

AB₂型モノマーからのポリエーテルニトリルの合成

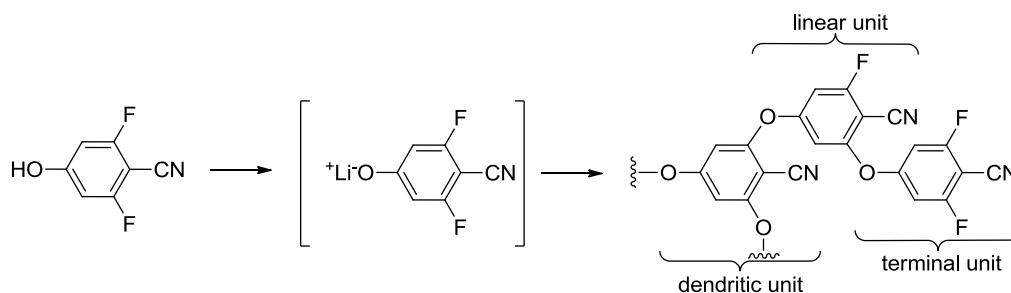
東工大院理工 佐藤弘幸, ○難波江裕太, 早川晃鏡, 柿本雅明

[要旨]

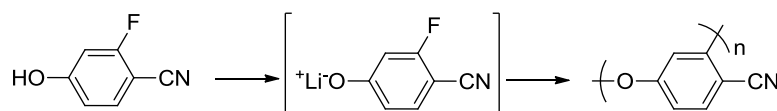
AB₂型モノマーである 2,6-ジフルオロ-4-ヒドロキシベンズニトリルの重合反応から、ポリエーテルニトリルである AB₂ 重合体を得られた。¹⁹F NMR から分岐度は 0.22 と算出された。また AB₂ 重合体の GPC, MALDI-ToF-MS および, AB 型モノマーから得られた AB 重合体の知見から, AB₂ 重合体はハイパーブランチポリマーの形態をとっている成分と, 数量体の環状構造を形成し, そこから側鎖が伸びているスター・リングポリマーに近い形態の成分の 2 成分混合系であると考えられる。

1. 緒言

AB₂ 型モノマーは自己重合によりハイパーブランチポリマー (HBP) を生成することが一般的に知られている。HBP は分子内に多数の分岐構造を有し, 従来の直鎖状ポリマーと比べ, 低粘性, 有機溶媒への良溶解性といった特徴を持つ高分子である。我々の研究グループは, 耐熱性エンジニアリングプラスチックであるポリエーテルニトリルにハイパーブランチ構造を導入する研究をしている¹⁾。ハイパーブランチポリエーテルニトリル (HBPEN) の合成の基礎的な知見を得るためには, 芳香環を有するものの中で最もシンプルなモノマーを用いるのが良いと考え, AB₂ 型モノマーとして 2,6-ジフルオロ-4-ヒドロキシベンズニトリルを選んだ (Scheme 1)。本研究では得られた生成物に関して各種スペクトル測定を行い, 生成物の構造と反応スキームの詳細な検討を行った。また, 本合成で進行する反応の基礎的な知見を集めるために, AB 型モノマー (2-フルオロ-4-ヒドロキシベンズニトリル) の重合反応も検討した (Scheme 2)。



Scheme 1. Synthesis of AB₂ Product.



Scheme 2. Synthesis of AB Product.

2. 実験

AB₂ 型モノマーの重合は水酸化リチウムにより AB₂ 型モノマーリチウム塩にした後, N-メチルピロリドン (NMP) 中 160°C で 12 時間加熱攪拌することにより行い, AB₂ 重

合体を得た。AB型モノマーの重合は水酸化リチウムによりAB型モノマーリチウム塩にした後、NMP中180°Cで12時間加熱攪拌することにより行い、AB重合体を得た。得られた生成物について¹⁹F NMR、GPC(装置: VISCOTEK社TDA302, カラム: TOSOH社TSK-GEL alpha-M, 溶離液: 50mM LiBr / DMF), MALDI-ToF-MS(マトリックス: dithranol, カチオン剤: sodium trifluoroacetate)測定を行った。

3. 結果と考察

AB₂重合体の分岐度DBは¹⁹F NMR測定により検討した。¹⁹F NMRスペクトル(Fig. 1)では-101~106 ppmにブロードニングしたピークが見られ、分子軌道計算結果から、-101~103 ppmのピークがターミナル(T)ユニット、-103~105 ppmのピークがリア(L)ユニット由来のものであると考えられる。Freyの式²⁾により分岐度(DB)を算出した結果、DB=0.22と求められた。これは通常のHBPよりも低い値であり、Lユニットが多く存在していると考えられる。Tユニットのフルオロ基のひとつが反応しLユニットに変わると、電子求引基であるフルオロ基が電子供与基であるアリルオキシ基に変わることになり、もう一つのフルオロ基の反応性が低くなる。そのためこの系ではLユニットが多くなると考察される。

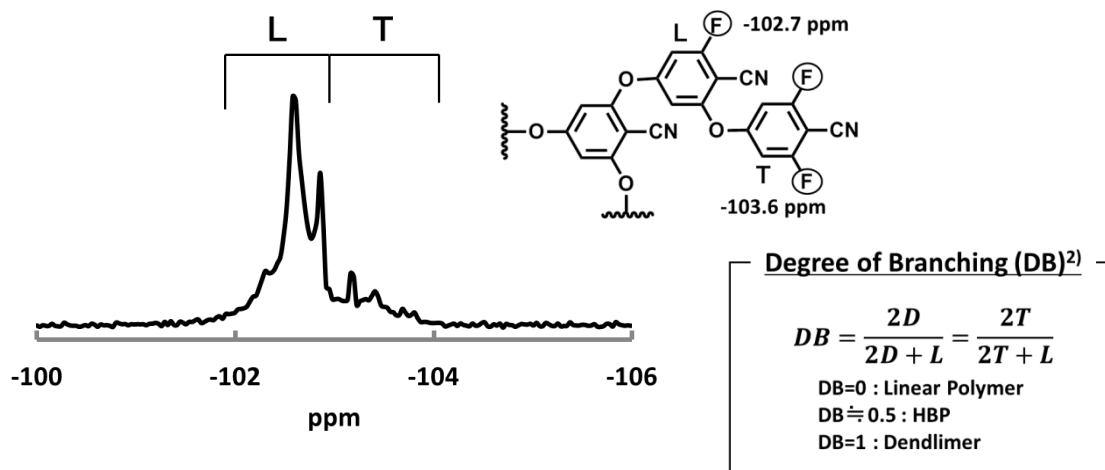


Fig. 1. ¹⁹F NMR spectrum of AB₂ Product in DMSO-*d*₆.

続いて分子量および生成物の形状に関する知見を得るため、GPCおよびMALDI-ToF-MS測定を行った。GPCスペクトル(Fig. 2)では、二つのピークが見られたことから、この系は2成分の混合系であることが示唆された。流出体積の大きい

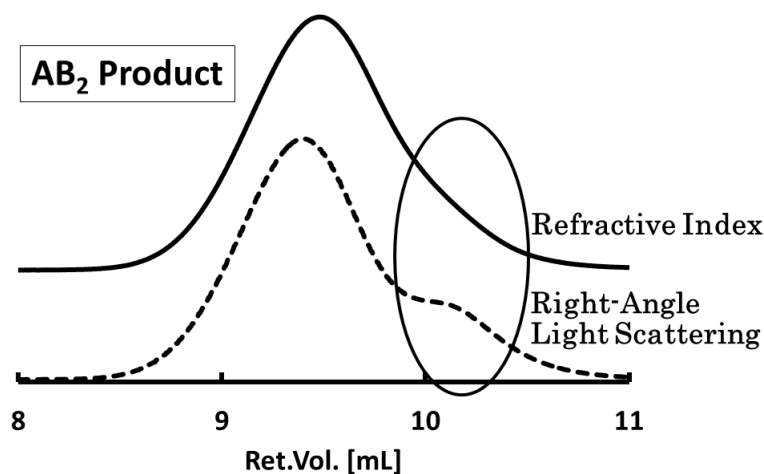


Fig. 2. GPC profile of AB₂ Product.

ピークは流出体積の割に光散乱の強度が大きいいため、高分子量体でありながら流体力学的体積が小さい成分であると考えられる。分岐度の低い高分子で、流体力学的体積が小さくなるのは特異的な現象である。MALDI-ToF-MS スペクトル (Fig. 3) から環状構造由来のピークと非環状構造由来のピークが見られたことから、この系では環状化合物と非環状化合物が生成されることが示唆された。

AB₂ 重合体の基礎的な知見を得るため、AB 型モノマーの重合生成物である AB 重合体についても同様に測定を行った。GPC スペクトル (Fig. 4) では、二つのピークが見られたことから、この系は2成分の混合系であることが示唆された。流出体積の小さいピークの方が大きいピークよりも光散乱の強度が大きい。そのため流出体積の小さいピークは高分子量体、大きいピークは低分子量体由来であり、屈折率の強度比から、低分子量体の方が多く含まれていると考えられる。

MALDI-ToF-MS スペクトル (Fig. 5) から環状構造由来のピークが多く見られたため、この系では環状化合物が多く生成しやすいと示唆された。以上から AB 重合体は少量の高分子量成分と大量の環状低分子量成分の混合系だと考えられる (Fig. 6)。

AB₂ 重合体の GPC, MALDI-ToF-MS スペクトルおよび、AB 重合体の知見から AB₂ 重合体は2成分混合系であり、流体力学的体積の大きいハイパーブランチポリマーの形態をとっている成分と、流体力学的体積の小さい数量体の環状構造を形成し、そこから側鎖が伸びているスター・リングポリマーに近い形態をとっている成分が存在していると考えられる (Fig. 6)。

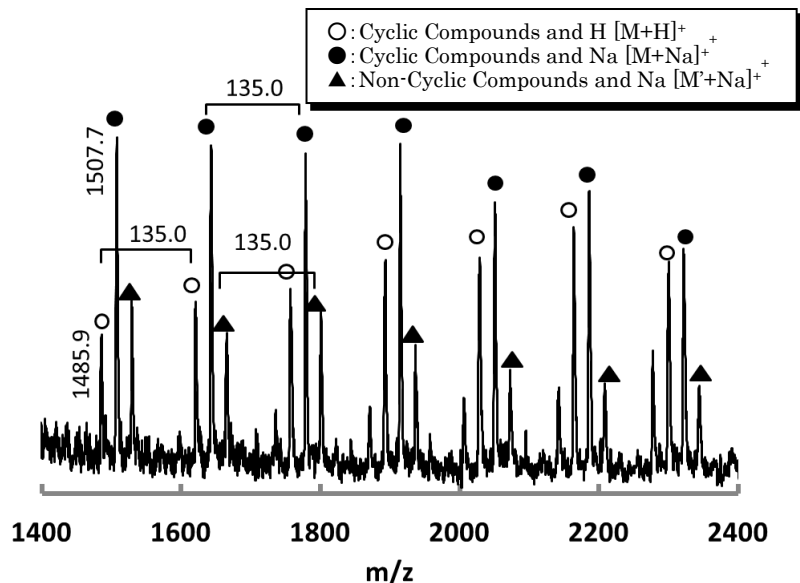


Fig. 3. MALDI-ToF-MS spectrum of AB₂ Product.

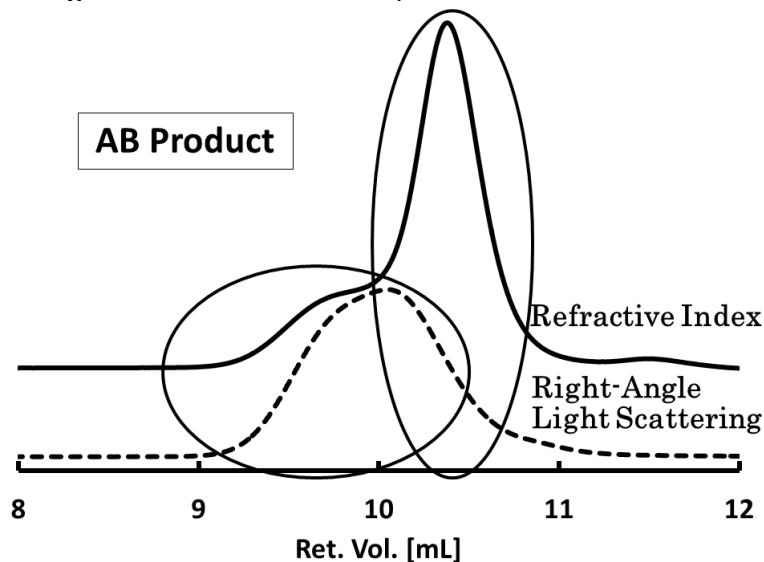


Fig. 4. GPC profile of AB Product.

4. 結論

本研究では、AB₂型モノマーである 2,6-ジフルオロ-4-ヒドロキシベンズニトリルの重合反応から、ポリエーテルニトリルである AB₂ 重合体を得られた。¹⁹F NMR から分岐度は 0.22 と算出された。また AB₂ 重合体の GPC, MALDI-ToF-MS および、AB 型モノマーから得られた AB 重合体の知見から、AB₂ 重合体はハイパーブランチポリマーの形態をとっている成分と、

数量体の環状構造を形成し、そこから側鎖が伸びているスター・リングポリマーに近い形態の成分の 2 成分混合系であると考えられる。ワンショットの重合でありながら、トポロジーの異なる 2 成分が生成される本重合系は非常に珍しく興味深いと言える。

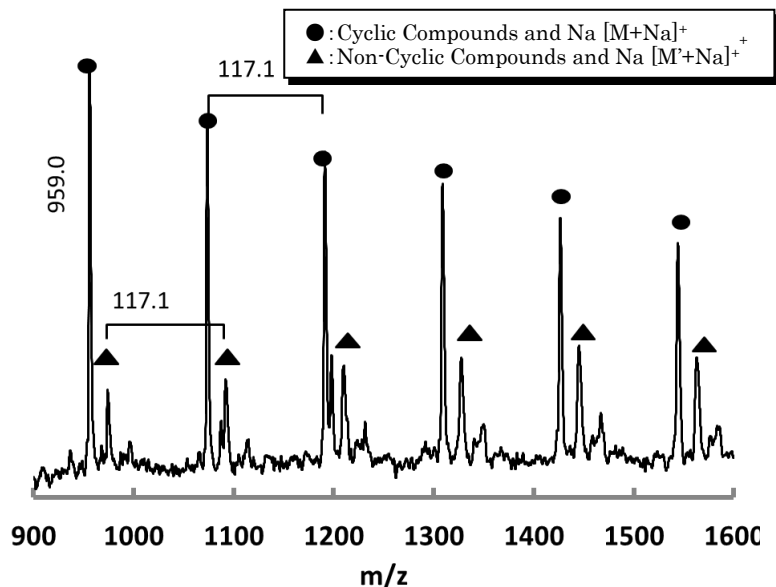


Fig. 5. MALDI-ToF-MS spectrum of AB Product.

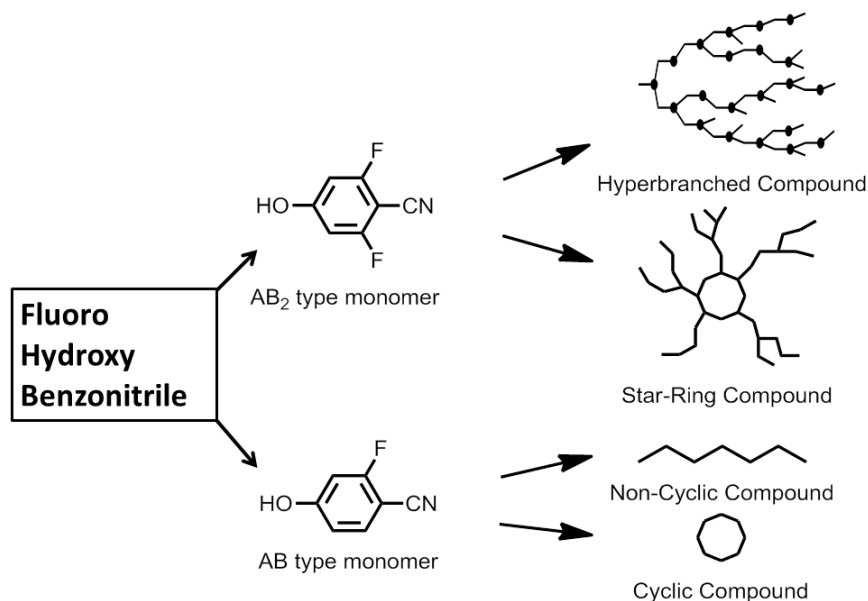


Fig. 6. Polymer structures of AB₂ and AB Products.

5. 参考文献

- 1) M.Jikei, H.Itoh, N.Yoshida, Y.Inai, T.Hayakawa, M.Kakimoto, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2009**, 47, 5835-5844.
- 2) D. Holter, A. Burgath, H. Frey, *Acta Polymer*, **1997**, 48, 30-35.