

スピロビスインダン骨格を有する PIM 系共重合体の合成と特性

岩手大理工 ○千葉健一・塚本匡・芝崎祐二

【要旨】

屈曲したスピロビスインダン骨格を有する 5,5',6,6'-テトラヒドロキシ-3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スピロビスインダン (TTSBI) を含むセグメントと、柔軟なテトラメチルビスフェノール A (TMBisA) を含むセグメントからなるマルチブロック共重合体 Poly(TTSBI-TMBisA-DFBP) の合成に成功した。TGA 測定の結果、5%重量減少温度 (T_{d5}) は 392.2-428.6 °C、炭化収率は 54.7-57.9%であり、高い耐熱性を示すことが明らかとなった。窒素吸着測定の結果、七量体中間体からなる Poly(TTSBI-TMBisA-DFBP) ($x = y = 3$, method A) は 313.3 m²/g の BET 比表面積を有しており、PIM 構造体であることが確認された。

【緒言】

NB McKeown らにより開発された固有細孔ポリマー (PIM: Polymers of Intrinsic Microporosity) は、剛直鎖ねじれ骨格を有するため、分子パッキングが抑制され固有の細孔を有することが報告されている。実際に、TTSBI とテトラフルオロテレフタロニトリルから合成された PIM-1 と呼ばれるポリマーは、850 m²/g の非常に大きな比表面積を有していることが知られている。⁽¹⁾ 空気の比誘電率は 1 であることから、低密度ポリマーであるほど誘電率は低下する。我々は PIM ポリマーが固有空隙を有することから、低誘電材料への展開が可能であると考えた。そこで、屈曲したスピロビスインダン骨格を有する TTSBI、TMBisA および、デカフルオロビフェニル (DFBP) からランダム共重合体の合成検討を行い、ガラス転移温度 (T_g) 185 °C、20 GHz における比誘電率 (ϵ_r) 2.27、誘電正接 ($\tan \delta$) 0.00191 を示す熱可塑性樹脂 Poly(TTSBI-TMBisA-DFBP) (TTSBI/TMBisA=1/9) の開発に成功した。しかし、得られた共重合体は比表面積が小さく、期待した PIM 構造体は得られなかった。⁽²⁾ 以上を元に、本研究では TTSBI、TMBisA、DFBP からなるセグメント化ブロック共重合体の合成を検討し、得られた化合物の特性を明らかにすることを目的とした。

【実験】

Scheme 1 に本研究で合成した熱可塑性樹脂の構造を示す。

• Poly(TTSBI-TMBisA-DFBP) の合成 Method (A)

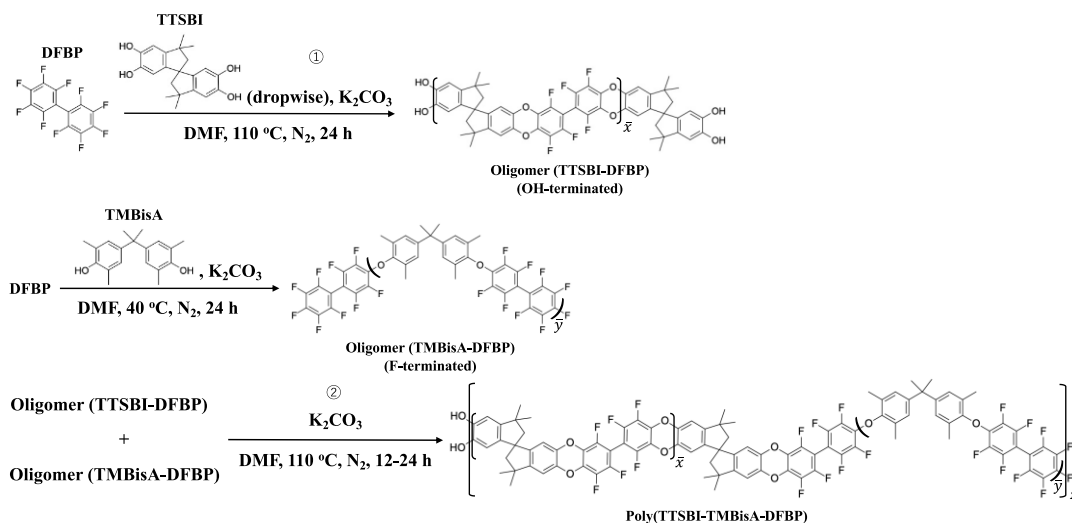
3 当量の DFBP に DMF に溶解した 4 当量の TTSBI を滴下して加え、炭酸カリウム存在下、DMF 中 110 °C で 24 時間反応させて七量体中間体 (TTSBI-DFBP) を合成した。また、4 当量の DFBP と 3 当量の TMBisA を炭酸カリウム存在下、DMF 中 40 °C で 24 時間反応させて七量体中間体 (TMBisA-DFBP) を合成した。七量体中間体 (TTSBI-DFBP) に七量体中間体 (TMBisA-DFBP) を滴下して加え、炭酸カリウム存在下、DMF 中 110 °C で 12-24 時間反応させた。同様の手順で、モノマーのモル比を変更して、三量体、五量体、九量体、十一量体中間体を経由した共重合体を合成した。

• Poly(TTSBI-TMBisA-DFBP) の合成 Method (B)

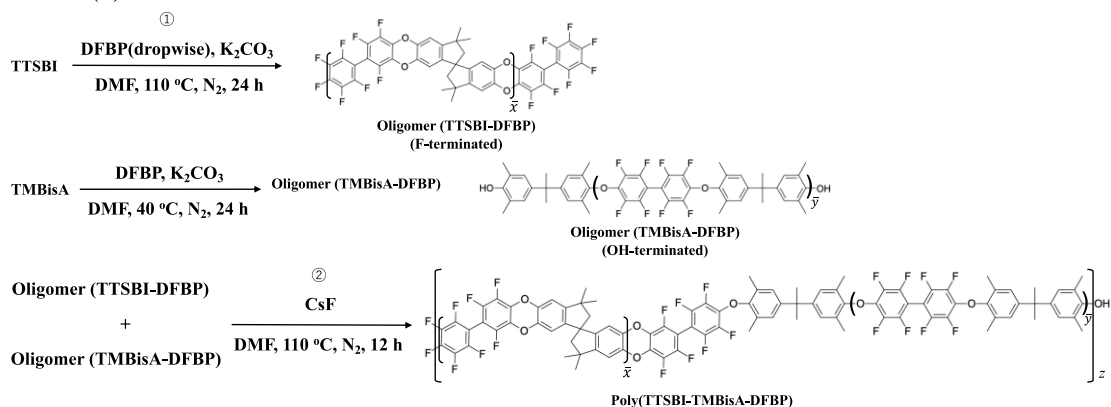
3 当量の TTSBI に DMF に溶解した 4 当量の DFBP を滴下して加え、炭酸カリウム存在下、DMF 中 110 °C で 24 時間反応させて七量体中間体 (TTSBI-DFBP) を合成した。また、4 当量の TMBisA と 3 当量の DFBP を炭酸カリウム存在下、DMF 中 40 °C で 24 時間反応させて七量体中間体 (TMBisA-DFBP) を合成した。七量体中間体 (TTSBI-DFBP) に七量体中間体

(TMBisA-DFBP)を滴下して加え、炭酸カリウム存在下、DMF 中 110 °C で 12 時間反応させた。

Method (A)



Method (B)



Scheme 1. Synthesis pathway of poly(TTSBI-TMBisA-DFBP).

【結果と考察】

• Poly (TTSBI-TMBisA-DFBP) の合成

合成した共重合体の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを Figure 1 に示す。生成物は TTSBI のメチル基、メチレン基、芳香環に由来するシグナルと、TMBisA のメチル基、芳香環に由来するシグナルが観測され、目的の化合物の生成を確認した。共重合体の合成の結果を Table 1 に示した。x=y=3, Method (A), Run 1 で得られた化合物は完全にゲル化しており溶媒に不溶であった。そこで、反応溶液の濃度を 2 倍希釈し反応時間を 12 時間に変更したが、得られた化合物は一部ゲル化しており、ゲル分率は 19.4-52.4%であった。これは、TTSBI と DFBP が複数の反応点を有しており、分子内環化によるジオキサン状構造と分子間反応による分岐型構造が形成されたためと考えられる。一方、Method (B) で得られた化合物はゲル化しておらず溶媒に可溶であった。これは、TTSBI が多量に存在する溶液に DFBP が少しずつ滴下されることで、分子間で反応した後に分子内での環化反応が起こり鎖式中間体が生成していると考えられる。しかしながら得られた化合物の対数粘度は 0.10-0.23 dL/g と低い値であり、自己支持性を有するフィルムは作製できなかった。

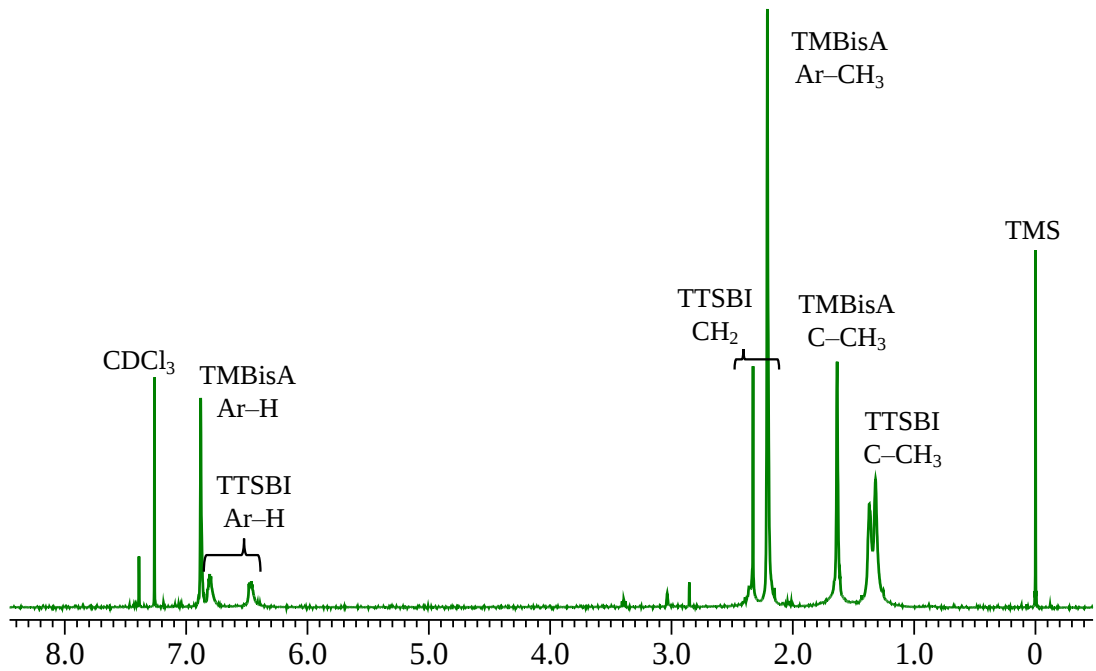


Figure 1. ¹H-NMR spectrum of poly(TTSBI-DFBP-TMBisA).

Table 1. Result of polymerization.

Sample	Method	Conc. (mol/L)	Time (h)	Yield (%)	Gel fraction (%)	η_{inh} (dL/g)
		①	②			
x = y = 1 (A)	(A)	0.075	12	47.4	19.4	0.10
x = y = 2 (A)		0.075	12	57.9	52.4	0.10
x = y = 3 (A) Run 1		0.15	24	—	—	—
x = y = 3 (A) Run 2		0.075	12	53.2	42.3	0.13
x = y = 4 (A)		0.075	12	80.9	0	0.23
x = y = 5 (A)		0.075	12	44.7	49.2	0.11
x = y = 3 (B)	(B)	0.075	12	57.4	39.4	0.16

・熱特性

TG-DTA 測定の結果を Table 2 に示した。得られた共重合体の 5% 重量減少温度 (T_{d5}) は 392.2–428.6 °C、10% 重量減少温度 (T_{d10}) は 440.8–480.0 °C、Char 収率は 54.7–57.9% と、その剛直な構造に由来する高い熱安定性を示した。

・窒素吸脱着測定

窒素吸着測定の結果を Table 3 に示した。Method(A) では、PIM オリゴマーの分子量を増加させるにつれて BET 比表面積が増大し、七量体中間体を経由して得られた共重合体オリゴマーの BET 比表面積 (S_{BET}) は 313.1 m²/g に達し、比較的大きな値を示した。また、細孔径は 0.45 nm、細孔容量は 0.071 cm³/g であり、明確なミクロ孔を有しており、この共重合体が PIM 構造体であると言える。一方、それ以外の共重合体の BET 比表面積は 0.14–24.1 m²/g であり、比表面積が小さいことから PIM 構造体ではない。

Table 2. TG-DTA data of poly(TTSBI-DFBP-TMBisA).

Sample	$T_{d5}^a)$ (°C)	$T_{d10}^a)$ (°C)	Char(800 °C) (%)
x = y = 1 (A)	396.6	458.4	54.8
x = y = 2 (A)	405.0	453.5	56.6
x = y = 3 (A) Run 2	428.6	480.0	54.9
x = y = 4 (A)	403.8	445.2	55.4
x = y = 5 (A)	403.1	440.8	54.7
x = y = 3 (B)	392.2	453.1	57.9

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

Table 3. Result of nitrogen adsorption/desorption measurement.

Sample	S_{BET} (m ² /g)	Pore diameter (nm)	Pore capacity (cm ³ /g)
x = y = 1 (A)	2.18	15.0	0.017
x = y = 2 (A)	0.14	206.2	0.014
x = y = 3 (A) Run 2	313.1	0.45	0.071
x = y = 4 (A)	24.1	14.4	0.17
x = y = 5 (A)	20.3	8.3	0.084
x = y = 3 (B)	16.8	7.5	0.062

【結論】

本研究では、屈曲したスピロビスインダン骨格を有する 5,5',6,6'-テトラヒドロキシ-3,3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スピロビスインダン (TTSBI) を含むセグメントと、柔軟なテトラメチルビスフェノール A (TMBisA) を含むセグメントからなるマルチブロック共重合体の合成に成功した。得られた共重合体は対数粘度 (η_{inh}) が 0.10-0.23 dL/g であり、自己支持性を有するフィルムは作製できなかった。TGA 測定の結果、5%重量減少温度 (T_{d5}) は 392.2-428.6 °C、Char 収率は 54.7-57.9%であり、剛直な構造に由来する高い耐熱性を示すことが明らかとなった。窒素吸脱着測定の結果、七量体中間体からなる Poly(TTSBI-TMBisA-DFBP) (x = y = 3, method A) は 313.3 m²/g の比較的大きな BET 比表面積を示し、細孔径 0.45 nm のミクロ孔を有する PIM 構造体であることが確認された。

【参考文献】

- 1) Peter M. Budd et al., *Chem. Commun.*, 230-231 (2004)
- 2) Y. Konno et al., *Polymer.*, 230, 124072 (2021)