

リン含有芳香族ポリシアヌレートの合成と特性

岩手大院工 野呂仁一朗・芝崎祐二・大石好行

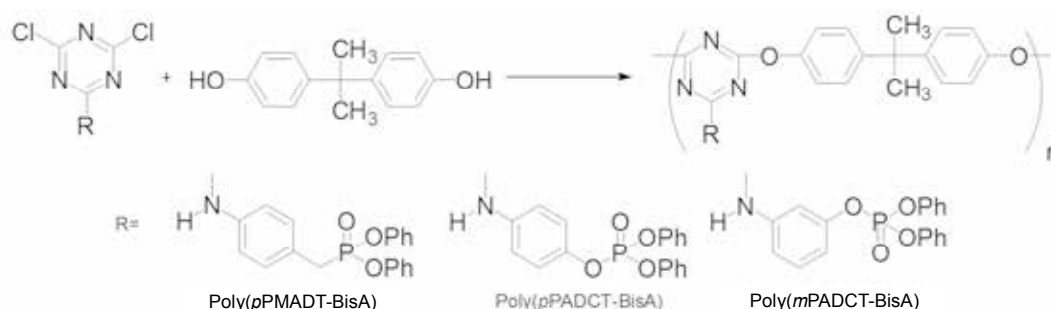
Tel/Fax: 019-621-6930 E-mail: yoshiyu@iwate-u.ac.jp

<要旨>

ホスホン酸フェニル基またはリン酸フェニル基を導入したトリアジンジクロリドを合成し、このジクロリドとビスフェノール A の溶液重縮合または相間移動触媒を用いる二相系重縮合法により、高分子量のリン含有芳香族ポリシアヌレートを簡便に合成した。このポリマーは有機溶媒に可溶であり、150°C 付近のガラス転移温度、350°C 付近の熱分解温度、1.63 の屈折率 (D 線) を有する無色透明なキャストフィルムを作製することができた。

<緒言>

リン含有高分子には、耐熱性、難燃性、接着性、キレート能、透明性および高屈折率などの特徴が期待され、難燃材料、接着材料、光学材料および電解質材料などへの応用が検討されている¹⁾。特に、リン含有の芳香族系高分子となると、ポリホスフェート²⁾、ポリホスホネート³⁾、ホスホン化ポリ-*m*-フェニレン⁴⁾ およびホスホン化ポリスルホン⁵⁾ などが報告されているが、研究例は少ない。そこで著者らは、以前に、透明性、耐熱性、溶解性に優れる芳香族ポリシアヌレートに着目し、側鎖にホスホン酸エチル基を直接結合させた芳香族ポリシアヌレートを合成したところ、その熱分解温度が約 260°C と低く耐熱性に問題があることがわかった⁶⁾。本報では、耐熱性を向上させるために、アニリノ基を介してホスホン酸フェニル基およびリン酸フェニル基を側鎖に導入した芳香族ポリシアヌレートを合成したので、その特性と併せて報告する (Scheme 1)。



Scheme 1. Synthesis of phosphorus-containing polycyanurates.

<実験>

リン含有トリアジンジクロリドの合成：4-ニトロベンジルブロミドとエチルジフェニルホスフィンとを 120°C で 24 時間アルブーゾフ反応させてホスホン酸フェニル含有ニトロ化合物を合成し、Pd/C を用いてアミン化合物に還元した。得られたアミン化合物を塩化シアヌルと -5~0°C で THF 中 2 時間反応させ、その後炭酸ナトリウム水溶液を滴

下し、さらに1時間反応させてホスホン酸フェニル含有トリアジンジクロリド (*p*PMADT) を合成した。クロロホルム/ヘキサンからの再結晶により精製を行い、収率37%で淡黄色粉末結晶として得られた。融点は185°Cであった。

4-ニトロフェノールまたは3-ニトロフェノールとクロロリン酸ジフェニルを反応させてリン酸フェニル含有ニトロ化合物を合成し、これを塩化スズ(II)二水和物を用いてアミン化合物に還元した。これらのアミン化合物と塩化シアヌルとの反応によりリン酸フェニル含有トリアジンジクロリド (*p*PADCT, *m*PADCT) をそれぞれ合成した。トルエン/ヘキサンで再結晶を行い精製した。収率はそれぞれ63%と67%、融点はそれぞれ134°Cと105°Cであった。

<結果と考察>

ポリマーの合成: トリアジンジクロリドとビスフェノールからの芳香族ポリシアヌレート合成法として、相間移動触媒を用いる二相系重縮合法、または塩基を用いる低温溶液重縮合法がある。*p*PMADTは、二相系重縮合で用いられるクロロホルム、ニトロベンゼン、ベンゾニトリルなどの有機溶媒に不溶であった。そのため、*p*PMADTとビスフェノールA (BisA) の重合は、炭酸カリウム/NMPを用いる低温溶液重縮合法で行った。室温で24時間重合することにより、対数粘度 (η_{inh}) が0.13 dL/g (THF, 0.5 g/dL, 30 °C)、数平均分子量 (M_n) が25,000で分散度 (M_w/M_n) が5.1の白色のホスホン酸フェニル含有ポリマー [Poly(*p*PMADT-BisA)] を得ることができた。*p*PADCTと*m*PADCTは有機溶媒に容易に溶解するため、セチルトリメチルアンモニウムブロミド(CTMAB)を用いる有機溶媒/水酸化ナトリウム水溶液 (1 mol/L) の二相系で重縮合を行った。有機溶媒として、クロロホルム、塩化メチレンまたはニトロベンゼンを用いて、室温で24時間という条件で重合を検討した結果、クロロホルムを用いた場合に、より高分子量の白色ポリマーを得ることができた。*p*PADCTとBisAからのリン酸フェニル含有ポリマー [Poly(*p*PADCT-BisA)] は、 $\eta_{inh} = 0.37$ dL/g, $M_n = 45,000$, $M_w/M_n = 4.3$ であった。また、*m*PADCTとBisAからのリン酸フェニル含有ポリマー [Poly(*m*PADCT-BisA)] は、それぞれ0.32 dL/g, 70,000, 3.3であった。これらのポリマーはフィルムを作製するのに十分な分子量を有していた。

ポリマーの特性: ポリマーの定性的な溶解性をTable 1に示した。NMPなどの非プロトン性極性溶媒、THFやクロロホルムに可溶であり、THF溶液を用いるキャスト法に

Table 1. Solubility of phosphorus-containing polycyanurates^{a)}

Polymer	Solvent ^{b)}							
	NMP	DMAc	DMF	THF	CH ₃ Cl	Acetone	Methanol	Water
Poly(<i>p</i> PMADT-BisA)	+	+	+	+	+	±	±	-
Poly(<i>p</i> PADCT-BisA)	+	+	+	+	+	±	±	-
Poly(<i>m</i> PADCT-BisA)	+	+	+	+	+	±	±	-

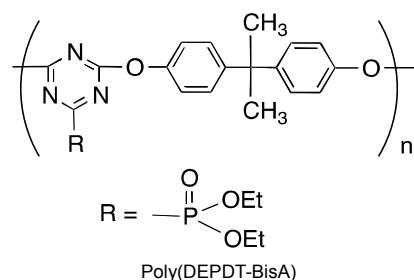
a) Polymer 10 mg / Solvent 5 mL (+, soluble at room temperature; ±, partially soluble or swelling; -, insoluble.

b) NMP, *N*-methyl-2-pyrrolidone; DMAc, *N,N*-dimethylacetamide; DMF, *N,N*-dimethylformamide; THF, tetrahydrofuran.

より無色透明で柔軟なフィルムを作製することができた。

ポリマーの熱特性をTGおよびDSCにより測定した。TGの結果より、合成した三種類のポリマーの空気中および窒素中での5%重量減少温度 (T_{d5}) は362~389 °Cであり、800 °Cにおける空気中および窒素中の炭化収率はそれぞれ20~25%と40~45%と高い値を示した (Figure 1 と Figure 2)。以前に合成した

Poly(DEPDT-BisA) (Scheme 2) の空気中での5%重量減少温度 (T_{d5} =261 °C) と800 °Cにおける炭化収率 (2%) と比べると、本報で合成したポリマーの方が優れた難燃特性を有することが認められた (Table 2)。ホスホン酸フェニルエステル構造やリン酸フェニルエステル構造をアニリノ基を介して導入したことにより難燃性が向上したものと考えられる。ガラス転移温度 (T_g) について比較すると、ホスホン酸フェニル含有の *p* 構造の Poly(*p*PMADT-BisA)が162 °Cと最も高く、リン酸フェニル含有の *p* 構造の Poly(*p*PADCT-BisA) (T_g = 153 °C), リン酸フェニル含有の *m* 構造の Poly(*m*PADCT-BisA) (T_g = 132 °C) の順となった (Table 2)。



Scheme 2. Chemical structure of poly(DEPDT-BisA).

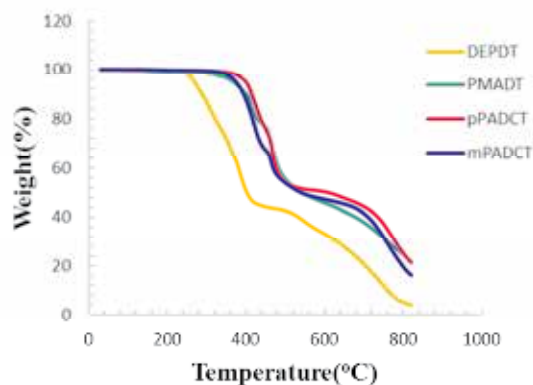


Figure 1. TG traces of polymers measured at a heating rate of 10 °C/min under air.

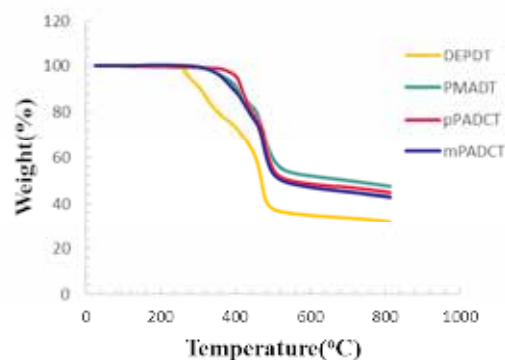


Figure 2. TG traces of polymers measured at a heating rate of 10 °C/min under N₂.

Table 2. Thermal properties of phosphorus-containing polycyanurates.

Polymer	$T_g^{a)}$ (°C)	$T_{d5}^{b)}$ (°C)		$T_{d10}^{b)}$ (°C)		Char yield ^{c)} (%)	
		in air	in N ₂	in air	in N ₂	in air	in N ₂
Poly(DEPDT-BisA)	125	261	270	277	294	2	32
Poly(<i>p</i>PMADT-BisA)	162	369	371	401	405	24	45
Poly(<i>p</i>PADCT-BisA)	153	389	383	406	405	25	44
Poly(<i>m</i>PADCT-BisA)	132	362	370	391	397	20	40

a) Determined by DSC in N₂ at a heating rate of 20 °C/min. b) 5% and 10% weight loss temperatures by TG measurement in air or N₂ at a heating rate of 10 °C/min. c) Measured at 800 °C.

高分子量体でフィルムの作製が可能であったリン酸フェニル含有ポリマーについては、THF 溶液をガラス板上に流延し、膜厚 20~42 μm のキャストフィルムを得ることができた。これらのフィルムの紫外-可視吸収スペクトルを測定した結果、カットオフ波長(λ_{cutoff})が 309~310 nm, 80%透過率での波長 (λ_{80}) が 337~356 nm であり、透明性に優れていることがわかった (Figure 3)。プリズムカップラ法により屈折率を測定したところ、D 線における屈折率 (n_D) は 1.63 と比較的高い値を示し、複屈折率が小さく、アッペ数 (v_D) 21~28 の透明ポリマーであることが明らかとなった (Table 3)。

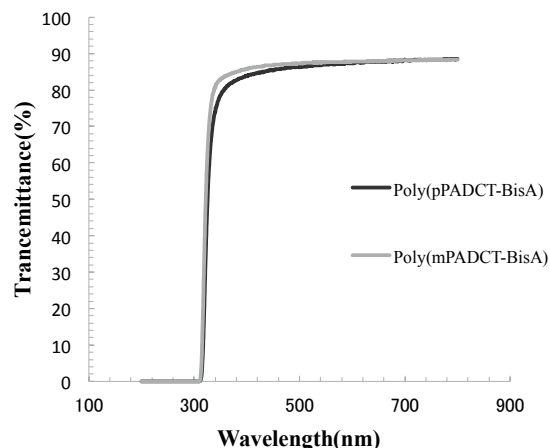


Figure 3. UV-vis spectra of phosphorus-containing polycyanurates.

Table 3. Optical properties of phosphorus-containing polycyanurates.

Polymer	Thickness (μm)	Mode ^{a)}	n_F	n_D	n_C	v_D ^{b)}	λ_{cutoff} ^{c)} (nm)	λ_{80} ^{d)} (nm)
Poly(pPADCT-BisA)	20	TE	1.647	1.631	1.624	28	310	356
		TM	1.643	1.624	1.618	25		
Poly(mPADCT-BisA)	42	TE	1.655	1.633	1.626	21	309	337
		TM	1.648	1.630	1.624	25		

a) TE, in-plane refractive index; TM, out-of-plane refractive index. b) Abbe's number: $v_D = (n_D - 1) / (n_F - n_C)$.

c) Cutoff wavelength. d) Wavelength at transmittance of 80%.

<結論>

ホスホン酸フェニル基またはリン酸フェニル基を有するトリアジンジクロリドとビスフェノール A の溶液重縮合または相間移動触媒を用いる二相系重縮合により、新規なリン含有芳香族ポリシアヌレートを合成した。このポリマーはガラス転移温度が 150°C, 熱分解温度が 380°C, 800°Cにおける空気中での炭化収率が 25%と高い難燃性を示した。また、無色透明で屈折率 (n_D) が 1.63, アッペ数が 25 の光学特性を有していた。

以上のように、ホスホン酸フェニルまたはリン酸フェニル構造を有する芳香族ポリシアヌレートは、高分子型難燃剤または透明光学材料として有用であると期待される。

文献

- 1) S. Monge and G. David, ed: "Phosphorus-Based Polymers from Synthesis to Applications", RSC, 2014.
- 2) H. R. Kricheldorf and H. Koziel: *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A23**, 1337 (1986).
- 3) R. W. Stackman: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **21**, 332 (1982).
- 4) T. Rager, M. Schuster, H. Steininger, and K. D. Kreuer: *Adv. Mater.*, **19**, 3317 (2007).
- 5) E. Parcerro, R. Herrera, and S. P. Nunes: *J. Membr. Sci.*, **285**, 206 (2006).
- 6) 野呂仁一朗, 芝崎祐二, 大石好行: 第 64 回高分子学会年次大会予稿集, **64**, 1Pg035 (2015).