

カテコール基を側鎖に有したバイオベースポリアミドの合成

(北陸先端大院先端科学技術) ○佐藤拓実, 野田拓海, 高田健司, 金子達雄

【要旨】

カフェ酸二量体は植物から得られるカフェ酸を出発物として合成可能な天然由来成分である。カフェ酸二量体の構造中のカテコール基は高い接着性を示す。加えて、カフェ酸二量体は光分解性を有する。これらの機能に注目し、本研究ではカフェ酸二量体を原料としてカテコール基を有するポリアミドの合成を試み、その接着性と光応答性を評価した。合成したポリマーは、金属やガラス、カーボンなどに接着性を示した。また、紫外線の照射により分解し、接着力が低下することが判明した。

【緒言】

カフェ酸は植物を原料として生産が可能な天然成分である。カフェ酸構造中のカテコール基は様々な金属や有機物、ガラスなどの表面と相互作用を起こし、接着性を示すことから接着材料の原料としての応用が期待されている^[1]。また、カフェ酸は桂皮酸誘導体に分類される。桂皮酸誘導体は光反応性を有しており、紫外線照射により二量体を形成することが知られている。この二量体はより短波長の紫外線の照射により可逆的に元の桂皮酸誘導体に分解することが可能であるため、光応答性ポリマーへの応用が研究されている^[2]。カフェ酸についても二量体の合成が確認されている^[3]。このカフェ酸二量体の3,3',4,4'-テトラヒドロキシトルキシル酸 (3,4-THTA)はジカルボン酸モノマーとしての利用が可能で、側鎖にカテコール基を有する機能性ポリマーを合成するためのビルディングブロックとしての活用が期待された。

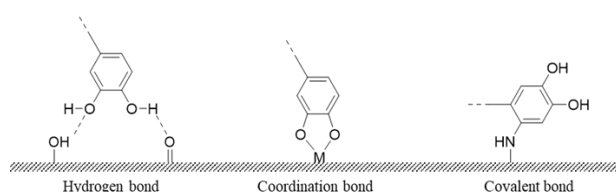
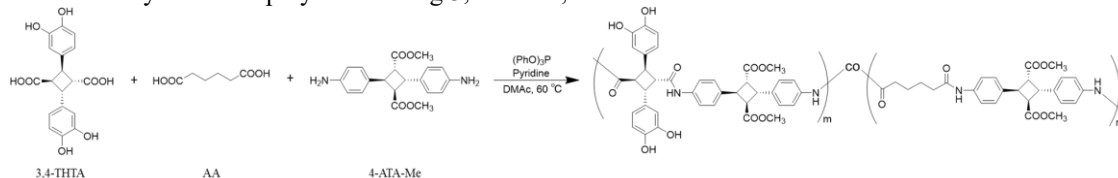


Figure 1. Interactions of catechol on material surface.

これまでに桂皮酸誘導体である 4-アミノ桂皮酸誘導体の二量体(4-ATA-Me)をモノマーとしたバイオベースポリアミドが報告されており、このポリマーは桂皮酸二量体構造に起因する優れた力学強度を示した^[4]。

以上の背景から本研究では 3,4-THTA と 4-ATA-Me をモノマーとするポリアミドを合成することにより、多種の素材に対する接着性、高い接着強さ、光応答性を備えたバイオベース材料の開発が期待できると着想した。また、第三モノマーとしてアジピン酸 (AA)を導入することで物性の向上を試みた。

Scheme 1. Synthesis of polyamide using 3,4-THTA, AA and 4-ATA-Me

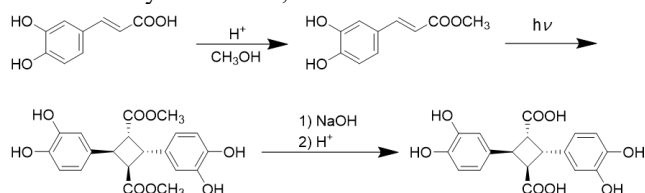


【実験】

・モノマー合成

3,4-THTA はカフェ酸のメチルエステル化および光二量化、次いで加水分解により収率 53 %で合成した。

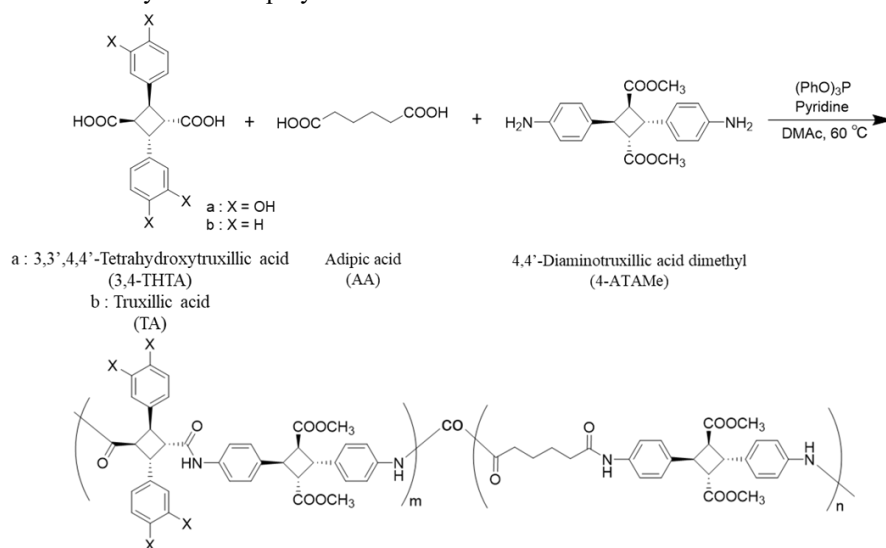
Scheme 2. Synthesis of 3,4-THTA



・ポリマー合成

3,4-THTA と AA、4-ATA-Me から亜リン酸トリフェニル/ピリジンを縮合剤として反応させ、ポリアミドを合成した。3,4-THTA と AA の配合比率を変え、組成の異なるポリマー(PA1~4)を合成した。また、ポリマー中のカテコール基の効果を調査するため、比較対象としてトルキシル酸(TA)と AA、4-ATA-Me からポリアミド(PA5)を合成した。

Scheme 3. Synthesis of polyamides



・接着性試験

二枚の 25 mm×100 mm のステンレス 304 またはアルミニウム 1005 の板で重ね合わせの面積を 25 mm×12.5 mm としてポリアミドフィルムを挟み、これに 160 °Cで 10 MPa の圧力を 5 分間かけ接着させて接着試験片を作製した。この試験片を用い、引張せん断接着強さ試験を行い、ポリマーの接着強さを評価した。

・光分解性

ポリマーを DMSO-*d*₆ に溶解させ、この溶液に 254 nm の紫外線を照射した。経過時間ごとの ¹H NMR を測定し分子構造の変化を調査した。

【結果と考察】

・ポリマー合成

PA1～5 を合成し、収率 92～100%で白色の生成物を得た。得られたポリマーの分子量をサイズ排除クロマトグラフィーにて測定したところ数平均分子量が11000～80000 の高分子量体であった (Table 1)。

構造確認は ¹H NMR にて行った (Figure 2)。PA1～5 のいずれも 9.7～9.9 ppm にアミド結合の形成が確認された。PA2～4 では 1.6、2.3 ppm に脂肪族の H のピークと 6.7 ppm に 3,4-THTA、TA の芳香環の H のピークが見られるため共重合体として重合したことが分かる。PA1～4 はいずれも 8.6 ppm 付近のフェノール性ヒドロキシ基のピークの積分値がそれぞれの配合比率に対応する値が得られているため反応中の分解や架橋などの副反応は抑えられているといえる。その他の官能基についても対応するピークと積分値が計測されたため目的の組成のポリアミドが合成されたことを確認した。

Table 1. Polymerization result

Polyamide	[3,4-THTA] ₀ : [AA] ₀ : [4-ATA-Me] ₀	Yield (%)	M _n ^{a)}	M _w ^{a)}	M _w /M _n ^{a)}
PA1	1 : 0 : 1	99	20000	76000	3.8
PA2	0.75 : 0.25 : 1	100	11000	50000	4.5
PA3	0.50 : 0.50 : 1	100	47000	460000	9.8
PA4	0.25 : 0.75 : 1	92	30000	93000	3.1
	[TA] ₀ : [AA] ₀ : [4-ATA-Me] ₀				
PA5	0.25 : 0.75 : 1	99	80000	540000	6.8

a) The number-average molecular weight, M_n, the weight-average molecular weight, M_w, and the molecular weight distribution, M_w/M_n, of polyimides were determined by SEC; eluent, 0.01 M LiBr in DMF; flow rate, 1.0 mL min⁻¹; standards, PMMA standards.

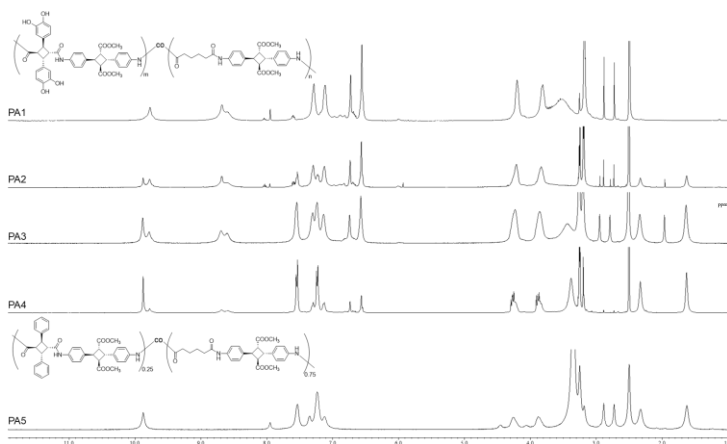


Figure 2. ¹H NMR spectra of polyamides (DMSO-d₆, 400 MHz).

・接着性

合成したポリマーを用いて溶融接着による素材同士の接合を試みたところ、ポリマーは鉄やステンレス、アルミニウムなどの金属、ガラス、炭素などに接着性を示した。

ポリマーの接着強さを引張せん断接着強さ試験により測定した。ステンレス 304 (SUS304)とアルミニウム(Al)に対する引張せん断接着強さ試験から応力-歪曲線を求め、せん断接着強さを求めた。その結果を Table 2 に示す。PA1～PA4 では

Table 2. Shear strength of the polyamides.

Polyamide	Shear strength (MPa)	
	SUS304	Al
PA1	3.64	1.60
PA2	3.16	4.58
PA3	5.30	4.58
PA4	7.11	5.28
PA5	1.70	0.52

SUS304、Al とともにアルキル鎖の含有量が多いほど接着強さが増大し、PA4 が最大となり SUS304 で 7.11 MPa、Al で 5.28 MPa を示した。この結果はアルキル鎖の導入により、ポリマーの柔軟性が向上し、カテコール基の動きの自由度が増し、被着材表面とカテコール基との相互作用 (水素結合、金属との配位結合) が増加したためと考えられる。ま

た、アルキル鎖の導入による軟化温度の低下が接着強さに影響を及ぼしている。PA1 が分解温度以下での軟化温度を示さないのに対して、アルキル鎖を含む PA2~4 は 110~117 °C に軟化温度を有している。そのため PA2~4 は 160 °C での接着時に十分にポリマーが軟化し、被着材表面の隙間にポリマーが入り込むことでアンカー効果の発生と接着面積の増大が起こり、接着強さが向上したと考えられる。

カテコール基を有さない PA5 は PA4 と比較して接着強さが弱い値となった。このことからカテコール基がポリマーに接着性を与えていることが明らかになった。

・光分解性

PA1 を DMSO- d_6 に溶解させ、そこに紫外線を照射してポリマーの構造変化を観察した。照射時間ごとの ^1H NMR の測定結果を Figure 3 に示す。時間経過とともに 3.8 と 4.2 ppm 付近のシクロブタン環のピーク強度が減少していることからシクロブタン環の開裂が生じていることがわかる。環が開裂したことにより 6.4 ~7.8 ppm の間で新たに芳香環の H のピークやアルケンの二重結合と思われるピークが生じている。以上の結果から本ポリマーが光分解性を有していることが明らかとなった。

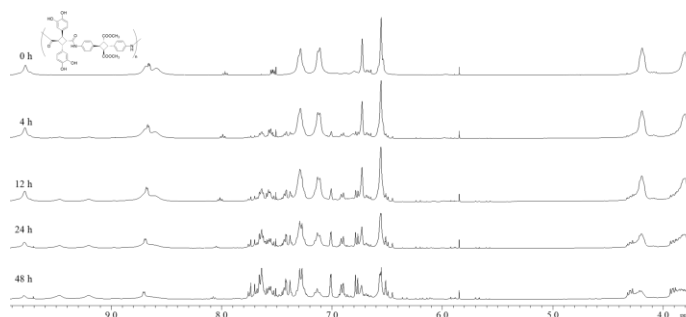


Figure 3. ^1H NMR spectra of polyamides (DMSO- d_6 , 400 MHz).

【結論】

本研究ではカフェ酸二量体の 3,4-THTA と 4-アミノ桂皮酸誘導体二量体の 4-ATA-Me、アジピン酸から側鎖にカテコール基を有するポリアミドを合成した。合成したポリマーは含有するカテコール基が素材表面に作用することによる接着性を示した。ステンレスに対し、最大で 7.11 MPa の接着強さを示し、市販の瞬間接着剤と同等の値を有していた。また、ポリマーは桂皮酸二量体構造に由来する光応答性を示し、紫外線の照射により主鎖の分解が発生した。今後、光応答性接着剤としての応用が検討される。

【参考文献】

- [1] J. Sedó, J.S. Poseu, F. Busqué, D.R. Molina, *Adv. Mater.* **2013**, 25, 653–701.
- [2] D. Tunc, C. L. Coz, M. Alexandre, P. Desbois, P. Lecomte, S. Carlotti, *Macromolecules* **2014**, 47, 8247–8254.
- [3] Z. Wang, Q. Flores, H. Guo, R. Trevizo, X. Zhanga, S. Wang, *Cryst. Eng. Comm.* **2020**, 22, 7847–7857.
- [4] S. Tateyama, S. Masuo, P. Suvannasara, Y. Oka, A. Miyazato, K. Yasaki, T. Teerawatananond, N. Muangsin, S. Zhou, Y. Kawasaki, L. Zhu, Z. Zhou, N. Takaya, T. Kaneko, *Macromolecules* **2016**, 49, 3336–3342.