

令和 6 年 6 月 19 日現在

機関番号：11201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05178

研究課題名(和文)アザカリックスアレーントリアジン環の相互作用の解明とポリマー材料への展開

研究課題名(英文) Study of the interaction between azacalixarenetriazine moieties and the application to polymer materials

研究代表者

芝崎 祐二 (Shibasaki, Yuji)

岩手大学・理工学部・教授

研究者番号：90323790

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：アザカリックスアレーントリアジン(ACAT)を含むポリマーが従来型の鎖式ポリマーと比較して格段に高い耐熱性と機械特性を示しながら、フィルムは溶媒可溶であり、優れた光透過性、無着色性を有することを見出した。ACAT相互作用についてモデル化合物を合成して赤外分光法ならびに核磁気共鳴法による解析、超分子化について検討を行った。さらにポリジメチルシロキサン(PDMS)、ポリエチレンイミン(PEI)鎖中にACATを化学結合あるいは物理的に導入し、ACATが発現する相互作用力がポリマー中でどのように作用するのかを検討した。さらに金属イオンの捕捉実験も行い、ポリマー鎖中への効率的なイオンの捕捉に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

カリックスアレーンは分子間相互作用が強すぎるため、ポリマー内に導入すると凝集し、ポリマーが溶けなくなる問題があった。一方で、もし導入できれば、カリックスアレーンの持つ分子認識能などを簡単に材料化できるという点で魅力的であった。今回、アザカリックスアレーントリアジンを用いてポリマー内部に化学的、物理的に導入し、それらがポリマーの溶解性を著しく損なわないこと、導入により機械特性、熱特性の大幅な改善が見られたことを確認し、このカリックスアレーン誘導体がポリマーの添加剤として非常に有用であることを示した。このアイデアは今後、幅広い高分子材料分野で応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：Polymers containing azacalixarenetriazine (ACAT) exhibit significantly higher heat resistance and mechanical properties compared to the traditional linear-type polymers, while the films are soluble in polar aprotic solvents. The films also have excellent light transmission, and are colorless. To elucidate the ACAT-ACAT interaction in detail we synthesized several model compounds and the structures were well characterized by NMR and IR spectroscopy. Furthermore, we prepared the composites of PDMS or PEI with the ACAT model compounds, and investigated the resulting film properties. We also studied the metal capture behavior of the prepared composite films and the film properties were elucidated in detail.

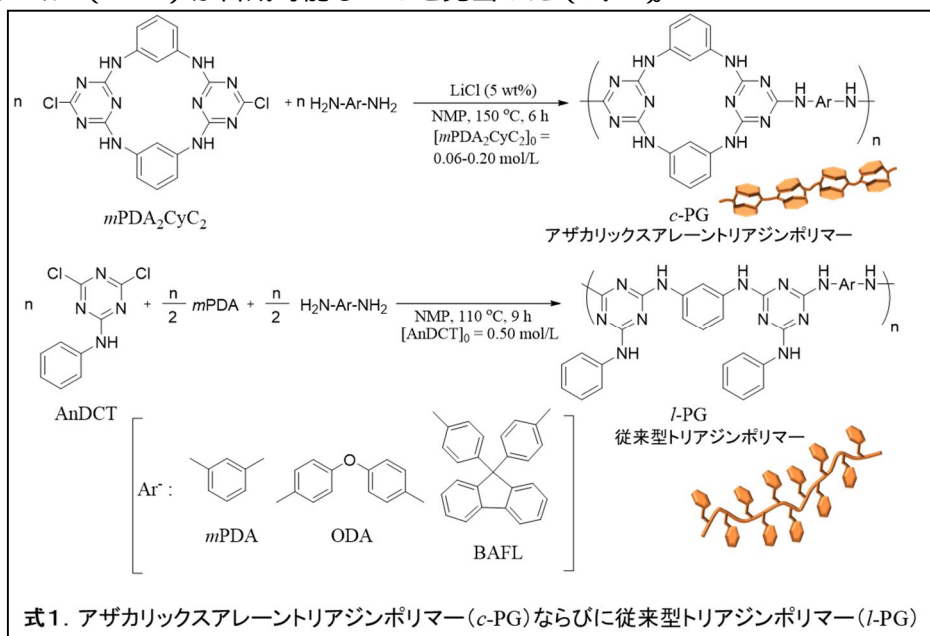
研究分野：高分子材料

キーワード：カリックスアレーン 多重水素結合 高分子材料 超分子 金属イオン捕集

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

我々は様々なジクロロトリアジン誘導体を希釈条件下で2官能性求核剤と反応させ、環化物が優先的に得られることを確認している。2004年にWang等は、塩化CyCと2当量の*m*-フェニレンジアミン(*m*PDA)を反応させて3量体(CyC-*m*PDA-CyC)を合成し、これをさらに1当量の*m*PDAと反応させると、選択的に4量体環状化合物であるアザカリックスアレーントリアジンジクロリド(*m*PDA₂CyC₂)が生成することを見出した。この化合物の結晶構造解析では、カリックスアレーン面に対して2つの*m*PDA環が約56°上向きに、さらに2つのトリアジン環が約31°下向きに配置された**やや高い骨格**を有している。*m*PDA₂CyC₂は両末端にトリアジンクロリド基を有する2官能性モノマーとして利用できることから、我々はさっそくこの化合物を合成し、ジアミンモノマーを用いて**主鎖にACATを有するポリマーが合成可能かどうか**検討した。その結果、通常の低温溶液重合法では重合開始直後にゲル化が認められた。そこで、ポリマー主鎖中に配置されるACAT間の水素結合を切断する目的で、重合溶液中にルイス酸であるLiClを加え、0.2 mol/L以下という低濃度で重合を行うことで、物理ゲルの生成を回避、低濃度であるにもかかわらず、数平均分子量3万を超える芳香族ポリグアナミン(*c*-PG)が見出された(式1)。



このポリマーはカリックスアレーン構造体を高い濃度で含有するにもかかわらず溶媒への溶解性を示し、溶媒キャスト法によるフィルム成型が可能であった。これは *m*PDA₂CyC₂ が空間的に高い骨格を持っているからであり、*m*PDA₂CyC₂ 間にはNH基による多重水素結合が期待できる一方で、それらの結合が強すぎず、溶媒分子の侵入を許容したためである。*c*-PG (ジアミンモノマーとして4,4'-オキシジアニリン(ODA)を使用)の熱、機械特性、光学特性を表1に示す。比較のため、従来型の鎖式ポリグアナミン(*l*-PG)を合成し、その結果を列記した。*l*-PGのガラス転移温度(T_g)は163、5%熱重量減少温度は430であったのに対して、主鎖にACATを有する*c*-PGでは、これらの値が大幅に上昇した(特に T_g は**200 近い上昇を示した**)。私たちにとってこの結果は驚愕であり、さらなる研究を是非とも進めたいと考え、動的熱力学測定(DMA)を行った。*c*-PG(ODA)の貯蔵弾性率 E' は200で小さな緩和、380で大きな緩和が認められる。前者はポリマー鎖の再配列、後者は T_g に由来する。しかし、 E' の低下幅はわずか1桁であり、一般的な熱可塑性ポリマーの低下幅と比較して非常に小さい。 E' はすぐに再上昇を開始しており、フィルムが軟化せずに分子運動が大きく制限されていることを示している。*c*-PG(BAFL)では、やはり200で小さな緩和が認められ、400を超えたところで T_g に由来する大きな緩和が認められた。装置の測定許容範囲を超えてしまったため、 E' の低下幅を知ることはできていないが、熱可塑性ポリマーの T_g としては最高レベルの値であると言える。興味深いことにTan δ を見ると T_g 付近で小さなピークが認められる。一般的な熱可塑性ポリマーの場合にはTan δ は1程度であることから、今回合成された0.1未満という値は驚くべき小ささである。言うまでもなくTan δ は貯蔵弾性率と損失弾性率の商であり、Tan δ が大きいほど純粘性体、小さいほど完全弾性体に近い。通常のポリマーはTan δ は1付近であり、粘弾性体として振る舞うが、**我々**

の開発した *c*-PG がほぼ完全弾性体であることがわかる。これは鎖式の熱可塑性ポリマーとしては異例である。この事実は間違いなく、主鎖に配置された ACAT が強固で密な分子間相互作用によりフィルム内のポリマー鎖間を物理架橋していることを示唆するものである。

表 1 . 代表的 *c*-PG と *l*-PG の物性

試料	ジ ア ミン	T_g^b (°C)	T_{d5}^c (°C)	Char ^d (%)	CTE ^e (ppm/K)	σ_{TS}^f (MPa)	E_b^g (%)	E_g^h (GPa)
<i>c</i> -PG	ODA ^a	357	515	60	38	151	4.4	6.3
<i>l</i> -PG		163	430	56	85	76	1.6	5.4

^aODA: 4,4'-オキシジアニリン. ^bガラス転移温度 (TMA により決定). ^c5%熱重量減少温度 (窒素雰囲気). ^d800 °C での灰分. ^e線熱膨張係数. ^f引張強度. ^g破断伸び. ^h引張弾性率.

2 . 研究の目的

本研究ではこれら事前検討結果をもとに、ACAT 間での相互作用力の解明、ACAT の密度や配置がポリマーに及ぼす影響、ACAT を低分子量化合物に導入することで超分子化合物構築の可能性、金属イオンとの複合化などの研究の実施と水平展開を目的とした。

3 . 研究の方法

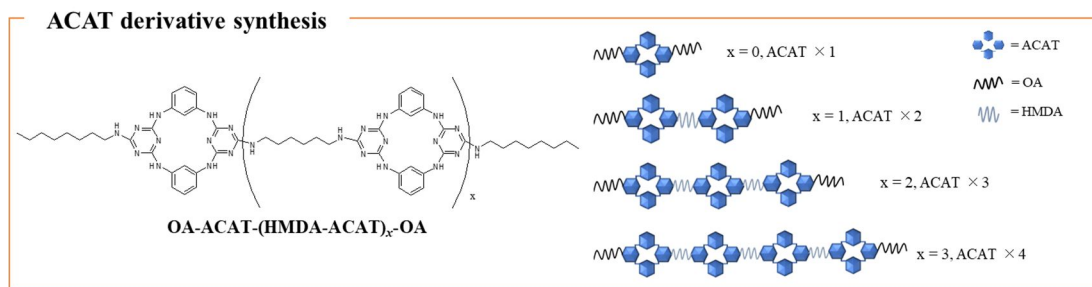
ACAT 含有ポリマーならびに ACAT 含有各種オリゴマーを合成し、それらの構造を NMR、IR などと同定する。さらに、ACAT の効果を確認するため、熱分析、伸長試験を実施する。

4 . 研究成果

アザカリックスアレーントリアジン添加物の合成と PEI との相互作用

上述したように、*c*-PG はアザカリックスアレーントリアジン環の穏やかな多重水素結合が生成したポリマーの機械特性や熱特性を向上させたと考えた。その意味では、この相互作用力を解明することが最も重要な点となる。

上記を踏まえ、アザカリックスアレーントリアジン環を含むモデル化合物を設計、合成し、その相互作用を赤外吸収スペクトルにより調査した。



式 2 . *m*PDA₂CyC₂ 含有モデル化合物群の合成

式 2 に示すように、アザカリックスアレーントリアジンジクロリドを合成し、これにオクチルアミンを反応させた化合物を合成した。2 個以上のアザカリックスアレーントリアジン環を含む化合物の合成は、ヘキサメチレンジアミンとアザカリックスアレーントリアジンジクロリドの仕込み比を 1:2、2:3、3:4 と変え、最後にオクチルアミンを反応させることでオリゴマーとして合成した。なお、目的化合物はほぼ定量的に得られた。モデル化合物群において明確な凝集形態の差異が観測されなかったことから、高分子化合物であるハイパーブランチポリエチレンイミン (*hb*-PEI) をマトリックスとした場合の観察を行った。表 2 には、環を 1 つ含むモデル化合物を分子量 1 万の *hb*-PEI に対して 1.4、22、45 wt% 混合した際の混合物の形態を示す。前者 2 つのサンプルでは粘性液体、粘性固体であり、45 wt% 添加物では粘着性のない固体となった。元々液体である *hb*-PEI が固体となった添加量、run 2 の条件を中心に、環の枚数を増加させた場合の効果を検証した。表 2 の run 2 の条件で NMP 溶液を調製し、テフロンモールドに注ぎ、減圧下、NMP を留去したところ、すべての条件で複合フィルムの成型を達成した (表 3)。いずれのフィルムも柔軟であり、折り曲げることが可能であった。

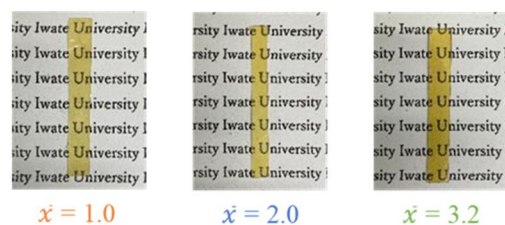
表2 . 環1つのモデル化合物の *hb*-PEI への添加効果

Run	ACAT / (EI + ACAT) (in mol $\times 10^{-3}$)	ACAT derivative (wt %)	Appearance
1	0.94	1.36	Yellow viscous liquid
2	15	22.1	Yellow viscous solid
3	30	44.9	Yellow solid



表3 . 環を1 3つ有するモデル化合物の *hb*-PEI への添加効果

Run	\bar{x}	ACAT derivative (wt %)	Appearance
1	1.0	19.3	Yellow solid
2	2.0	18.8	Yellow solid
3	3.2	18.3	Yellow solid



hb-PEI マトリックス中にモデル化合物を均一分散させることができたことから、モデル化合物の状態をIRスペクトルにより調査した(図1)。調製したフィルムを250℃まで加熱し、そのままIRチャンバー内で徐冷した。加熱直後から各徐冷時間におけるIRスペクトルを図1左に示す。加熱直後において、水素結合性グアナミン N-H の吸収が消失していた。しかしこの吸収は冷却時間とともに観測されるようになり、徐冷10分以降でその吸収強度はほぼ一定に達した。このサンプルを再度250℃に加熱してIR測定を行ったところ、同様に、加熱直後において水素結合性 N-H による吸収が完全に消失したが、10分以降で再出現した吸収の強度が一定に達した。上記検討結果から、アザカリックスアレーントリアジン化合物に関して、以下の結論を誘導できる。

- *m*PDA₂CyC₂ は DMSO 溶液中では分子間あるいは分子内の相互作用は存在せず、溶媒である DMSO により高度に溶媒和されている。すなわち、N-H による *m*PDA₂CyC₂ 同士の水素結合は存在しない。
- *m*PDA₂CyC₂ は KBr ペレット中において、強い NH 水素結合を持っている。マトリックスを *hb*-PEI に変更した場合にも 3000cm⁻¹ を超えたところに幅広い吸収がみられることから、*hb*-PEI 中においても NH の水素結合が発達していることがわかる。一方、この水素結合がアザカリックスアレーントリアジン添加物間にのみはたらいているのか、あるいは環と *hb*-PEI 間ではたらいているのかは IR の吸収が重なっていることから識別できない。
- *hb*-PEI は常温で流動性液体であるが、アザカリックスアレーントリアジン添加物存在下で固体となり均一なフィルムを作製できたことから、NH 多重水素結合は環と *hb*-PEI 間との間に発達していると考えられる。
- 発達した水素結合ネットワークは 250℃ で一旦切断されているようであるが、冷却することで速やかに再生する。このネットワークは室温で安定に存在できる。

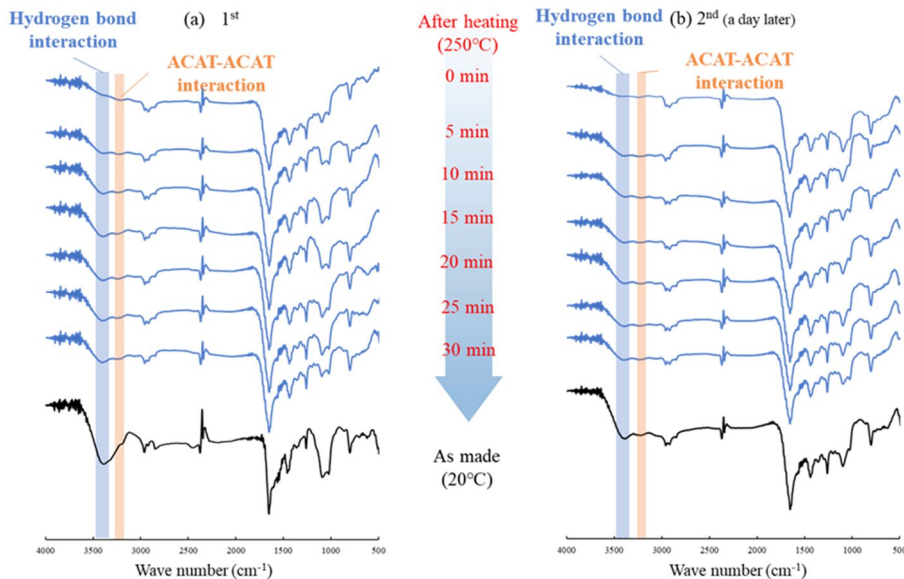


図1 . 1つの環を含むモデル化合物と *hb*-PEI フィルムの IR スペクトルの温度変化

得られたフィルム複体内のより詳細な情報を得るため、動的熱機械特性試験 (DMA) を行った。環数を2から4に増加させたところ、 $\tan \delta$ のピークトップは-8.38から-10.34まで低下した。添加量を固定しているため、環2枚より4枚の化合物の添加は環の局所濃度が上昇することとなる。この結果、*hb*-PEIの熱運動を局所的には抑えられるが、フリーの*hb*-PEI鎖の割合が上昇する。より詳細な研究から、-10付近に見られるこの緩和はフリーの*hb*-PEI鎖の T_g であり、アザカリックスアレーントリアジン環が強く作用している*hb*-PEI鎖の T_g は90以降で観測された。複合体を調製する際、混合物をNMPに溶解する。この時、アザカリックスアレーントリアジン添加物の大きさはせいぜい1 nm程度であり、分子量1万の*hb*-PEIの慣性半径は6 nm程度であると考えられることから、環を2枚含む環構造体ではランダムコイル状態の巨大な*hb*-PEIに小分子として吸着していると考えられる。したがって、よほど高濃度にしないうり環構造体が*hb*-PEI鎖を分子間連結することは考えにくい。一方、環構造体の環の枚数を増加させてその分子量を増やすことで分子間架橋の可能性も排除できなくなるため、条件によってはゲル化が進行する。実際、環を多く含む添加剤を高濃度で添加するとゲル化が認められる。今回の濃度ではゲル化は進行せず、固相フィルム中の*hb*-PEI鎖を環添加剤が均一に分散し、その熱振動を効果的に抑制していると考えられる。

さらなる知見を得るため、環の枚数、添加剤濃度を変更してフィルムを作製した。上述したように環が1枚の添加剤でACAT濃度を1.5 mol% (20 wt%)としたときには*hb*-PEI鎖はその流動性を維持し、フィルム化ができなかった。一方、環を2枚以上含むものは自己支持性のあるフィルム成型が可能であった。成型されたフィルムの伸長試験を実施した。興味深いことに、添加剤の環の枚数を2, 3, 4と増加させて得られたフィルムに関して、環の増加効果はほとんど認められなかった。一方、環を2枚含む添加剤を1.5, 3.0, 5.0 wt%と増加させると、明確なフィルムの強度の増加が認められた。特筆すべきことは、アザカリックスアレーントリアジン添加物は*hb*-PEIに対して良好な相溶性を示したことである。これはNH水素結合が効果的にはたらいた結果である。したがって、混合溶液中でマトリックス中に均一分散し、フィルム化した際にマトリックス分子間を架橋、あるいはマトリックス分子の熱振動を効果的に抑制したことが示唆される。

まとめと今後の展望

アザカリックスアレーントリアジン環を1 - 4枚含有する低分子化合物群を合成し、それらの構造解析を行った。さらにこれら低分子化合物をPEIに添加することで、20 wt%以上の添加においてPEIを液体から固体状態に変性させることに成功した。この効果は高温IR追跡によりアザカリックスアレーントリアジン環のNH水素結合によるものであることをとくとめ、また低分子添加剤はPEIとの間に化学結合をもたず、物理的相互作用のみでPEI鎖の熱振動を抑制していることを明らかとした。今後、PEIと金属塩複合体のフィルム形成能の確認、リチウムドーピングしたことによるリチウムイオン輸送剤としての効果、PEIの低分子量による超分子複合体の開発、自己修復材、形状記憶樹脂への展開などを図っていく。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yuji Shibasaki, Takanori Koizumi, Yoshiyuki Oishi	4. 巻 36
2. 論文標題 Synthesis of High Refractive Linear to Branched Polyguanamines from 2-Amino-4,6-dichloro-1,3,5-triazine with Aromatic Diamines	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 J. Photopolym. Sci. and Technol.	6. 最初と最後の頁 385-393
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2494/photopolymer.36.385	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yuji Shibasaki, Tomoya Shirata, Yoshiyuki Oishi	4. 巻 36
2. 論文標題 Synthesis of Thermosetting Polycarbonate with Ethynyl Terminals	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 J. Photopolym. Sci. and Technol.	6. 最初と最後の頁 395-401
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2494/photopolymer.36.395	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yuji Shibasaki, Atsushi Kawabata, Yu Konno	4. 巻 37
2. 論文標題 Development of A Low k Thermosetting Resin Based on 5,5'-6,6'-Tetrahydroxy-3,3,3',3'-Tetramethylspirobisindane with Decafluorobiphenyl Having Ethynyl Terminals	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 J. Photopolym. Sci. and Technol.	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shibasaki Y.; Kudo, Ryoji; Tsukamoto, Tadashi; Oishi, Yoshiyuki	4. 巻 176
2. 論文標題 Synthesis of thermosetting poly(amide-ether) block copolymers and their shape memory properties	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Reactive and Functional Polymers	6. 最初と最後の頁 105293
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.reactfunctpolym.2022.105293	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Komaki, Yoshiki; Tsukamoto, Tadashi; Oishi, Yoshiyuki; Shibasaki, Yuji	4. 巻 172
2. 論文標題 Green polymer synthesis and low dielectric properties obtained by oxidative polymerization of thymol with CuCl ₂ -(p-tolyl)pyridine catalyst	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Reactive and Functional Polymers	6. 最初と最後の頁 105206
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.reactfunctpolym.2022.105206	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shibata, Ryota; Ishihara, Tsutomu; Tsukamoto, Tadashi; Oishi, Yoshiyuki; Fujimori, Atsuhiko; Shibasaki, Yuji	4. 巻 162
2. 論文標題 Synthesis of tetraazacalix[2]arene[2]triazine-containing poly(dimethylsiloxane) with elastic property induced by pinning effect of the calixarene ring	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 European Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 110890
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.eurpolymj.2021.110890	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 岩手大理工 柴田亮太・塚本匡・大石好行・芝崎祐二
2. 発表標題 四員環アザカリックスアレーントリアジンジクロリドとアミノ基含有 PDMS の重縮合
3. 学会等名 第70回高分子学会討論会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------