

アザカリックスアレーン機能化ポリエチレンイミンの特性

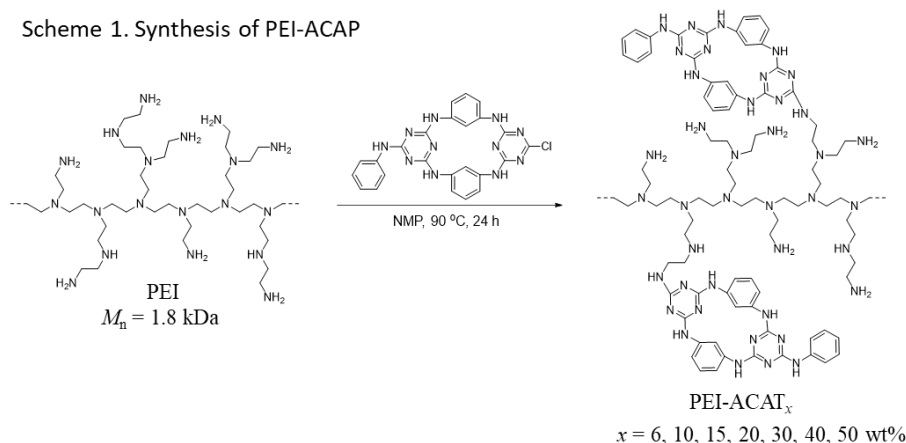
岩手大理工 ○柴田 亮太、塚本 匡、大石好行、芝崎祐二

Abstract This study describes the synthesis of functionalized poly(ethylene imine) (PEI) with multiplehydrogen-bondable azacalixarenetriazine (ACAT), and its properties. Whereas PEI homopolymer shows its T_g at $-53\text{ }^\circ\text{C}$, the functionalized PEI samples containing ACAT unit (PEI-ACAT $_x$, where x denotes ACAT wt%) show their T_g above $60\text{ }^\circ\text{C}$, determined by TMA. Interestingly, when $x = 10, 15,$ and 20 , the films did not show clear T_g . However, when x was 40 and 50 , the films became brittle with showing their T_g s at 95.7 and $118.3\text{ }^\circ\text{C}$, respectively. These results clearly indicated that the PEI-ACAT polymers were effectively toughened with the multiple-hydrogen bonding of ACAT units.

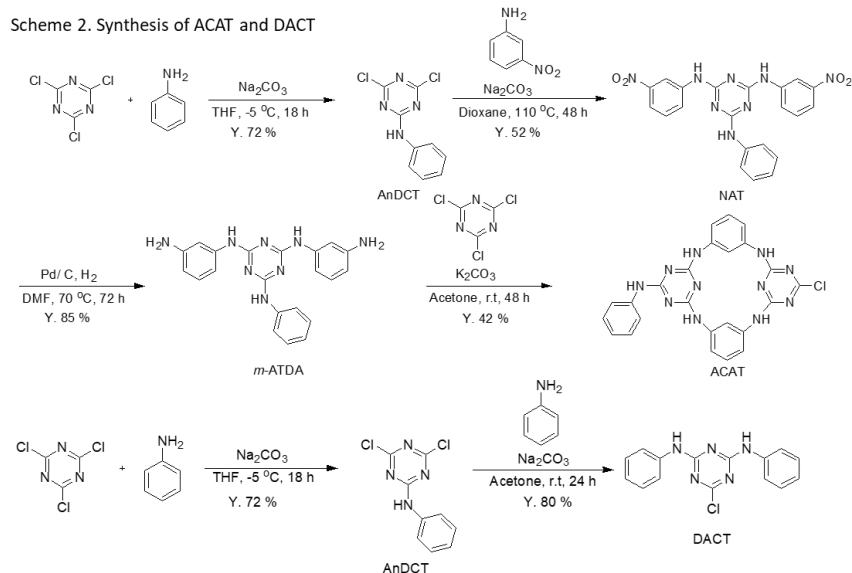
要旨 本研究では、多重水素結合性環状分子であるアザカリックスアレーントリアジン(ACAT)を数平均分子量 1.8 kDa のポリエチレンイミン (PEI) 中に導入することで、PEI 中に可逆的な水素結合ネットワークを発達させ、PEI ベースの超分子フィルムを成型し、その特性を評価することを目的とした。PEI ホモポリマーは T_g が $-53\text{ }^\circ\text{C}$ の粘性液状化合物であるのに対して、ACAT を導入した PEI-ACAT $_x$ (x は ACAT の重量分率) は固形状となり、溶媒キャストフィルムの作製が可能であった。フィルムの T_g は ACAT の導入率に従って上昇し $10\text{wt}\%$ で消失した。さらに導入量を増加させたところ T_g は $40\text{wt}\%$ で再度確認され、その値は $95.7\text{ }^\circ\text{C}$ であった。以上のことは、PEI が ACAT の多重水素結合により分子運動を抑制され、フィルム成型可能となったことを示唆している。

1. 緒言 合成高分子と生体高分子の決定的な差異は高度な機能性の発現であるが、それは高度に設計された多重水素結合による高次構造に起因する。このような観点から、Lehn 等が調整した 2,6-ジアミノピリジンとウラシルからなる世界初の超分子合成ポリマーは画期的であった。その後、様々なアイデアが具現化され、多くの研究者が超分子化合物の研究に足を踏み入れた。たとえばクラウンエーテルやカリックスアレーンは金属イオンや分子認識剤として利用されることから、これらを二官能とすることで超分子ポリマーの設計が可能となる。我々はアザカリックスアレーントリアジン (ACAT) を主鎖骨格中に含むポリマーを開発し、それが環を含まない従来型のポリマーと比べて格段に高い耐熱性と機械特性を示すことを見出し、ACAT の多重水素結合の効果を実証した。本研究では ACTA をポリエチレンイミン (PEI、 $T_g = -53\text{ }^\circ\text{C}$) 鎖中に導入し、常温で液状である PEI が ACAT によりどのような形態をとるのかを明らかにすることを目的とした (Scheme 1)。

Scheme 1. Synthesis of PEI-ACAP



2. 実験 ACATモノクロリドは、塩化シアヌルから4段階で合成し、IR、NMR、元素分析、MALDI-TOFMSにより同定した (Scheme 2)。PEI ($M_n = 1.8$ kDa) はアルドリッチから購入し、そのまま用いた。ACATモノクロリドに対して非環式の DACT を塩化シアヌルから2段階で合成した。ACAT は PEI の NMP 溶液中、90 °C で攪拌することでポリマー中に導入した。DACT は同条件下では導入が困難であったことから、ニトロベンゼン/水混合溶媒でテトラメチルアンモニウムブロミドを用いて導入した。



3. 結果と考察

3.1. ポリマーの合成とフィルムの作製 ACAT、DACT はそれぞれ 13.4、57.6% の収率で合成した。これらそれぞれを求核置換反応により PEI 内部に 4、2 段階で導入した。導入率は仕込み比とほぼ一致した。導入された ACAT あるいは DACT は、 ^1H NMR において大きなケミカルシフトを示し、この条件でほぼ定量的な導入が可能であることを確認した。なお、PEI ホモポリマーは常温で液状であるが、これら修飾ポリマーはすべて粉末であった。次に、これら粉体のポリマーを NMP に溶解させ、キャストフィルム作製を試みた。興味深いことに、PEI-DACT_x では、 $x = 10$ および 50 のいずれの場合においても乾燥後のサンプルは粉体のままであったのに対して、PEI-ACAT からは自己支持性フィルムが得られた (Figure 1)。ACAT 修飾 PEI において、 $x = 6$ のとき、PEI と ACAT のモル比は 1 : 0.24 であり、未修飾の PEI が過剰に存在するにもかかわらず、PEI ホモポリマーと異なり、フィルム化が達成できたことは、ACTA が PEI 分子間を効果的に多重水素結合させ、分子の流動を抑制している強い証拠である。また、ACAT は環式であるため、非環式の DACT より、非常に効果的

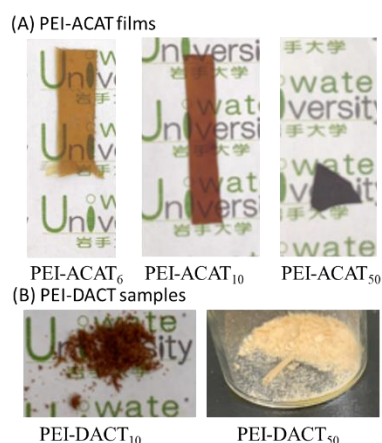


Figure 1. PEI-ACAT and PEI-DACT samples

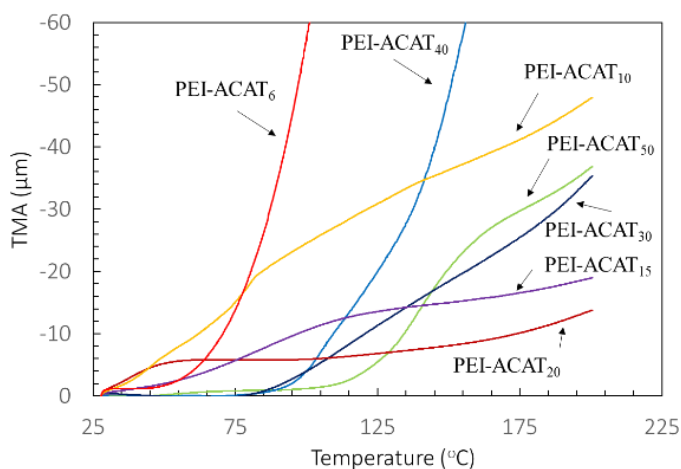


Figure 2. TMA (penetration mode) of PEI-ACAT_x ($x = 6-50$).

にはたらくことを示唆するものである。なお予想通り、PEI-ACAT フィルムは ACAT の導入量に従って、粘性フィルムから硬いプラスチック状へと変化した。

3.2. TMA による解析 さらに特性を解明すべく、厚さ 60 μm のフィルムを作製して熱機械分析 (TMA) を行った (Figure 2)。PEI の T_g は -53°C であり、常温では液状である。これに対して ACAT をわずか 6wt% 導入しただけで、フィルム化が可能となり、TMA から見積もられる T_g は 59.9°C であった。興味深いことに、10wt% (40mol%), 15wt% (59.4 mol%), 20wt% (79.3mol%) の ACAT 導入ではフィルムは明確な T_g を示さず、フィルム内に緻密なネットワーク構造が発達していることが伺える。ところが、ACAT 導入量を 30wt% (119mol%) 以上とすると、再び T_g が観測された。また、導入量 30wt% のフィルムは 175°C の高温域において導入量 20wt% のフィルムよりも軟化していた。これらの結果は、ACAT 導入量が少ない場合、ACAT に対して複数の PEI 鎖が分子間水素結合するが、導入量が 100mol% を超えると、ACAT 同士の多重水素結合が発生してしまい、ネットワークの発達効率が落ちるためではないかと考えた。

3.3. DMA による解析 より詳細な知見を得るために、PEI-ACAT₂₀、PEI-ACAT₃₀ の DMA 測定を行った (Figure 3)。PEI-ACAT₃₀ のフィルム (5mm×3.5mm×60 μm) は初期弾性率 8.2 MPa であり、温度の上昇とともに緩和が認められ、およそ 45°C 付近で貯蔵弾性率は 3.6 MPa で一定値となり、 85°C でフィルムは伸び切ったまま測定が停止した。一方、ACAT の導入量の少ない PEI-ACAT₂₀ のフィルムの初期弾性率は 11.4 MPa で、興味深いことに 1 Hz の動的荷重のもと温度の上昇とともに貯蔵弾性率は高くなり、 50°C で最大値 27.7 MPa を示した。その後、温度上昇とともに貯蔵弾性率は低下し、約 95°C で 9.4 MPa となり、 121°C で測定が停止した。これは ACAT を含まない PEI 鎖が ACAT を起点とする水素結合ネットワークに参加したためであると考えられる。一方、PEI-ACAT₃₀ では、すべての PEI 分子に ACAT が少なくとも 1 分子導入されており、そのため、分子間だけでなく分子内で ACAT 間のより強い多重水素結合がはたらき、PEI 間のネットワークの構築には不利となったと考えられる。そのため、水素結合ネットワークは発達せず、加熱時の動的測定において、一般的なポリマーフィルム同様の緩和挙動を示したものと考えられる。いずれのフィルムにおいても、水素結合ネットワークによる三次元架橋構造体となっていることから、ある一定温度以上では貯蔵弾性率は一定値となっている。以上の結果より、PEI ホモポリマーが弱い分子間、分子内水素結合しか持たないのに対して、ACAT 部位が効果的な多重水素結合の発達に寄与した結果であると結論付けることができる。

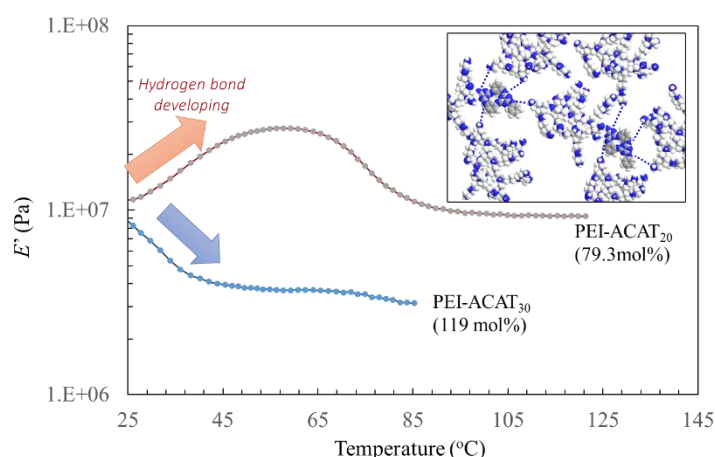


Figure 3. DMA profiles of PEI-ACAT₂₀ and PEI-ACAT₃₀.

3.4. フィルムの応力歪試験 多重水素結合で補強された超分子 PEI フィルムのマクロな特性を理解するため、フィルム (50mm×5mm×60 μm) の引張試験を行った

(Figure 4)。PEI-ACAT₂₀の長方形サンプルを用意し、引張速度 10mm/min で試験を行った。フィルムは 1%程度まで弾性率 190 MPa の弾性変形を示すが、その後、塑性変形を起こし、ほぼ直線的に伸長、69%の歪において、2.2 MPa の最大強度で破断した。なお、破断したフィルムはネッキングを示さず、破断面は平滑であった。フィルムにか

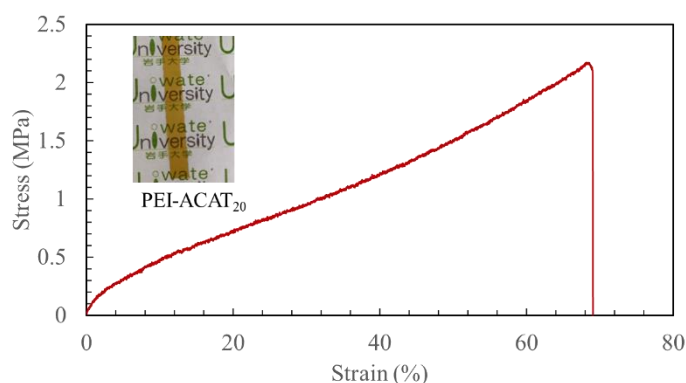


Figure 4. Stress-strain curve of PEI-ACAT₂₀.

けられた荷重により、フィルム内部の PEI 鎖が伸長方向に運動する。しかし ACAT 部の水素結合ネットワークによりフィルムは一樣な弾性を示す。荷重によりある箇所の ACAT の水素結合が開裂するが、それを補完する多数の ACAT 水素結合がフィルムの強度を維持し、水素結合の切断された ACAT は伸長方向に移動しながら新たな N-H 基と速やかに水素結合を形成し、結果としてフィルムは伸長されながらその強度を維持していると考えられる。このようなフィルム内に均一に分散された ACAT の水素結合が、開裂—再結合を繰り返すことで、独特の応力歪曲線が得られたものと考えられる。

3.5. FT-IR による多重水素結合の観測 上記得られたフィルム形成能、フィルムの特異性は、ACAT による多重水素結合であると考えすることは非常に道理的である。そこでこの多重水素結合の存在を明らかとすべく、FT-IR 測定を行った (Figure 5.)。加熱前の PEI-ACAT₁₀ フィルムでは 3500 cm⁻¹ にポリエチレンイミンおよび ACAT のグアナミン水素に由来する N-H 伸縮振動が観測される。一方、70°C で 30 分加熱処理したサンプルではこの吸収が著しく減少し、低波数側、すなわち 2800-3500 cm⁻¹ に吸収が認められた。2900 cm⁻¹ 付近の C-H の伸縮振動に起因する吸収は加熱前後で変化ないことから、N-H の伸縮振動のみが幅広に、しかも低波数側にシフトしている。これは加熱によってフィルム中の ACAT に起因する水素結合が高度に発達していることを裏付ける結果である。

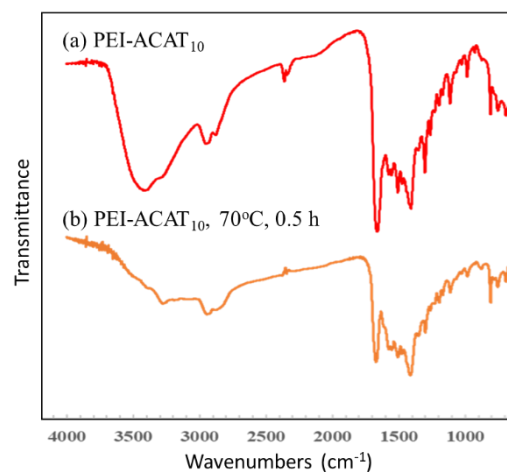


Figure 5. FT-IR spectra of PEI-ACAT₁₀ (a) as-made film and (b) annealed at 70 °C for 0.5 h.

4. 結論

本研究では、PEI の末端に多重水素結合性を有する ACAT を導入することで、新規超分子フィルムの開発を行なった。ACAT の導入量が PEI のわずか 23.8mol%で自己支持性のあるフィルムの作製に成功した。さらに ACAT 導入量を上げることで、フィルムは軟質から硬質へと変化した。フィルムの T_g は 60°C 以上で観測され、これは PEI ホモポリマーよりも 100°C 以上高い値であった。このことは、ACAT が PEI 鎖同士を効率的に多点架橋していることを示し、ACAT をモジュールとする新規超分子フィルムの開発に成功した。