

高分子量ポリエチレンイミンへのアザカリックスアレーントリアジンの導入とその特性

岩手大理工 ○柴田 亮太・塚本 匡・大石 好行・芝崎 祐二

Abstract

In this study, a novel supramolecular synthesis (PEI-ACAT_x) was performed by introducing an azacalixarene triazine (ACAT) compound into the hyperbranched polyethyleneimine (*hb*-PEI) having M_n of 10.0 kDa, and the properties of the polymer was investigated. The molar ratio of ACAT/(ACAT + EI) (=X) was changed from 0.93 – 15.39, the corresponding polymers were obtained in over 80% yield. The *hb*-PEI is a transparent viscous liquid, and the T_g is -53 °C. All the prepared polymer films were free-standing. As a result of DMA, two relaxation temperatures were found up to X of 3.86, but only one when X < 6.60. This can be explained that the hydrogen bond between the NH groups and ACAT increases with increasing of ACAT: thus, the molecular motion of PEI segment was strictly prohibited even when it was heated.

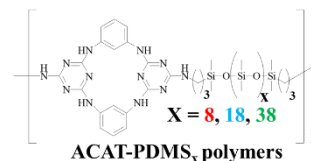
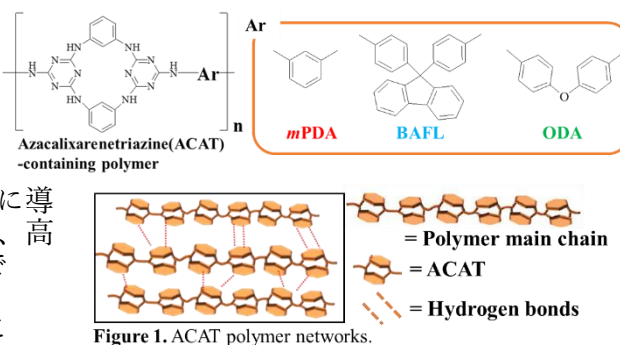
要旨

本研究では、アザカリックスアレーントリアジン(ACAT)を分子量が 10.0 kDa のハイパーブランチポリエチレンイミン(*hb*-PEI)の末端に導入し、新規な超分子合成(PEI-ACAT_x)とポリマーの分子運動の解明を目的とした。(ACAT + EI)に対する ACAT のモル比を X(X = ACAT / (ACAT + EI) (In mol × 10⁻³))とし、X = 0.93 – 15.39 までのポリマーを収率 80 %以上で合成した。原料の *hb*-PEI は透明粘性液体で、ガラス転移温度(T_g)が -53 °C であるのにも関わらず合成したポリマー全て自立フィルムの作成に成功した。動的粘弾性測定(DMA)の結果、X が 3.86 までは緩和温度が 2 つ見られたが X < 6.60 では 1 つのみであった。これは ACAT の導入量が増加したことで NH 基と ACAT の水素結合が強くなり、加熱しても PEI 鎖の熱運動が効果的に抑制されていた。

1. 緒言

クラウンエーテルやシクロデキストリン、カリックスアレーンなどの分子は電子豊富な環状構造を有しているためイオン認識や分離膜など様々な分野への応用が期待されている。当研究室においても、ベンゼン環とトリアジン環それぞれ 2 つからなるテトラアザカリックス[2]アレーン[2]トリアジン(ACAT)に注目した研究を行なっている。ACAT モノマーは固体状態において多重水素結合を形成しており、ポリマー主鎖に導入することで同様に水素結合を形成し、高い熱特性などが期待された(1)。そこで ACAT と種々のジアミン(*m*PDA、BAFL、ODA)と重縮合を行なったところ、有機溶媒に可溶性ポリマーの合成に成功し、さらに溶液キャスト法によって非晶性のフィルムが得られた。特性評価を行なったところ、窒素雰囲気下 10 %熱分解温度が 525 – 532 °C、ガラス転移温度(T_g)が 359 – 386 °C と従来のトリアジン含有ポリマーよりも約 200 °C 近く耐熱性に優れていることがわかった。この理由は ACAT がポリマー中に多重水素結合による緻密なネットワーク構造を形成していることに起因する(2)(Figure 1)。しかしながら全芳香族系ポリマーであったため破断伸びが 2.0 – 4.4 %と靱性に乏しく、また ACAT のポリマー中での分子運動の詳しい解明までは至らなかった。

そこで ACAT と PDMS の重縮合を行なった。PDMS は高い耐熱性、耐寒性、電気絶縁性、撥水性などを示し様々な用途に応用がされている。また剛直な骨格にソフトセグメントとして PDMS を導入することで靱性の向上を行な



っている例も多い。また T_g が低いため ACAT の分子運動を観察するのに適していると考えた。鎖長の異なる ($X = 8, 18, 38$) PDMS と重合したところポリマーを固体にて回収でき、さらにハードセグメントの T_g が $77 - 106\text{ }^\circ\text{C}$ であることが動的粘弾性測定(DMA)によってわかった。ポリマーが固体にて回収できたことは、PDMS が単独では粘性液体で T_g が $-126\text{ }^\circ\text{C}$ であることを考えると興味深い結果である。これは ACAT がポリマー中で水素結合による物理的な架橋点として機能し、PDMS の分子運動を大きく制限したことに起因している。また破断伸びにおいても $12 - 199\%$ と大幅に向上し、期待していた通り PDMS がソフトセグメントと機能した。さらに広角 X 線測定にて加熱処理全後のポリマーの測定を行ったところ、凝集形態が異なることが分かった。加熱前では ACAT 環同士での水素結合が発達しているが、加熱後では PDMS が熱運動をすることでシロキサンのお原子と ACAT が水素結合を形成していることが示唆された (Figure 2)。

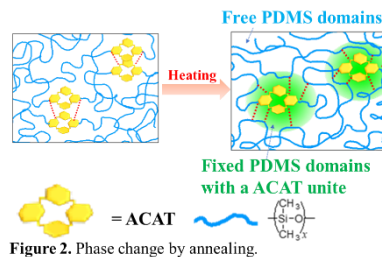
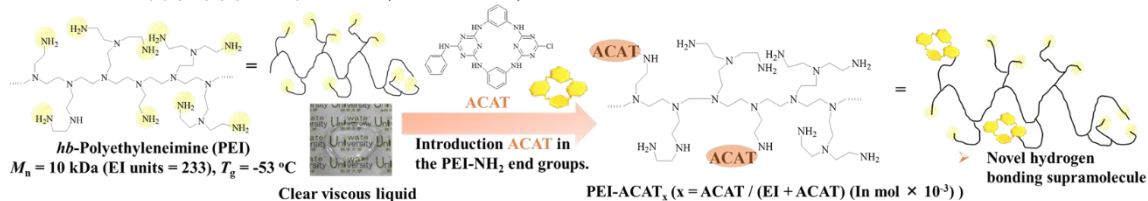


Figure 2. Phase change by annealing.

ここまではポリマー主鎖での ACAT の分子運動に着目し、その分子運動の解明を行ってきた。そこで本研究では、ポリマーの末端に ACAT を導入することでの分子運動を解明することを目的とした。ポリマーは分子量が 10.0 kDa のハイパーブランチポリエチレンイミン(*hb*-PEI)を選定し、その末端に ACAT を導入し新規な水素結合性超分子を合成し特性評価を行った (Scheme 1)。

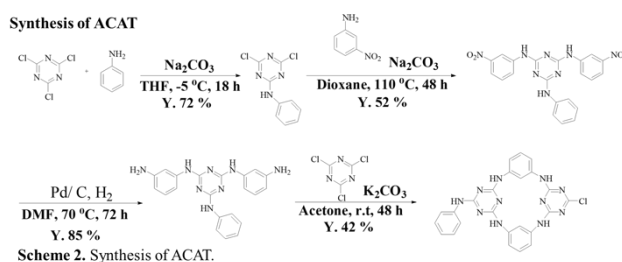


Scheme 1. Synthesis of PEI-ACAT_x.

2. 実験

ACAT モノクロリドの合成:

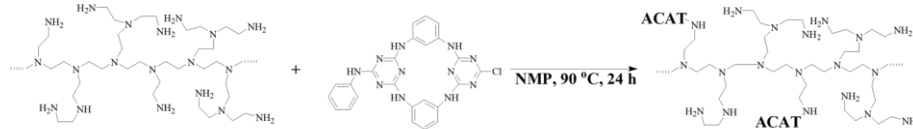
ACAT モノクロリドは Scheme 2 に示すように塩化シアヌルを出発物質として 4 段階にて行なった。すなわち塩化シアヌルとアニリンとの求核反応によりモノアニリノ置換体を合成し、その後 3-ニトロアニリンと求核反応によりジニトロ体を合成、Pd/C での接触還元反応によりジアミンを合成し、最後に大希釈条件下で塩化シアヌルを滴下することで ACAT モノクロリドを合成した。



Scheme 2. Synthesis of ACAT.

PEI-ACAT_x の合成: ACAT 導入反応は、NMP 中、24 時間 $90\text{ }^\circ\text{C}$ で反応させることで合成した (Scheme 3)。

ACAT の (ACAT + EI) に対する mol を表す X は $0.94 - 15.39 \times 10^{-3}$ で仕込み、全てのポリマーは収率 80% 以上で合成した (Table 1)。



Scheme 3. Synthesis of PEI-ACAT_x.

Table 1. Result of introductory reaction.

ACAT/(EI+ACAT) (In mol $\times 10^{-3}$)	Yield (%)	ACAT/(EI+ACAT) (In mol $\times 10^{-3}$)	Yield (%)
0.94	90	6.60	90
1.56	92	10.06	85
2.73	90	15.39	84
3.86	92		

3. 結果と考察

構造確認とフィルム作製: ポリマーは一度貧溶媒に晒すと ACAT の高い凝集性により溶媒に不溶化してしまうため、フィルム作製は反応溶液をそのままテフロンモールドに注ぎ、溶媒を除去(最高温度は $200\text{ }^\circ\text{C}$)することでフィルムの作成を行なった。その結果、全てにおいて自立フィルムの作製に成功した (Figure 3)。これは ACAT の多

重水素結合がポリマーの側鎖においても効果的に働いていることを示唆している。また構造確認はFT-IRにて行ない、グアナミン水素結合による吸収が 3405 cm^{-1} 、ベンゼン環の吸収が 1645 cm^{-1} 、 1475 cm^{-1} に、トリアジン環の吸収が 1654 cm^{-1} 、脂肪族鎖の吸収が $809\text{--}513\text{ cm}^{-1}$ に見られることから目的物の合成を確認している (Figure 4)。

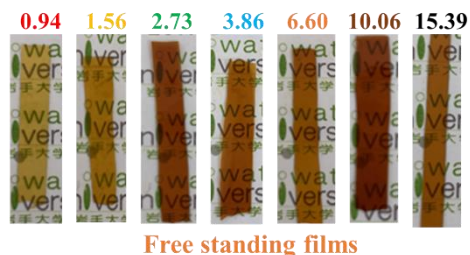


Figure 3. Film fabrication.

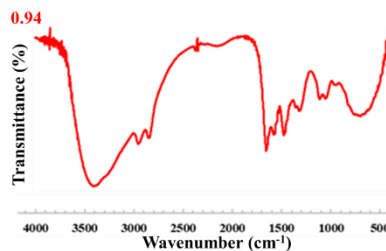


Figure 4. FT-IR spectra of PEI-ACAT_{0.94}.

引張り試験：引張り試験の結果を Figure 5, Table 2 に示す。引っ張り強度は $0.19\text{--}0.55\text{ MPa}$ と X の値が大きくなるほど増加した。これは ACAT の含有量が増えたことで水素結合による架橋密度が増加したためである。しかし破断伸びに関しては X = 3.86 までは $4\text{--}13\%$ と増加したが 10.06 の時、 7% と大きく低下した。これは ACAT の架橋密度が増加し、フィルムが脆くなったと考えられるが、他の理由もあると考え DMA 測定を行なった。

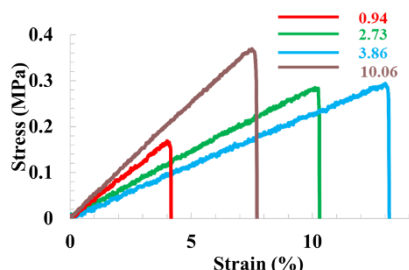


Figure 5. Stress-strain curves of PEI-ACAT_X.

Table 2. Result of tensile test.

ACAT /(EI+ACAT) (In mol × 10 ⁻³)	Thickness (μm)	T _s ^{a)} (MPa)	E _b ^{b)} (%)	T _m ^{c)} (MPa)
0.94	223	0.19	4	4.7
2.73	212	0.31	10	2.4
3.86	142	0.43	13	3.3
10.06	124	0.55	7	7.4

a) Tensile strength. b) Elongation at break. c) Tensile modulus.

DMA 測定：Figure 6 には貯蔵弾性率(E')と温度の関係を示している。チャートを見ると $-30\text{--}20\text{ }^{\circ}\text{C}$ あたりで弾性率が大きく低下し、X の小さい値のポリマーでは $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、X の大きいポリマーでは $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ でポリマーの弾性率が一定となり、フィルムが硬化していることがわかる。また貯蔵弾性率(E'')を見ると、 $30\text{--}70\text{ }^{\circ}\text{C}$ の間でポリマーの E'' が上がり、硬化していることが確認でき、これは PEI 鎖が運動したことで ACAT が再配列認め得ると考えられる (Figure 7)。tan δ のチャートからは、低温側には PEI に由来する緩和が温度 T₁ で、X の小さいポリマーに関しては高温側に ACAT の再配列に起因する緩和温度が T₂ で観測された (Figure 8)。それら tan δ のピークトップから得られた緩和温度を Table 3 に示す。

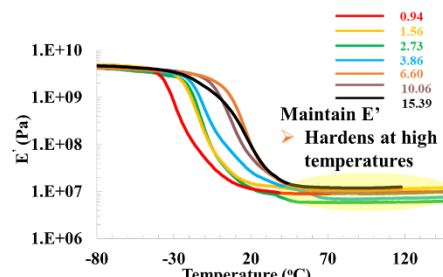


Figure 6. E' curves of PEI-ACAT_X.

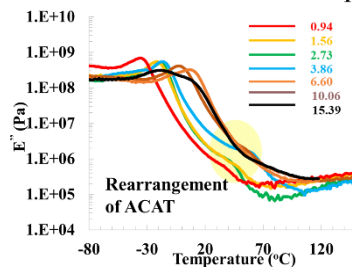


Figure 7. E'' curves of PEI-ACAT_X.

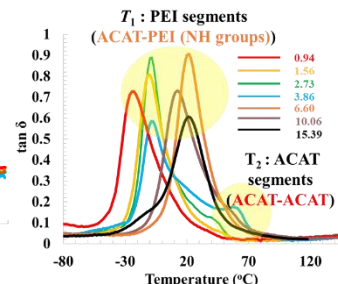


Figure 8. tan δ curves of PEI-ACAT_X.

Figure 9 には T₁、T₂ の温度をプロットしたグラフを示している。どちらのグラフも直線的に緩和温度が上昇しており、ACAT の導入量と相関が認められた。PEI 由来の緩和温度 T₁ は X が増加するにつれて $-23\text{--}21\text{ }^{\circ}\text{C}$ と大きく上昇していることがわかる。また T₂ は X = 0.94 - 3.86 の場合には観測されたが、興味深いことに X = 6.60 以上になると観測されなかった。これは X の値によって凝集形態

が異なるためであると考えられる。

Table 3. T_1 , T_2 from $\tan \delta$.

ACAT / (EI+ACAT) (In mol $\times 10^{-3}$)	T_1 ($^{\circ}\text{C}$) (PEI)	T_2 ($^{\circ}\text{C}$) (ACAT)
0.94	-23	37
1.56	-10	48
2.73	-8	42
3.86	-9	61
6.60	6	-
10.06	12	-
15.39	21	-

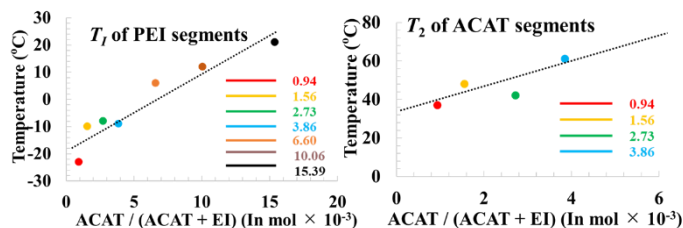


Figure 9. Plot of T_1 , T_2 .

凝集形態に関する考察：ポリマーの凝集形態について Figure 10 の模式図を用いて説明する。まず初めに $X < 3.86$ のポリマーの加熱による形態変化を説明する。低温では ACAT と PEI の NH との水素結合が発達し小さな水素結合による相が形成されているが、加熱すると一部の ACAT と PEI との水素結合が切れ、PEI 分子鎖が運動を開始し ACAT 同士での凝集が起こり、再配列を行なうことで大きな相を形成していることが考えられる。引張り試験では小さな相を形成している状態のサンプルを測定しており、水素結合による架橋密度が小さいためポリマーの自由度が大きいため破断伸びが向上したと考えられる。 $X < 6.60$ の場合では、1 分子あたりの ACAT の導入量が増加したため、ACAT と PEI の NH との水素結合が強く、加熱しても分子が動くことができなかったために再配列が起こらなかったと考えられる。そのため、引張り試験での破断伸びも大きく低下してしまっただと考えられる。

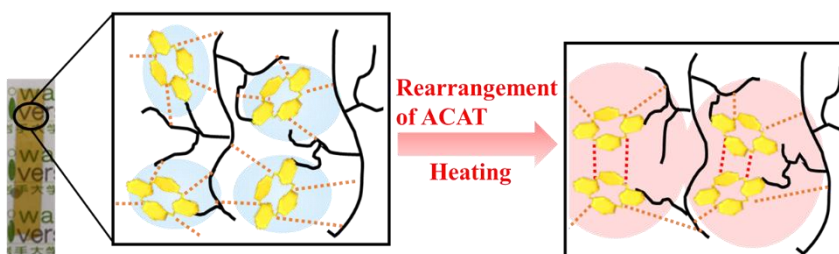


Figure 10. Phase change by annealing.

4. 結論

本研究では ACAT を *hb*-PEI ポリマーの末端に導入することで新規な水素結合性超分子(PEI-ACAT_X)を合成し、その分子運動を解明することを目的として実験を行なった。その結果、 $X = 0.94 - 15.39 \times 10^{-3}$ のポリマーを収率 80% 以上で合成に成功した。さらに全てのポリマーで自立フィルムの作成に成功した。これは *hb*-PEI の T_g が -53°C であることを考えると非常に興味深く、ACAT がポリマーの各所において、多重水素結合による物理的な架橋点を形成できることが示唆された。引張り試験では、引っ張り強度が 0.19 - 0.55 MPa と X の値が大きくなると増加した。これは水素結合による架橋密度が増加したためであるが、破断伸びは $X = 3.86$ までは 4 - 13% と増加していたが $X = 10.06$ の場合は 7% と大きく低下した。これは凝集形態による特性の違いであると考えられたため DMA 測定を行なった。その結果、 $\tan \delta$ の緩和温度が $X < 3.86$ では低温での ACAT と PEI の NH との水素結合由来の T_1 と ACAT の再配列に由来する T_2 が観測された。しかし $X < 6.60$ の場合では、1 分子あたりの ACAT の導入量が増加し、ACAT と PEI の NH との水素結合が強く、加熱してもポリマー鎖が熱振動できなかったために再配列が起こらず T_1 のみ観測されたと考えられる。以上のことより本研究では、新規な水素結合性超分子の開発とその凝集形態の解明に成功した。

参考文献

- (1) D. W. Wang and M. M. Fisher, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 671-677 (1983).
- (2) H. Sasaki, T. Kotaki, A. Fujimori, T. Tsukamoto, E. Suzuki, Y. Oishi and Y. Shibasaki, *RSC Adv.*, **10**, 1361-1370 (2020).