

塩化シアヌルとジアミンを用いる A_2+B_3 型 可溶性ハイパーブランチポリマーのワンポット合成

岩手大理工 ○笹原 梨那、塚本 匡、大石好行、芝崎祐二

要旨

本研究では、塩化シアヌルとジアミンを用いた改良型カップルドモノマー (CM) 法により、可溶性ハイパーブランチ(*hb*)ポリマーのワンポット合成経路の確立を試みた。用いるジアミンの種類を変化させることで二成分系及び三成分系の *hb*ポリマーの合成が達成された。得られたポリマーのうち、*hb*-Poly(BisAAF-CyC-*m*PDPA)については薄膜の作製が可能であり、TMA から求めた T_g は 325°C であり、リニア型 *I* poly(anilinodichloro-s-triazine-BisAAF) ($T_g = 191^\circ\text{C}$)と比較して非常に高い値であった。また、合成した *hb*ポリマーは、*I*ポリグアナミンと相溶性に優れ、ブレンドフィルム作製が可能であり、その T_g は *hb*-PG の割合が大きいほど高く *hb*ポリマーが *I*ポリマーの間をつなぐ役割を担っていることが示唆された。

1. 緒言

*hb*ポリマーは、簡便な合成法と特徴的な多分岐構造により、多様な展開が期待されている。一般的な *hb*ポリマーの合成法として、 AB_2 型や A_2+B_3 型が広く用いられているが、前者ではモノマー自体が反応性のために合成や貯蔵の困難なこと、後者においてはゲル化を防ぐために希釈条件下やモノマーのモル比をずらす必要があるなど反応条件の設定の難しさが課題とされていた。

近年、新たな合成法としてカップルドモノマー(CM)法が報告された。この方法では、モノマーの持つ官能基の反応性の違いを利用することで反応の初期段階で選択的に AB_x 中間体が得られることから、ゲル化することなくハイパーブランチポリマーの合成が可能である¹⁾。しかしCM法の達成のためには、モノマーの選択が非常に重要であり、重合系は限定されている。

本研究では、求核剤に対して段階的に反応することが知られている塩化シアヌルに着目し、*hb*ポリマーのワンポット合成を目的とした。つまり、ジアミンを A_2 、CyC を B_3 型モノマーとして用いると、反応系中で AB_2 型モノマーが生成し、加熱することで溶媒可溶性 *hb*ポリマーを合成可能であると期待できる。

2. 実験および結果と考察

【モデル反応】：はじめに、塩化シアヌルとジアミンの反応において系内で AB_2 型中間体が生成しているかどうかを検討した(Figure 1)。CyC に対して同モルの *m*-フェニレンジアミン(*m*PDPA)を -40°C で滴下したところ、得られた生成物は CyC-*m*PDPA-CyC (単離収率 39%) であり、目的とする CyC-*m*PDPA はまったく得られなかった。次に、CyC と *m*PDPA を 2 : 1 のモル比で反応させたところ、CyC-*m*PDPA-CyC が単離収率 88%で

得られた。この結果は、CyC-*m*PDAにおけるアミノ基の反応性が有意に低下しなかったか、あるいは、CyCの反応性が高すぎることを示している。したがって、目的とする中間体を合成するには、ジアミン溶液にゆっくりとCyC溶液を滴下する必要がある。

そこで、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン(BAFL)とCyCの等モル反応を行い、*p*-アニシジンで反応を停止した

(scheme1)。得られた化合物をGPCにより分析したところ、数平均分子量 (M_n) 249、分子量分布 (M_w/M_n) 4.4の混合物であることが分かった。これを分取GPCにより5

成分に分離してNMRにより解析したところ、 M_n が1340 (2.2)、3280 (5.8)、3480 (6.1)、6860 (12.3)、8320

(15.0)であり、 $(AB_2)_x$ 型オリゴマーであると帰属された(カッコ内は重合度)。これらの化合物は目的とする3量体の AB_2 化合物ではないものの、フォーカルポイントを持つ分岐型オリゴマーであり、ゲル化が起こらないことを示唆するものである。

【二成分系 *hb*-ポリマーの合成】：重合溶液の初期モノマー濃度を 1.0 mol/L として各種ジアミンモノマーと CyC のワンポット重合による *hb* ポリマーの合成を検討した (Scheme 2)。ジアミンの NMP 溶液を -20 °C に冷却して塩化シアヌルの NMP 溶液

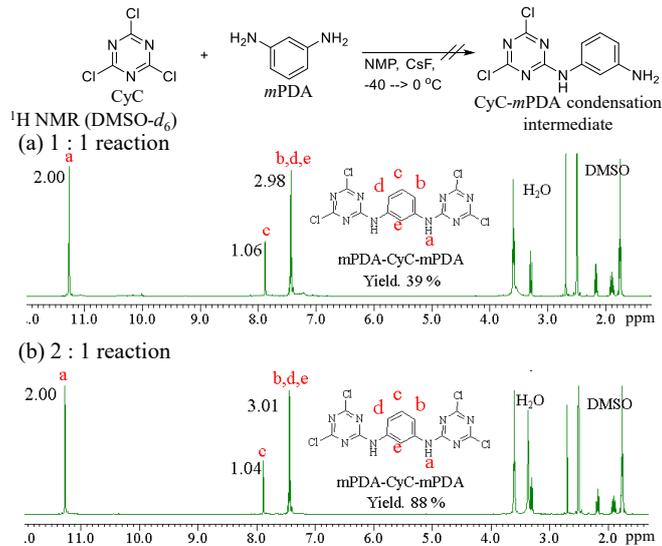
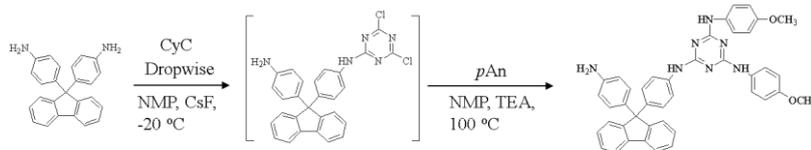


Figure 1. ^1H NMR spectra of the products obtained by (a) equimolar reaction of CyC with *m*PDA and (b) 2:1 reaction of CyC with *m*PDA.



Scheme 1. Model reaction of aromatic diamine with CyC followed by end-capping with *p*-An

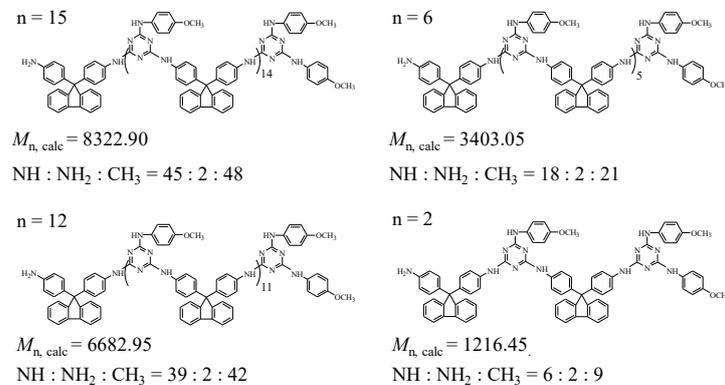
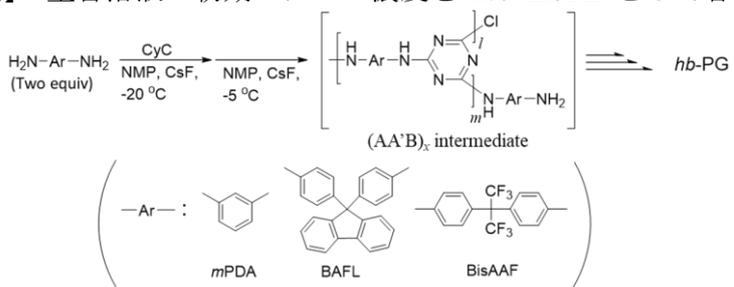


Figure 2. Structure of model reaction products.



Scheme 2. 2-component synthesis of *hb*-PG

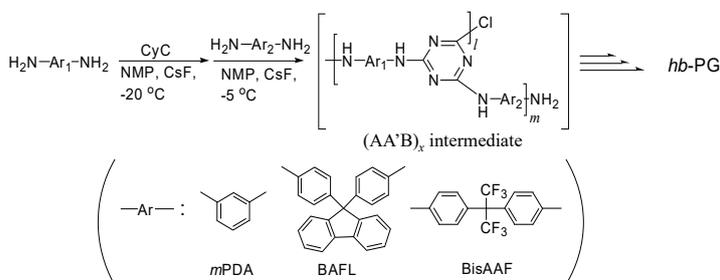
を滴下し、段階昇温することで系内で(AA'B)_x型中間体を形成させ、重合した。反応終了後、アンモニア水入りメタノールに投入し沈殿物を回収、100 °Cで一晩減圧乾燥した。得られたポリマーは、メタノール中でリフラックスすることで精製した。重合結果を Table 1 に示す。いずれのジアミンを用いた場合にも高収率でポリマーの合成が可能であり、BAFL を用いたとき最大分子量 15,000 として得られた。

【三成分系 *hb*-ポリマーの合成】：二成分系 *hb*-ポリマーの合成が可能であったことから、モノマーの自由度を上げるため、三成分系 *hb*-ポリマーの合成についても検討した (scheme 3)。三成分系の合成を行う場合、ジアミンと塩化シアヌルを段階的に反応させる必要がある。すなわち、アミノ基の反応性の低いジアミンから順に反応させることで、1 段目の反応で生じる(AB)_x 中間体のアミノ基と第 2 のジアミンのアミノ基の反応性差を取る。これにより (AB)_x 中間体同士の反応を抑制し、選択的に(AB)_x 中間体と第 2 のジアミンが反応して(AA'B)_x 中間体を経

Table 1. Summary of the two-component *hb*-polymerization^{a)}

Run	Polymer	Temp. (°C)	Yield ^{b)} (%)	GPC		
				M _n ^{c)}	n ^{d)}	M _w /M _n ^{c)}
1	<i>hb</i> -Poly(<i>m</i> PDA-CyC)	110	76	5,400	18.6	2.1
2	<i>hb</i> -Poly(<i>m</i> PDA-CyC)	150	83	7,600	26.2	2.6
3	<i>hb</i> -Poly(BAFL-CyC)	110	83	7,600	9.9	11.7
4	<i>hb</i> -Poly(BAFL-CyC)	150	78	15,000	19.5	5.4
5	<i>hb</i> -Poly(BisAAF-CyC)	110	85	4,800	6.5	14.0
6	<i>hb</i> -Poly(BisAAF-CyC)	150	76	7,800	10.5	8.2

^{a)} Conditions; CyC : R₁ : R₂ = 1 : 1 : 1 in mol, NMP (17.2 wt%), 15 h, N₂. ^{b)} MeOH insoluble part. ^{c)} Determined by GPC (NMP with LiBr, PSt). ^{d)} Repeating number by GPC.



Scheme 3. 3-component synthesis of *hb*-PG

Table 2. Summary of the three-component *hb*-polymerization^{a)}

Run	R ₁	R ₂	Temp. (°C)	Yield ^{b)} (%)	GPC		
					M _n ^{c)}	n ^{d)}	M _w /M _n ^{c)}
1	BAFL	<i>m</i> PDA	110	83	5,000	9.4	5.9
2	BAFL	<i>m</i> PDA	150	93	7,000	13.2	4.9
3	BAFL	<i>m</i> PDA	180	78	11,000	20.7	12.8
4	BisAAF	<i>m</i> PDA	110	64	18,000	34.9	8.2
5	BisAAF	BAFL	110	73	10,000	12.5	7.3

^{a)} Conditions; NMP, 6 h, N₂. ^{b)} MeOH insoluble part. ^{c)} Determined by GPC (NMP with LiBr, PSt). ^{d)} Repeating number by GPC.

由した重合が進行すると予想される。重合結果を Table 2 に示す。ジアミンの種類を変化させたいずれの場合にも溶媒可溶性ポリマーの合成が達成された。BAFL と *m*PDA を用いた場合には、反応温度の増加に伴って分子量が向上し、180 °C の重合温度において最大 11,000 であった。また、run 4 に示す BisAAF と *m*PDA を用いたポリマーについては自立フィルムの作製が可能であった。

【熱特性】ポリマーの熱特性を Table 3 に示す。いずれのポリマーも全芳香族骨格であることから、熱減少開始温度は約 400 °C、800 °C における炭化収率は 50% 以上と比較的高い値を示した。また、ジアミンとして BisAAF と *m*PDA を組み合わせた場合に溶媒キャストフィルムを作製が可能であったため、TMA 測定により軟化温度 (T_s) を測定した (Figure 3、Table 5)。比較ポリマーとして合成した 2-アニリノ-4,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジン (AnDCT) と BisAAF からなる直鎖状のポリマー ($T_g = 191$ °C) と比較して *hb*-Poly(BisAAF-CyC-*m*PDA) の T_s は 325 °C であり高い値を示した。おそらく末端のアミノ基と電子吸引性 BisAAF により電子不足になったトリアジン間の間に働くドナーアクセプター相互作用に起因するものと考えられる。また、ポリグアナミンとのブレンド

Table 3. Thermal properties of *hb*-PG

Polymer	Yield (%)	N ₂		Air		Char yield (%) 800 °C, N ₂
		$T_{d5}^{(a)}$	$T_{d10}^{(a)}$	$T_{d5}^{(a)}$	$T_{d10}^{(a)}$	
<i>hb</i> -Poly(<i>m</i> PDA-CyC)	76	402	460	387	413	66.5
<i>hb</i> -Poly(BAFL-CyC)	83	433	483	425	475	56.7
<i>hb</i> -Poly(BisAAF-CyC)	85	379	440	394	489	54.1
<i>hb</i> -Poly(BAFL-CyC- <i>m</i> PDA)	93	418	495	360	425	54.6
<i>hb</i> -Poly(BisAAF-CyC- <i>m</i> PDA)	64	390	463	398	444	51.5
<i>hb</i> -Poly(BisAAF-CyC-BAFL)	73	420	475	439	469	59.3

^{a)} T_{d5} and T_{d10} are the temperatures for 5% and 10% decomposition of the polymers, respectively (heating rate 10 °C/min).

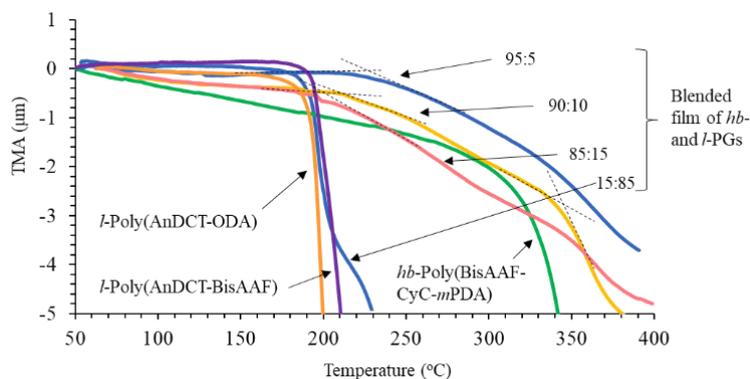


Figure 3. TMA curves of *hb*-PG and

Table 5. Thermal stabilities of blended and reference films^{a)}

Run	Polymer				Thickness (μm)	T_s (°C)
	<i>hb</i> -Poly(CyC-BisAAF- <i>m</i> PDA) (wt%)	<i>l</i> -Poly(AnDCT-ODA) (wt%)	<i>l</i> -Poly(AnDCT-BisAAF) (wt%)	<i>l</i> -Poly(AnDCT- <i>m</i> PDA) (wt%)		
1	100	0	0	0	17.5	325
2	95	5	0	0	24.8	228
3	90	10	0	0	23.3	212
4	85	15	0	0	19.2	201
5	15	85	0	0	51.0	198
5	0	100	0	0	23.8	180
6	0	0	100	0	56.0	191
7	0	0	0	100	35.0	209

^{a)} Polymer samples were dissolved in NMP at the concentration of 15wt%, and the solvent cast film was prepared with drying at 100 °C for 6 h.

ドフィルムの作製が可能であり、その T_s は *hb*-PG の割合が大きいほど高い値を示し、*hb*-ポリマーが *l*-ポリマーの間をつなぐ役割を担っていることが示唆された。

3. 結論

塩化シアヌルを B₃ モノマー、ジアミンを A₂ モノマーとして CM 法に適用することで、2 成分及び 3 成分系ハイパーブランチポリマーのワンポット合成を達成した。簡便な合成法により、末端に多数のアミノ基を有する高い熱安定性を有する *hb*-ポリマーの合成が可能であり、様々な応用が期待される。

4. 参考文献

- 1) C. Gao, D. Yan, *Macromolecules*, 34, 2001, 156-161