</sup>H NMR 測定により評価した。各 PU の耐熱性を熱重量測定 (TGA) で評価し、キャスト法により成型した PU フィルムの力学強度を引張試験法により評価した。

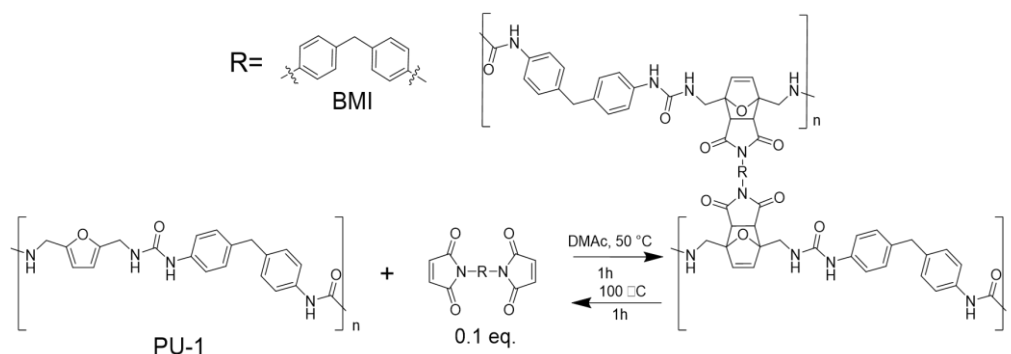
Scheme 1. Synthesis of polyurea using AMF and various diisocyanates



2. PU ゲルの合成

得られた PU および 0.1 ユニットモル等量の 4,4'-ビスマレイミドジフェニルメタン (BMI) をそれぞれ DMAc に溶解させ、60 °C で約 1 時間反応させ PU のゲル化を試みた (Scheme 2)。

Scheme 2. Cross-linking reaction of polyureas by Diels-Alder reaction



【結果と考察】

1. PU の合成と物性評価

得られた AMF 由来 PU は高い分子量を有し、中でも PU-3 の数平均分子量は 16,000, 重量平均分子量は 94,000 を示した。さらに、PU-1 および PU-9 の重量平均分子量は約 20,000 であった。

溶解性試験では 5 種類の PU (PU-1, PU-3, PU-5, PU-9, PU-10) が *N*-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、DMAc に対し溶解性を示した。そのため、5 種類の PU は溶媒キャスト法によりフィルムを形成できた。

上記の溶媒に対し溶解性を示す 5 種類の PU フィルムの中で PU-1 が優れた引張物性を有しており、その引張強度は 65 MPa, ヤング率は 820 MPa を示した (Table 1)。また、本研究で得た PU の伸び率は 8.9% であり、柔軟性を有したフィルムであったが、従来の PU よりも低い値となった。

Table 1. Molecular weight, mechanical and optical properties of obtained polyureas.

Polymer	$M_n^a)$	$M_w^a)$	$M_w/M_n^a)$	Strength, $\sigma$ (MPa)	Young's modulus, $E$ (GPa)	Elongation at break, $\epsilon$ (%)
PU-1	$7.4 \times 10^3$	$2.1 \times 10^4$	2.84	65	0.8	8.6
PU-3	$1.6 \times 10^4$	$9.4 \times 10^5$	6.01	25	0.5	6.8
PU-5	$8.8 \times 10^3$	$2.0 \times 10^4$	2.32	38	0.7	8.4
PU-9	$8.0 \times 10^3$	$2.0 \times 10^4$	2.65	16	0.3	8.9
PU-10	$3.0 \times 10^3$	$1.0 \times 10^4$	3.46	5	0.2	2.7

a) Determined by SEC measurement using DMF LiBr

得られた各種 PU はいずれも 240 °C 以上の耐熱性を有し、中でもジシクロヘキシル基を有する PU-9 の 10% 重量減少温度は 320 °C を示し、最も高い値であった。また、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) は 115 °C 以上であり、PU-9 は 210 °C を示した (Table 2)。このことから、得

られた PU はいずれも耐熱性に優れていると考えられる。

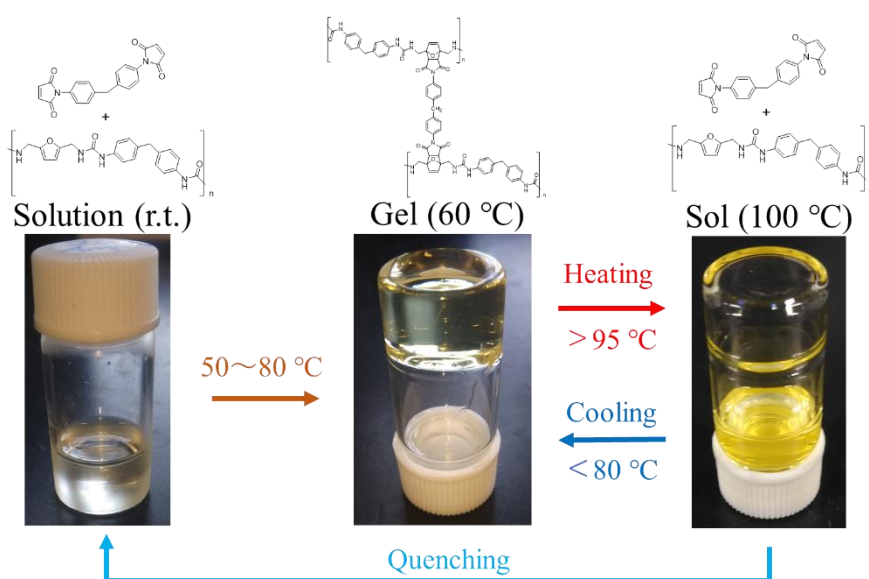
**Table 2.** Weight loss temperature and glass-transition temperature of the synthesized polyureas using AMF and various diisocyanates.

	$T_{d1}$ (°C) <sup>(a)</sup>	$T_{d5}$ (°C) <sup>(a)</sup>	$T_{d10}$ (°C) <sup>(a)</sup>	$T_g$ (°C) <sup>(b)</sup>
PU-1	250	280	290	190
PU-2	255	290	300	<i>N.D.</i> <sup>(c)</sup>
PU-3	240	280	290	<i>N.D.</i> <sup>(c)</sup>
PU-4	245	270	280	<i>N.D.</i> <sup>(c)</sup>
PU-5	245	270	285	175
PU-6	250	280	290	<i>N.D.</i> <sup>(c)</sup>
PU-7	270	295	300	150
PU-8	250	280	295	<i>N.D.</i> <sup>(c)</sup>
PU-9	290	310	320	210
PU-10	280	300	310	205
PU-11	270	290	305	115
PU-12	280	300	310	<i>N.D.</i> <sup>(c)</sup>
PU-13	275	300	310	<i>N.D.</i> <sup>(c)</sup>

(a) 5 % and 10 % weight loss temperatures,  $T_{d1}$ ,  $T_{d5}$  and  $T_{d10}$ , were obtained from TGA curve scanned at a heating rate of 10 °C / min under N<sub>2</sub> atmosphere. (b)  $T_g$  was obtained from DSC curve scanned at a heating rate of 10 °C / min under N<sub>2</sub> atmosphere. (c) Not detected

## 2. PU ゲルの合成とその自己修復性の評価

PU-1 と BMI との Diels-Alder 反応を行ったところ、反応開始から 1 時間程度で溶液のゲル化が起きた。また、このゲルを 100 °C に加熱すると retro-Diels-Alder 反応が進み、流動性のある溶液となり、60 °C 程度まで冷却することで再度、ゲル化した (Figure 1)。さらに、retro-Diels-Alder 反応によって溶液と化した PU-BMI 混合物を急冷するとゲル化せず、溶液状態を保つことが明らかとなった。氷冷下では 7 日間、溶液の状態を保った。



**Figure 1** Phase transition behavior of PU gel by controlled heating.

さらに、成型したゲルをナイフで両断し、その切断面を密着させた状態でゲルを密着させ 60 °C の加熱下に置いた。加熱開始から一時間後、切断面の接着が確認された。スパチュラを用いて接着部の引きはがしを図ったが、接着部から裂けることはなかった (Figure 2)。以上より、得られたゲルは熱によって修復性を示すことが明らかとなった。

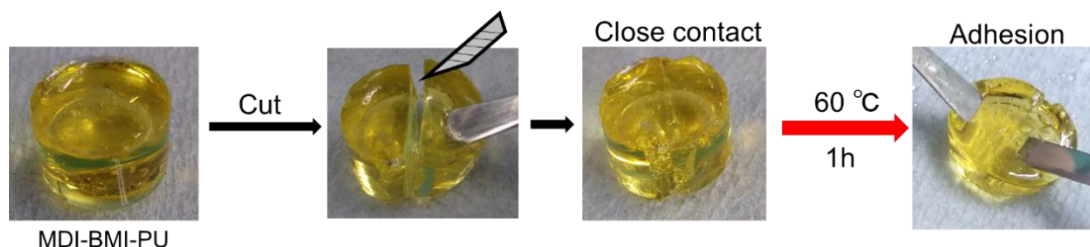


Figure 2 Self-healing of polyurea gel by Diels-Alder reaction.

【結論】

以上より、ヒドロキシメチルフルフラールのアミノ化還元生成物であるバイオ由来 AMF と、ジイソシアネート化合物との重付加反応により主鎖型フラン含有 PU の合成に成功した。13 種類の PU のいずれも 270 °C 以上の耐熱性を有し、最大で 310 °C の 5% 重量減少温度を示す PU を得ることができた。また、ビスマレイミド化合物を用いることで、可逆的な架橋・結合開裂を示す熱応答性ゲルを合成し、その熱的な修復性も確認できた。

【参考文献】

- [1] K. Loos, et.al., *Polymers* **2017**, *9*, 5232.
- [2] N.Yoshie, et al., *Polymer* **2006**, *47*, 4946-4952.
- [3] N.Yoshie, et al., *Polym. Degrad. Stab.* **2019**, *161*, 13-18.