

## アザカリックスアレーン-トリアジン環の各種高分子鎖セグメント運動に対する影響

岩手大理工 芝崎祐二

### 【要旨】

高分子材料の簡便で迅速な高性能化、高機能化は、特に高分子工業分野においても注目されている課題の一つである。本研究では、テトラアザカリックス[2]アレーン[2]トリアジン(ACAT)ユニットを高分子鎖中に配置した化合物を設計、合成し、その効果を検証した。さらに、より簡便で迅速な高分子の性能改善、機能化を目指し、ACATの物理的な混合による影響についても検討した。

### 【緒言】

クラウンエーテルなどの環状化合物は、その金属イオンの特異的な包摂能を活用してセンサー材料などに展開される。これら機能団をポリマー中に導入すれば、フィルム化が容易となり、機能性材料としての用途展開が格段に広がるが、これら機能団は重合中に会合し、成長中のポリマー鎖が析出し、重合が停止してしまう。我々はACATが非平面構造体であることとトリアジン環の相互作用がそれほど強くないことに着目し、ACAT構造体を含む高分子群を設計、合成し、その骨格が高分子鎖にどのように影響を及ぼすのかについて研究を行ったので紹介する。

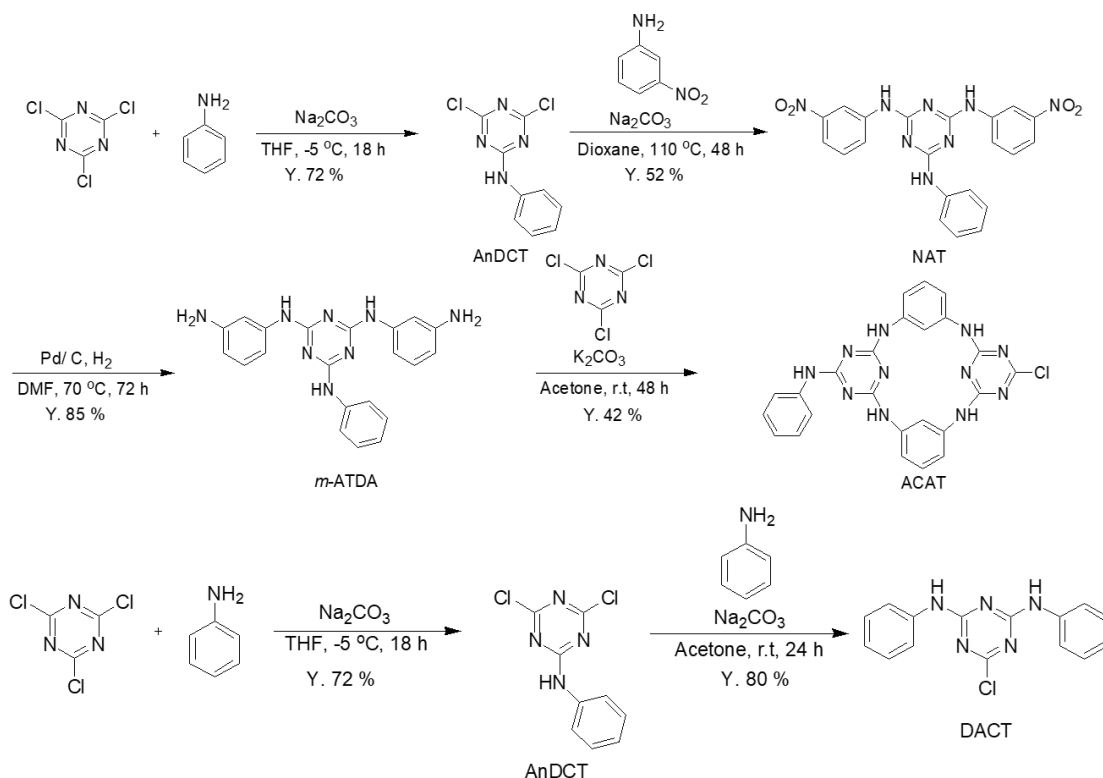
### 【実験】

#### 1. 共有結合を介してACATを導入

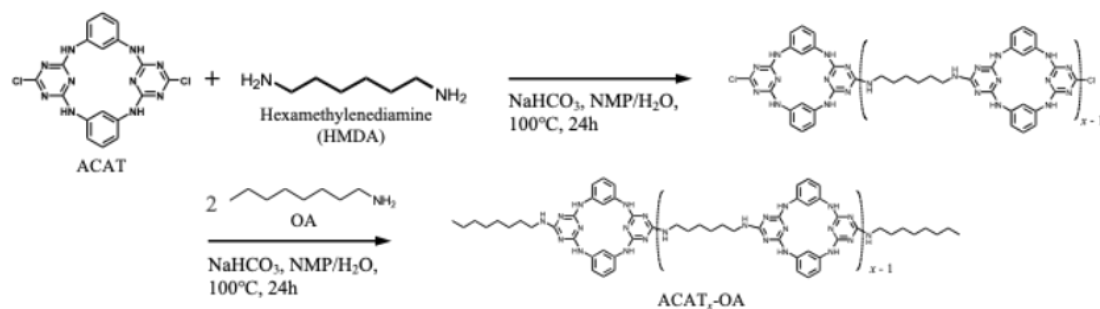
母体ポリマーとして、室温で液状であり、ACATと反応可能な多数のアミノ基を有するハイパーブランチポリエチレンイミン(*hb*-PEI、 $M_n = 1.8$  kDa)を選択した。フェニレンジアミンと塩化シアヌルから得られるACATはジクロリド体であり、PEIと反応させるとゲル化する可能性がある。そこで、一方のC-ClをC-NHPhで置換したモノクロリド体を設計、合成した。また、比較化合物として環構造を持たない1,3-ジアニリノ-5クロロトリアジン(DACT)を合成した(式1)。一官能性ACATはPEIとNMP中、90℃で攪拌することで反応させた。DACTは同条件下では導入が困難であったことから、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。

#### 2. ACATオリゴマーを合成し、添加剤として利用

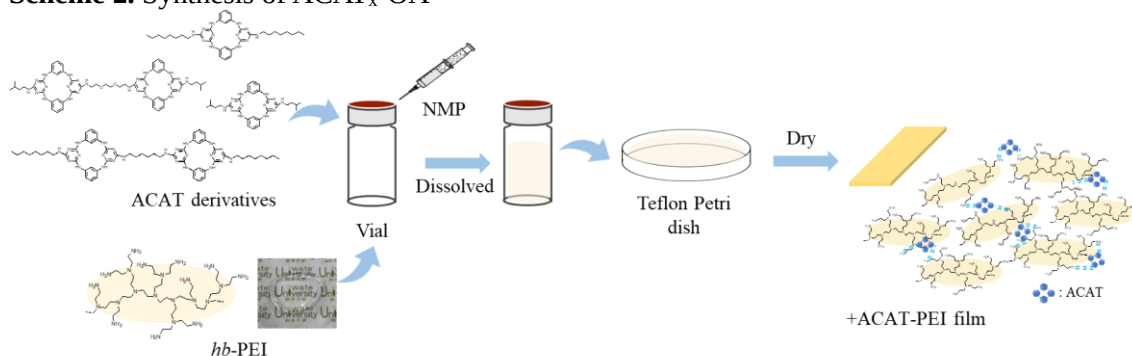
ACAT含有オリゴマーとして、末端にオクチルアミン(OA)、スペーサーにヘキサメチレンジアミン(HMDA)を持つ化合物ACATオリゴマー( $ACAT_x$ -OA)の合成を行った(式2)。たとえば、ACATユニットを平均で2か所有する $ACAT_2$ -OA合成は、HMDAに対して二当量のACATジクロリドをNMP:H<sub>2</sub>O = 2:1の混合溶媒中、100℃、24時間反応させた後、末端封止剤として二当量のOAを加え、さらに100℃、24時間攪拌することで行った(収率95%)。得られた各 $ACAT_x$ -OAと分子量10 kDaの*hb*-PEIをNMP中で混合して、混合溶液をテフロンシャーレに展開、乾燥させることで混合物フィルムを作製した(図1)。オリゴマーの構造解析は赤外吸収スペクトル(FT-IR)、核磁気共鳴スペクトル(<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR)により行った。フィルムの物性評価は、熱機械分析(TMA)、動的熱機械分析(DMA)、引張試験、FT-IRにより行った。



**Scheme 1.** Synthesis of monofunctional ACAT and DACT



**Scheme 2.** Synthesis of ACAT<sub>x</sub>-OA



**Figure 1.** Preparation of PEI-ACAT mixed films

### 【結果と考察】

#### 1. 共有結合を介して ACAT を導入

ACAT、DACT はそれぞれ 13.4、57.6 % の収率で得られた。これらそれぞれを求核置換反応により PEI 内部に導入した。導入率は仕込み比とほぼ一致することがわかった。導入された ACAT あるいは DACT は、<sup>1</sup>H NMR において定量し、この反応条件でほぼ定

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。PEI-DACT<sub>x</sub>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。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、フィルム化が達成できたことは、ACAT が PEI 分子間を効果的に多重水素結合させ、分子の流動を効果的に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、非常に効果的に分子間相互作用が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へと変化した。

さらなる特性を解明すべく、厚さ 60  $\mu\text{m}$  のフィルムを作製して TMA を測定した。PEI の  $T_g$  は -53  $^{\circ}\text{C}$  であり、常温では液状である。これに対して ACAT を 6wt% 導入しただけで、フィルム作製が可能となり、TMA から見積もられる  $T_g$  は 59.9  $^{\circ}\text{C}$  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。

より詳細な知見を得るために、PEI-ACAT<sub>20</sub>、PEI-ACAT<sub>30</sub> の DMA 測定を行った。PEI-ACAT<sub>30</sub> のフィルム (5mm×3.5mm×60 $\mu\text{m}$ ) 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  $^{\circ}\text{C}$  付近で貯蔵弾性率は 3.6 MPa で一定値となり、85  $^{\circ}\text{C}$  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-ACAT<sub>20</sub> 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  $^{\circ}\text{C}$  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  $^{\circ}\text{C}$  で 9.4 MPa となり、121  $^{\circ}\text{C}$  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-ACAT<sub>30</sub> 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。

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 $\mu\text{m}$ ) の引張試験を行った。PEI-ACAT<sub>20</sub> 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% 程度までの領域で弾性率 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。

## 2. ACAT オリゴマーを合成し、添加剤として利用

高分子鎖中に ACAT ユニットを導入することで、ポリマーの性能改善につながることもわかったが、工業的にはこのような手法は合成工程数が増加することから適切ではない。そこで、ACAT 環の多重水素結合性を利用して簡便で迅速に既存のポリマーの改善ができないかどうかを検討した。高分子添加剤として ACAT<sub>1</sub>-OA をデザイン、合成した。すなわち、NMP: H<sub>2</sub>O の 2: 1 の混合溶媒中で塩基に炭酸水素ナトリウムを使用して 100°C で 24 時間反応を行った。反応後、反応溶液を蒸留水中に投下した後、析出した白色沈澱を濾別して MeOH で還流することで残存する NMP の除去を行った。構造は <sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR、FT-IR、GPC により確認した。FT-IR では、ACAT<sub>2</sub>-OA では 3413、3280 cm<sup>-1</sup> にそれぞれ遊離、水素結合性 N-H 伸縮振動、2926、2854 cm<sup>-1</sup> に脂肪族 C-H 伸縮振動、1574 cm<sup>-1</sup> にトリアジン C=N 伸縮振動、1527、1447 cm<sup>-1</sup> に芳香族 C=C 伸縮振動、1166 cm<sup>-1</sup> にトリアジン C-N 伸縮振動の吸収が認められた。ACAT<sub>3</sub>-OA、ACAT<sub>4</sub>-OA でも同様のスペクトルデータが得られた。表 1 には、各化合物の仕込み比、収率、<sup>1</sup>H-NMR の末端解析から算出した平均重合度、GPC により測定したポリスチレン換算分子量、分子量分布を示している。いずれの場合にも、目的化合物がオリゴマーとして得られていることを確認した。

**Table 1.** Synthesis of ACAT<sub>x</sub>-OA

| ACAT: HMDA: OA<br>(in mol) | ACAT                 | HMDA<br>(mg) | OA<br>(mg) | Yield<br>(%) | $\bar{x}$ <sup>a)</sup> | $M_n$<br>(GPC) |
|----------------------------|----------------------|--------------|------------|--------------|-------------------------|----------------|
| 2: 1: 2                    | 1.0 mmol<br>(439 mg) | 58.1         | 129        | 95           | 1.0                     | 1110           |
| 3: 2: 2                    |                      | 77.5         | 86.2       | 87           | 2.0                     | 1550           |
| 4: 3: 2                    |                      | 87.2         | 64.4       | 82           | 3.1                     | 1990           |

a) Determined by <sup>1</sup>H-NMR

各 ACAT 化合物を PEI の繰り返し単位であるエチレンイミン (EI) に対して 0.25 - 5.0 mol% 加え、これらの物理混合物 (+ACAT-PEI) フィルムを作製した。一分子中に含まれる ACAT ユニット数が 1 つの化合物である ACAT<sub>1</sub>-OA と 2 つである ACAT<sub>2</sub>-OA は ACAT ユニット添加量 0.25、1.5、5.0 mol% のサンプルを作製した。また、一分子中の ACAT ユニット数の増加による影響を評価するべく、ACAT<sub>3</sub>-OA、ACAT<sub>4</sub>-OA を 1.5 mol% 添加したサンプルも併せて作製した。作製したフィルムのうち、ACAT<sub>5.0</sub> mol% のサンプルはフィルムが硬く自己支持性とはならなかったが、それ以外ではいずれも柔軟なフィルムとなった。そこで、これら作製した +ACAT-PEI フィルムの引張試験を行い、機械特性を評価した。ACAT<sub>1</sub>-OA (0.25, 1.5 mol%) と ACAT<sub>2</sub>-OA (0.25, 1.5, 5.0 mol% 添加) フィルムの応力-ひずみ試験で得られた機械特性を示す (表 2)。

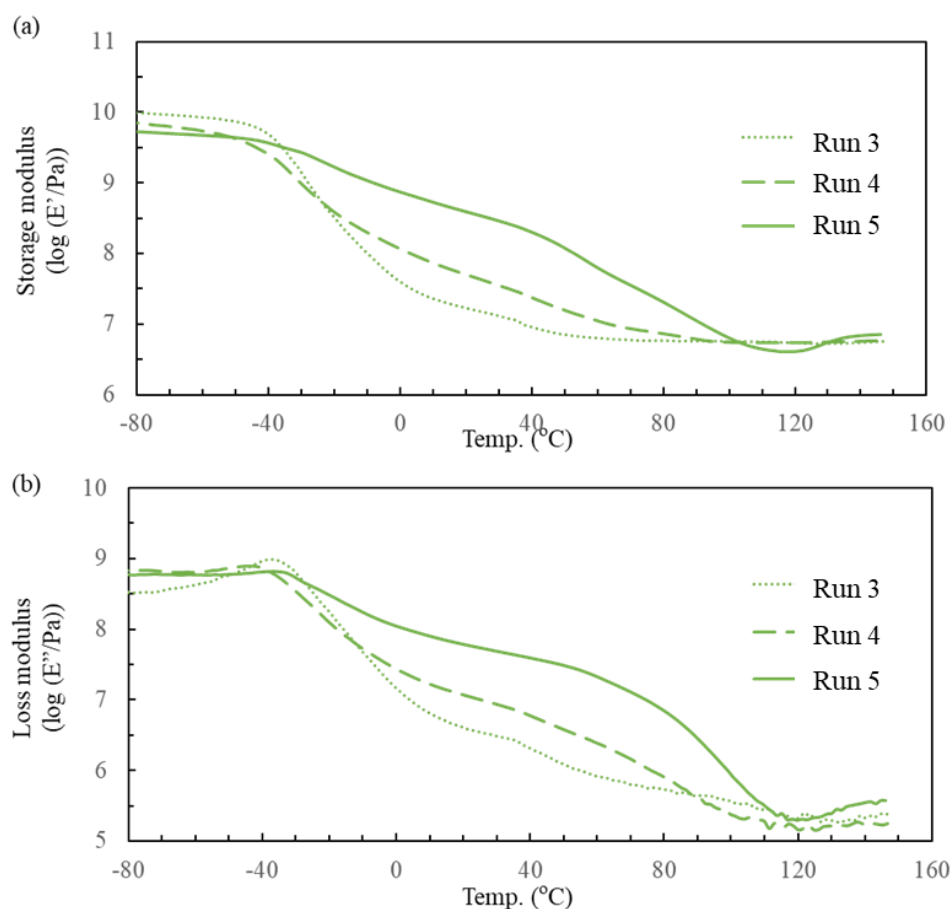
**Table 2.** Mechanical properties of +ACAT-PEI films

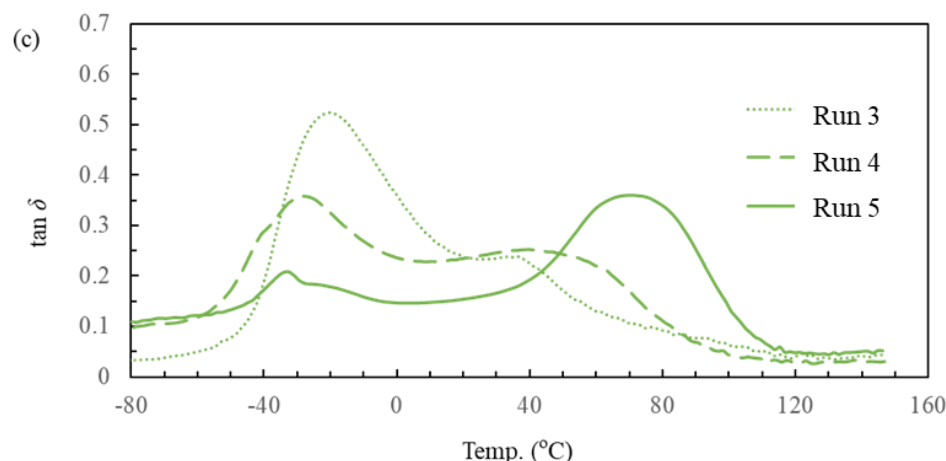
| Run | ACAT<br>derivative    | mol%<br>(ACAT vs EI) | Thickness<br>(μm) | $\sigma_M$ <sup>a)</sup><br>(MPa) | $\varepsilon_B$ <sup>b)</sup><br>(%) | $E_t$ <sup>c)</sup><br>(MPa) |
|-----|-----------------------|----------------------|-------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|------------------------------|
| 1   | ACAT <sub>1</sub> -OA | 0.25                 | 275               | 0.29                              | 7.7                                  | 3.2                          |
| 2   |                       | 1.5                  | 243               | 0.47                              | 6.1                                  | 2.9                          |
| 3   | ACAT <sub>2</sub> -OA | 0.25                 | 216               | 0.41                              | 6.0                                  | 9.6                          |
| 4   |                       | 1.5                  | 239               | 0.32                              | 16                                   | 3.7                          |
| 5   |                       | 5.0                  | 469               | 3.5                               | 5.3                                  | 141                          |

a) tensile strength, b) tensile strain at break, c) tensile modulus

Run 1, 2 を比較すると、添加量の増加による機械特性への影響はわずかだった。一方で、Run 3 - 5 を比較すると、ACAT ユニット添加量が 0.25 % から 1.5 % に増加すると破断伸びが約 2.7 倍となり、5% になると破断伸びは低下するが、引張強度が 3.5 MPa まで劇的に向上することが確認できる。すなわち、ACAT<sub>2</sub>-OA では ACAT<sub>1</sub>-OA と比較して、添加量を増加させると効果的に ACAT-PEI 間での相互作用が形成され、機械特性を改善できることが示された。

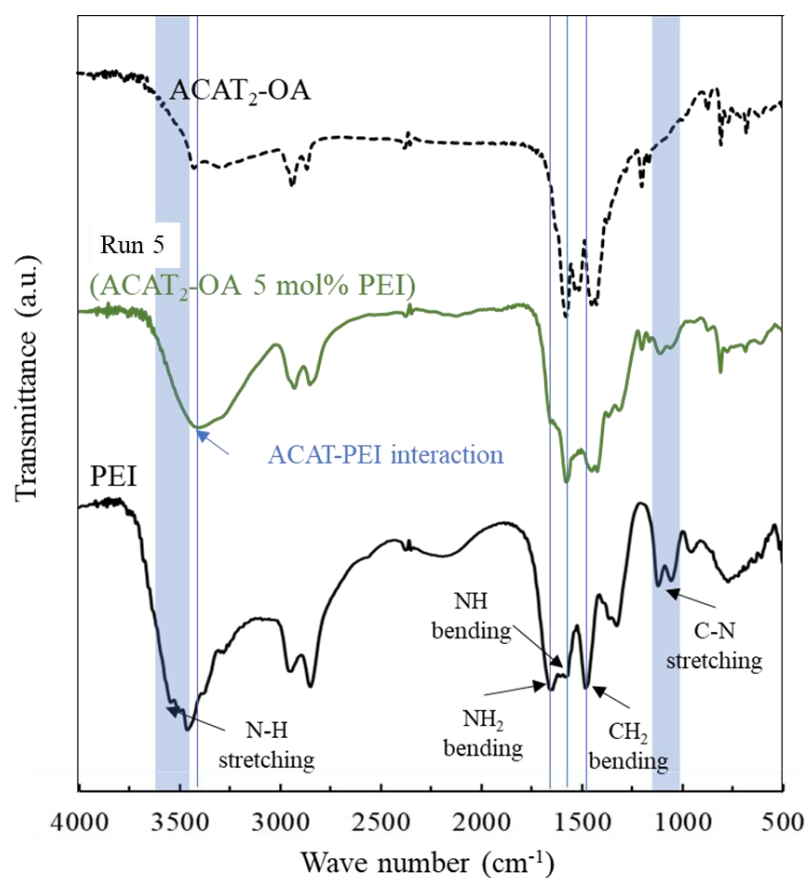
DMA 測定を行うことで、+ACAT-PEI フィルムの物性について、粘弾性の観点からさらなる評価を行った。はじめに ACAT 添加量による粘弾性への影響を評価するため、ACAT ユニット添加量 0.25, 1.5, 5.0 mol% のフィルムを作製した ACAT<sub>2</sub>-OA 添加フィルム (Run 3, 4, 5) での比較を示す (Figure 2)。貯蔵弾性率は -40°C 付近から PEI ドメインが軟化することで減少を始める。この減少の程度を比較すると、Run 5 では Run 3, 4 よりも明らかに弾性率の低下が抑制されていることが認められる。また、 $\tan \delta$  には -15°C 以下の低温側と 40 - 80°C の高温側に 2 つのピークが現れた。低温側ピークは PEI ドメインの軟化を現す。一方で高温側は ACAT-PEI 間の水素結合の切断に起因する。そのため ACAT 添加量の増加に伴い低温側ピークは減少し、高温側ピークは増大した。なお貯蔵弾性率が 120°C 以上でも一定のまま維持され、ゴム状平坦領域が認められることから、切断される水素結合は一部であると考えられる。これらから ACAT 添加量が増加に伴い、ACAT-PEI 間での水素結合ネットワークが発達することで PEI 鎖の熱振動が抑制されていると示唆される。そのため ACAT 添加量の多い Run 5 は室温での弾性率が高いまま維持されており、引張試験による評価の際には優れた機械特性を発揮したと考えた。





**Figure 2.** DMA profiles of +ACAT-PEI (Run 3 - 5), (a) storage modulus, (b) loss modulus and (c)  $\tan \delta$  vs. temperature

**Figure 3** には Run 5 の+ACAT-PEI フィルムと ACAT 単体、*hb*-PEI 単体の FT-IR スペクトルを示した。*hb*-PEI では  $3700\text{ cm}^{-1}$  付近、高波数側に見られていた N-H 伸縮振動の吸収が、ACAT 強化 PEI では低波数側へとシフトしている。また、 $1600\text{ cm}^{-1}$  の  $\text{NH}_2$  の変角振動、 $1490\text{ cm}^{-1}$  の  $\text{CH}_2$  の変角振動、 $1100\text{ cm}^{-1}$  付近の C-N の伸縮振動 ACAT 化合物の添加によって、著しく強度が減少していることが認められた。特に、 $\text{NH}_2$  の変角振動が大幅に減少しているのに対して、NH 変角振動の変化はわずかである点が特徴的である。これらの結果から、ACAT は *hb*-PEI 末端の  $\text{NH}_2$  と水素結合を形成していると考えた。



**Figure 3.** FT-IR spectra of ACAT<sub>2</sub>-OA, PEI and +ACAT-PEI (Run 5 (ACAT<sub>2</sub>-OA 5 mol%))



以上、ACAT 化合物は PEI などの水素結合性高分子化合物と物理混合しても相溶して性能を大幅に向上させることが可能であった。そこで、ACAT 導入化合物の機能性について評価すべく、+ACAT-PEI のステンレス (SUS)、銅、チタン、アルミニウムの 4 種の金属に対する接着特性の評価を行った。サンプルは ACAT<sub>1</sub>-OA、ACAT<sub>1</sub>-IAA、ACAT<sub>2</sub>-OA をそれぞれ 0.25, 1.5, 5.0 mol% 添加の +ACAT-PEI フィルム作製時の NMP 溶液を調製する際に、高濃度の 70 wt.% に調製したものを使用した。接着試験のサンプルは 25 mm × 12.5 mm の接着面に溶液を 5 mg 塗布し、接着面をクリップで固定して 120°C で 1 時間減圧乾燥させることで作製した (Figure 4)。接着力の試験は引張試験機を用いて接着面の剪断応力から評価した。結果を Figure 5 に示す。なお、ACAT ユニット数は 2 以上では添加による物性の変化に大きな影響はないことが引張試験、動的粘弾性測定により示されたため、ここでは ACAT<sub>x</sub>-OA (x = 3, 4) 添加 PEI での評価は行っていない。

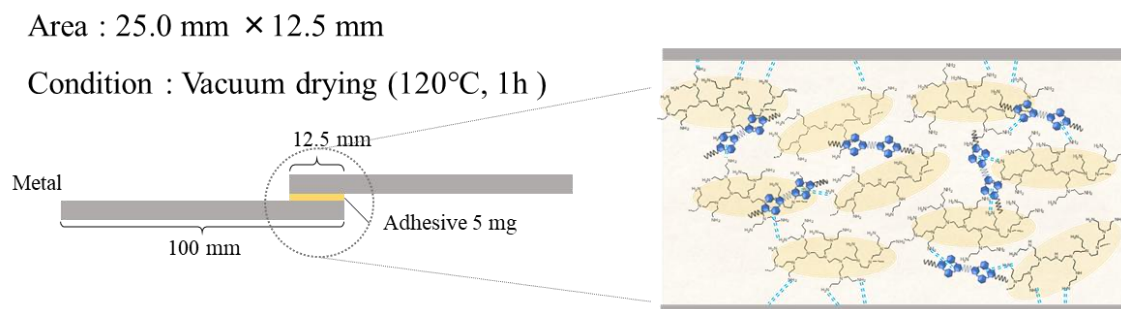


Figure 4. Preparation of adhesion test samples

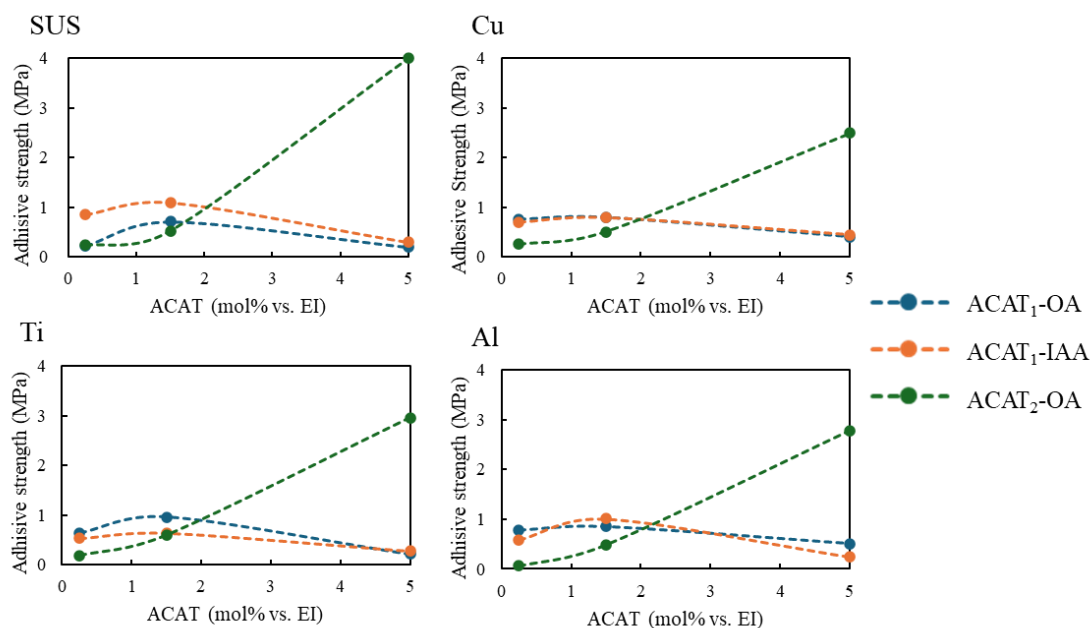


Figure 5. Shear strength test of ACAT-functionalized PEI adhesive (1mm/min).

ACAT ユニットの 1 つ持つ ACAT<sub>1</sub>-OA、ACAT<sub>1</sub>-IAA (イソアミルアミン置換物) では ACAT 添加量が 1.5 mol% まではわずかに強度が増加したが、5 mol% になると接着力は低下した。これは +ACAT-PEI フィルム作製時と対応している。Run 3, 6 (5.0 mol% の ACAT<sub>1</sub>-OA、ACAT<sub>1</sub>-IAA を添加) では脆いフレーク状の物質となり、PEI の機械強度の向上を達成することができなかったことから、材料強度が向上しないために接着力は低かったといえる。一方で、ACAT<sub>2</sub>-OA では 0.25 – 5 mol% に ACAT 添加量が増加すると

ともに接着強度が増加し、いずれの金属においても 3 - 4 MPa 程度の接着強度を示した。こちらでも 5 mol% の ACAT<sub>2</sub>-OA を添加した Run 9 の +ACAT-PEI が格段に優れていたフィルムの機械強度の傾向と一致している。このことから +ACAT-PEI の金属面での接着力には材料自体の強度が大きく寄与することが認められた。また、様々な金属で良好な接着特性を示したのは、金属表面に形成された不動態被膜に存在する水酸基と PEI のアミノ基あるいは ACAT ユニットの分子間相互作用が界面で十分に形成されたためだと考えられる。特に SUS では ACAT<sub>2</sub>-OA 添加量 5.0 % では高い接着強度を示している。ただし測定に使用した引張試験機の最大荷重が 1 kN のため、接着面が破断するまで試験を実施できなかった。そのため表記した 4 MPa 以上の接着強度を持つと考えられる。

このように +ACAT-PEI は ACAT<sub>2</sub>-OA を 5 mol% 添加した場合に最も良好な接着特性を示した。ここまでの試験で溶媒として NMP を用いており、乾燥温度が 150°C と高温条件を必要とした。そこで、溶媒に蒸留水を用いて乾燥温度 80°C で接着試験を同様に実施した。溶媒による +ACAT-PEI の接着特性の比較を以下に示す (Table 3)。

**Table 3.** Adhesion properties of +ACAT-PEI with solvent (NMP and H<sub>2</sub>O)

| Solvent          | ACAT derivative       | mol% (ACAT vs. EI) | Adhesive strength (MPa) |     |     |     |
|------------------|-----------------------|--------------------|-------------------------|-----|-----|-----|
|                  |                       |                    | SUS                     | Cu  | Ti  | Al  |
| NMP              | ACAT <sub>2</sub> -OA | 5.0                | 4.0                     | 2.5 | 3.0 | 2.9 |
| H <sub>2</sub> O |                       |                    | 0.6                     | 0.7 | 0.6 | 1.0 |

溶媒に蒸留水を用いた場合でも金属板を接着することはできたが、NMP の場合と比較して接着力はいずれの金属においても低下した。これは ACAT 化合物の水への溶解性が低く、系中に均一に分散できなかったことで、ACAT ユニットの PEI 間での水素結合による材料強度の向上効果が十分に発揮されなかったためである。溶媒に水を用いることで、より低い乾燥温度での金属接着を実現することができたが、高い接着強度を実現するためには ACAT ユニットの系中で均一に分散する必要があることが示された。

### 【結論】

以上、本研究では、ACAT 化合物の分子間相互作用力を利用した新規ポリマー材料の開発と既存ポリマー材料への高性能化、高機能化について述べた。新規環状化合物である ACAT モノクロリドを合成し、分子量 10 kDa の PEI の分岐末端に導入することで新規水素結合性超分子化合物の開発を行なった。ACAT モノクロリドは 4 段階反応で合成され、PEI への導入も可能であり、合成したポリマー全てで自立フィルムの作製に成功した。この結果は、ACAT の多重水素結合が、ポリマーの主鎖だけでなく側鎖においても有効に働いていることを大きく示唆している。また引張り試験を行なったところ破断伸びが 4 - 13 % となり、フィルムの挙動は比例関数的に伸長した。これは水素結合が断続的に続くという超分子的な相互作用によるものだと考えられた。また引っ張り強度は 0.19 - 0.55 MPa と、ACAT の導入量が増加するほど大きくなった。これは水素結合による物理的な架橋点が増えたことに起因する。さらに ACAT を PEI に物理混合するだけで、多重水素結合ネットワークが発達し、高い機械特性が付与されることが認められた。機能性の付与という観点で、各種金属板の接着剤としての効果を確かめた。混合物の NMP 溶液を塗布して乾燥するだけで、各種金属に対して効果的に接着することが明らかとなり、ACAT 化合物が性能のみならず、機能化も付与可能であることを明らかにした。