

## 6. 研究の成果

### 6-1-1. 2, 2-(*N,N*-ジブチルアミノ)-4, 6-ジクロロ-1, 3, 5-トリアジン (BDCT) と各種ジアミンとの重縮合挙動と重合機構

我々は *N*-アルキルアミノ安息香酸誘導体から、結晶性の各種ポリアミドを精密合成可能であることを既に報告している (Polymer Journal (2010), 42(1), 72-80)。このモノマーには窒素上に任意のアルキル置換基を導入することが可能であるため、アルキル鎖長の異なるポリアミドを合成し、そのパッキング挙動を明らかにした。しかし、自己縮合性モノマーであることから重合性が悪いこと、置換基の導入により重合性が大幅に低下すること、置換基が1か所しか導入できないなどのデメリットを有する。そこで塩化シアヌルに着目した。この化合物は段階的な置換反応が可能であり、1置換体であるトリアジンジクロリドはそのまま2官能性モノマーとして利用可能である。1置換目の求核剤には様々な試薬が利用でき、高密度に側鎖を導入することも可能である。また、基本的には側鎖の導入がジクロリドの反応性を抑制することはない。これらの利点を鑑み、塩化シアヌルから誘導される BDCT をモノマーとして用い、各種ジアミンとの重合を検討した。

**Table 1.** Polymerization of BDCT with various diamines<sup>a</sup>

Run	Diamine	Additive	Temp [°C]	Time [h]	Yield [%]	$M_n^b$	$M_w/M_n^b$	Remarks
1	ODA	—	120	6	55	13,000	3.9	—
2	ODA	—	150	6	57	22,000	2.9	—
3	ODA	—	180	6	56	16,000	2.4	—
4	<i>p</i> PDA	—	150	6	87 <sup>c</sup>	3,000	3.2	Partially insoluble
5	<i>p</i> PDA	—	180	6	93 <sup>c</sup>	11,600	2.5	Partially insoluble
6	<i>m</i> PDA	—	150	6	56 <sup>c</sup>	6,800	3.2	—
7	<i>m</i> PDA	—	180	6	77 <sup>c</sup>	5,900	2.2	—
8	<i>o</i> TD	—	150	6	92 <sup>c</sup>	12,100	5.5	Partially insoluble
9	<i>o</i> TD	—	180	6	97 <sup>c</sup>	16,800	9.9	Partially insoluble
10	BAFL	—	150	6	71 <sup>d</sup>	12,600	5.2	—
11	BAFL	—	180	6	75 <sup>d</sup>	17,000	5.9	—
12	BAFL	—	200	6	74 <sup>d</sup>	17,000	5.9	—
13	DABT	LiCl	100/180	3/12	51 <sup>c</sup>	1,500	3.5	Partially soluble

<sup>a</sup> Conditions; Monomers = 1.0 mmol, CsF = 2.2 mmol, LiCl = 5 wt%, NMP = 2 mL. <sup>b</sup> Determined by GPC (NMP with LiBr, PSt). <sup>c</sup> Purified only by washing with hot MeOH. <sup>d</sup> Purified by reprecipitation with MeOH.

重合結果を Table 1 に示す。芳香族ジアミンとしては、4, 4'-オキシジアニリン (ODA)、*p*-フェニレンジアミン (*p*PDA)、*m*-フェニレンジアミン (*m*PDA)、*o*-トリジン (*o*TD)、4, 4'-(9-フルオレニリデン)ジアニリン (BAFL)、2, 4-ジアミノ-6-(*N,N*-ジブチルアミノ)-1, 3, 5-トリアジン (DABT) を選択した。各モノマーでの重合温度の最適化を行ったところ、ODA が 150°C ともっとも低い温度で高分子量体を与えることがわかった。Table 2 に、各モノマーを用いた際のモデル化合物の合成結果とそれらの NMR スペクトルによるケミカルシフトをまとめた。芳香族ジアミンの求核性を比較すると、*p*PDA (4.19 ppm) < *m*PDA (4.66 ppm) < ODA = *o*TD (4.79 ppm) < BAFL (4.93 ppm) の順になっている。BAFL はフルオレン部位が電子吸引することから、アミノ基の反応性が元々低い、BDCT と縮合して芳香族ジアミン-BDCT 化合物となると、BDCT の電子吸引性により求核性がさらに低下している。求核性の順序に並べると、

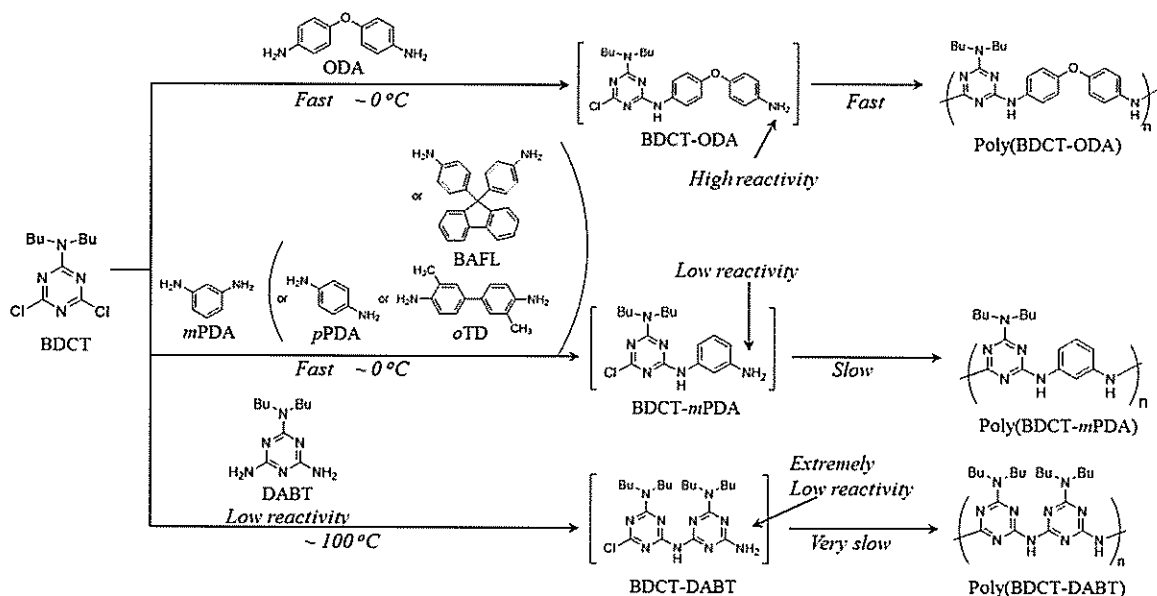
ODA-BDCT (4.79 ppm) > oTD-BDCT (5.02 ppm) > mPDA-BDCT (5.05 ppm) > BAFL-BDCT (5.07 ppm) の順である。この順序は反応前のモノマーの順序と異なっている。これは、モノマーの構造の違いにより、BDCTの電子吸引性の誘起効果のアミノ基への影響が異なっているためである。なお pPDA-BDCT に関しては、アミノ基のケミカルシフトが観測されず、6—8 ppm に大きくブロードしたシグナルが観測された。加えて pPDA-BDCT や BDCT-pPDA-BDCT の構造が持つグアナミン水素-NH-のシグナルが観測されたことから、反応が進行していることは確かである。したがって pPDA や pPDA-BDCT の塩基性が非常に高く、反応中に塩酸塩となってしまう、フッ化セシウムではその塩酸を除去することができていないと言える。なお、oTD の場合、メチル基の立体障害のため、反応性が低下している。

Table 2. Reaction of diamine with BDCT, and the chemical shift of NH<sub>2</sub><sup>a</sup>.

Run	Diamine (H <sub>2</sub> NArNH <sub>2</sub> )	Conversion (%)	Yield (%)		δ (ppm) of NH <sub>2</sub>		
		H <sub>2</sub> NArNH <sub>2</sub>	BDCT- NHArNH <sub>2</sub>	BDCT-NHArNH- BDCT	H <sub>2</sub> NArNH <sub>2</sub> δ <sub>1</sub>	BDCT-NHArNH <sub>2</sub> δ <sub>2</sub>	δ <sub>2</sub> -δ <sub>1</sub>
1	ODA	55	27	28	4.79	4.95	0.16
2	pPDA	52	40	12	4.19	-	-
3	mPDA	47	45	2	4.66	5.05	0.39
4	oTD	5	5	< 1	4.79	5.02	0.23
5	BAFL	2	2	< 1	4.93	5.07	0.14
6	DABT	< 1	< 1	< 1	6.03	6.49	0.46

<sup>a</sup> Measured by <sup>1</sup>H NMR in DMSO-*d*<sub>6</sub>. Conversion of diamine compounds, and the yields of the products were all estimated by <sup>1</sup>H NMR measurements.

以上の考察をもとに、重合機構を Scheme 1 に示した。この重合系では、アミノ基の反応性からモノマーを 2 種類に分類することができる。第 1 グループは ODA、第 2 グループは pPDA、mPDA、oTD、BAFL である。ODA のアミノ基はもともと高い反応性を有しており、これが BDCT と縮合して BDCT-ODA 中間体になったとしても、残存するアミノ基の反応性の低下はほとんどみられない。これは互いのアミノ基が離れているためであり、縮合したとしても残存するアミノ基まで誘起効果の影響が届きにくい。そのために重合しても比較的 150 °C という温度でも迅速に重合反応が進行するために分子量も増大した。一方で pPDA、mPDA、oTD はもともとのアミノ基の反応性は高いものの、これらのアミノ基は同一芳香環上に存在もしくは発達した共役面内にあるため、1:1 で反応して縮合生成物を形成すると残存するアミノ基の反応性は低下してしまう。さらに BAFL は縮合反応によるアミノ基の求核性の低下は見られないものの、元々の求核性が低いことから、縮合して BDCT-BAFL 中間体になると反応性がより低くなる。そのために 150 °C では十分に高分子量が生成せず、最適重合温度が向上したと言える。



Scheme 1. Plausible mechanism in polymerization system.

### 6-1-2. 環形成

一般に逐次重合では、モノマーの官能基の反応率がほぼ1に近づかない限りポリマーは得られない。また、官能基の反応率が1に近いということは、モノマーが完全に消失した状態であることを示唆している。すなわち、重合初期を除いて、ポリマーの収率は常に定量的なはずである。Table 1 をみると、しかしながらポリマーの収率が極端に低いケースが見られる。この理由を探るため、分子力学法 (MM2; Molecular Mechanics 2) を用いて構造の最適化を行い、官能基の位置関係を確認した。poly(BDCT-ODA)の場合、到達数平均分子量 ( $M_n$ )はが 22,000 であり、その時の収率は 57% である。BDCT-ODA 縮合物の最適構造をみると、ODA のエーテル結合で非常に屈曲した構造を有しており、そのため、アミン末端とクロロ末端が非常に近い位置にあることがわかる。また poly(BDCT-mPDA)では、他の芳香族ジアミンをモノマーとして用いた際と比べて、数平均分子量は著しく小さい ( $M_n = 6,800$ )。MM2 計算結果では BDCT-mPDA 縮合生成物が非常に屈曲した構造を有しており、アミンとクロロが近い位置に存在することになる。そのために BDCT-mPDA 縮合物から対応する骨格を有する環状化合物が容易形成されたとと言える (Figure 1)。

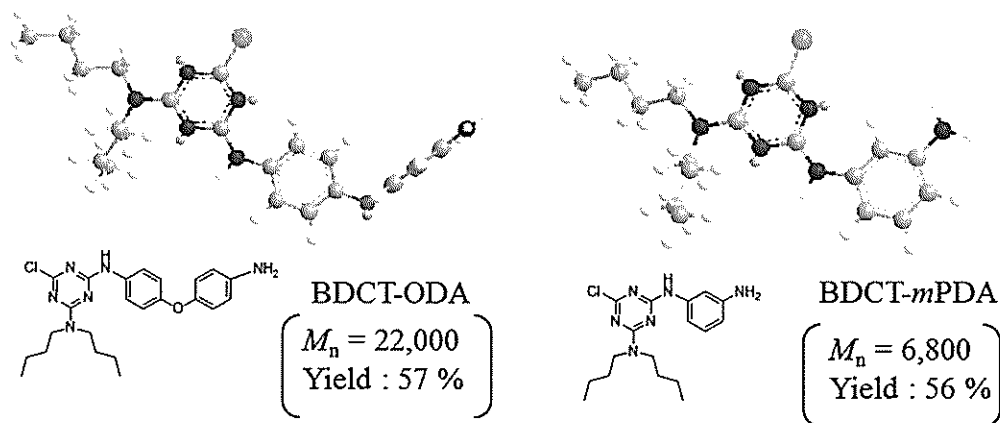


Figure 1. Optimized geometry of several condensation products by the molecular mechanics approach (MM2) calculation.

Figure 2 には、生成したポリマーをメタノールで溶媒分離したもののうち、メタノール可溶部の Mass スペクトルを示した。4 員環 ( $n=2$ )、6 員環 ( $n=3$ )、8 員環 ( $n=4$ )、10 員環 ( $n=5$ ) に相当する分子量のピークが検出されたことから、MM2 による考察が正しく、屈曲したモノマーを用いた場合には関係正反応が進行していることを明らかとした。

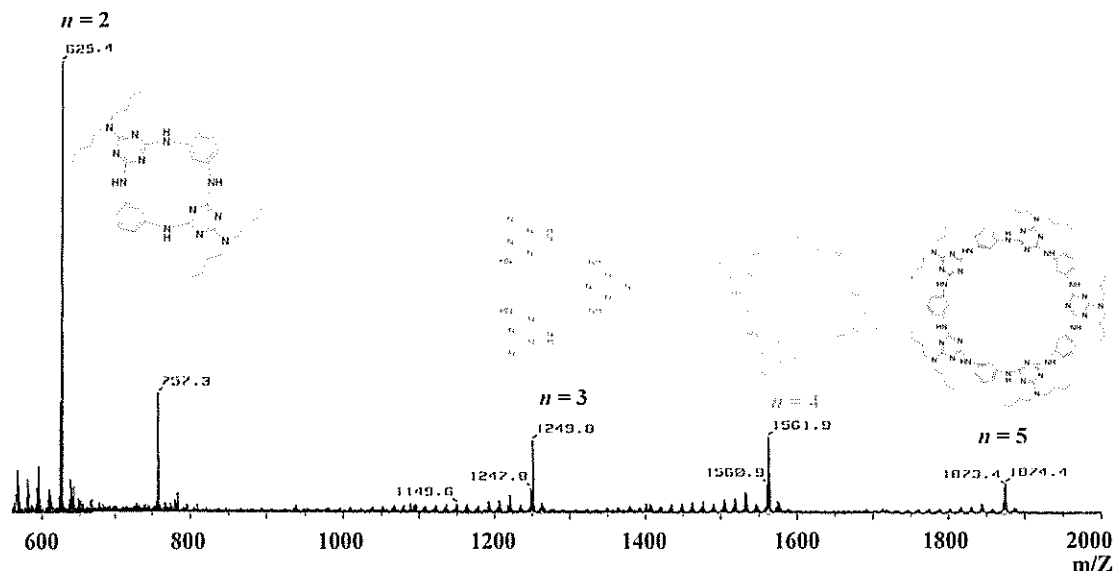


Figure 2. Mass spectrum of MeOH-soluble part of poly(BDCT-*m*PDA)

### 6-1-3. ポリマーの溶解性と物理ゲルの生成、IR によるポリマー間の凝集

得られたポリマーの溶解性を Table 3 に示す。ポリマーの溶解性は芳香族ジアミンユニットの構造に大きく依存していた。BDCT と ODA、*m*PDA、BAFL から得られたポリマーは、THF にも溶解した。これは、ODA ではフレキシブルなエーテル結合が、*m*PDA は高い自由体積、さらに BAFL では高高いペンダント基がこの溶解性に寄与したものと言える。一方、*p*PDA、*o*TD は一般的な有機溶媒に対して一部不溶であった。これは主鎖が平面性をもつことから、ポリマー鎖間の相互作用が増大したためである。比較として、無置換アミノ基を有する ADCT と BAFL から合成したポリマーは THF に不溶であった。この BDCT と BAFL から合成したポリマーは室温で可溶であることから、*N,N*-ジブチルアミノ基の導入がポリマーの溶解性の向上に影響を与えたといえる。

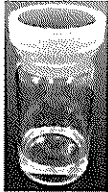
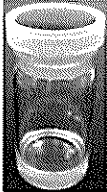





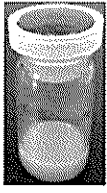


Table 3. Solubility of polymers<sup>a</sup>.

Polymer	DMF	DMAc	NMP	DMSO	THF	Acetone	CHCl <sub>3</sub>
Poly(BDCT-ODA)	++	++	++	±	++	—	—
Poly(BDCT- <i>p</i> PDA)	±	±	±	±	±	—	—
Poly(BDCT- <i>m</i> PDA)	++	++	++	±	++	—	—
Poly(BDCT- <i>o</i> TD)	±	±	±	±	±	—	—
Poly(BDCT-BAFL)	++	++	++	±	++	—	—
Poly(BDCT-DABT)	∓	∓	∓	—	—	—	—

<sup>a</sup> Polymer 10 mg / Solvent 5 mL (++) soluble at room temperature; + soluble after heating; ± partially insoluble; ∓ partially soluble; - insoluble)

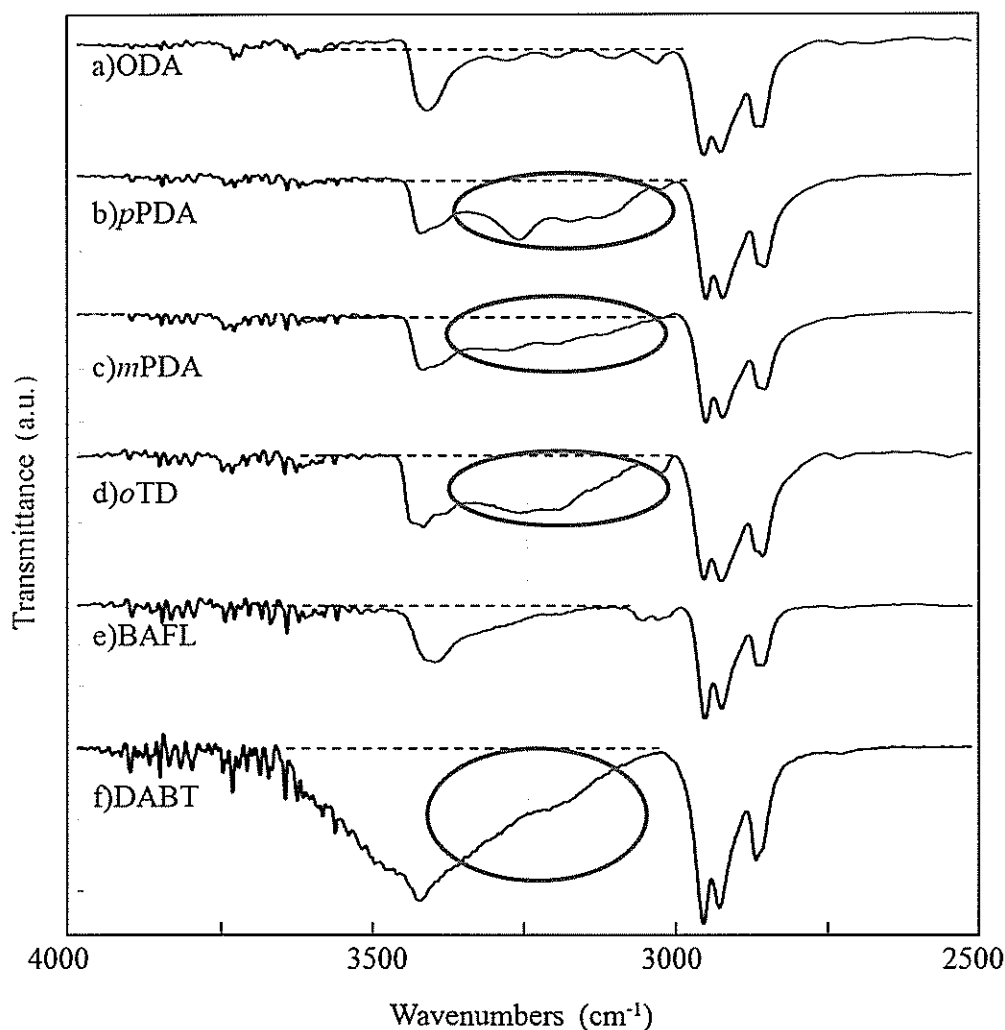
Table 4には、ポリマーの 1 mg / mL または 50 mg / mL - NMP 溶液をサンプル瓶で調整し、攪拌した後の写真を示した。oTD では高濃度の 50 mg / mL の濃度で物理ゲルとなった。pPDA に関しても、さらに濃度を濃くすると同様に物理ゲルを形成した。この物理ゲルの形成は、主鎖どうしに間に適当な空間が存在し、溶媒分子が取り込まれやすくなっているために有機されるのではないかと考えている。今後の応用展開を期待したい。

**Table 4. Polymers from BDCT with diamine monomers**

Conc <sup>a)</sup> (mg/mL)	ODA	mPDA	pPDA	oTD	BAFL
1	 Soluble	 Partially insoluble	 Partially insoluble	 Soluble	 Soluble
50	 Soluble	 Partially insoluble	 Partially soluble	 Gel	 Soluble

a) Polymer concentration in NMP.

同じポリグアナミンでも、重合性も、溶解性も、物理ゲルの形成能も、すべて異なっている。ポリグアナミン間での水素結合が、モノマー由来のペンダント基などの構造体により適度に調整されているためである。そこで、IR スペクトルによるポリマーの凝集構造体の解析を行った。Figure 3には KBr 錠剤法による各ポリマーの IR スペクトルの拡大図を示している。グアナミンの NH 伸縮振動の吸収が 3400 カイザー付近に観測されているが、pPDA、mPDA、oTD、DABT においては、3000 カイザー付近まで九州が見られる。これらの吸収はグアナミン NH の水素結合によるものである。従って、これらモノマー由来のポリマーでは分子間の相互作用が強くより強い凝集構造体を形成していると言える。逆に ODA のようなモノマーでは、ポリマー間の距離が離れており、水素結合による凝集構造体はほとんど存在しないと言える。



**Figure 3.** FT-IR spectra of poly(BDCT-diamine)s (KBr).

#### 6-1-4. ポリマーの熱特性

高分子の熱特性は物理的耐熱性と化学的耐熱性に分類される。物理的耐熱性を示すガラス転移温度 ( $T_g$ ) は分子屈曲性や対称性などが関係しており、化学的耐熱性を示す熱分解温度は骨格構造の結合解離エネルギーに関係している。そこでポリマーの熱特性として、本項ではガラス転移温度 ( $T_g$ ) と重量減少温度 ( $T_d$ ) に関して評価した。

**Table 5.** Thermal properties of polymers.

Polymer	$M_n$	$T_g^a$ (°C)	N <sub>2</sub>		Air	
			$T_{d5}^b$ (°C)	$T_{d10}^b$ (°C)	$T_{d5}^b$ (°C)	$T_{d10}^b$ (°C)
Poly(BDCT-ODA)	22,000	145	459	472	318	350
Poly(BDCT-pPDA)	11,600	163	444	464	332	371
Poly(BDCT-mPDA)	6,800	130	457	471	426	462
Poly(BDCT-oTD)	16,800	135	459	475	341	391
Poly(BDCT-BAFL)	17,000	237	464	479	342	383

<sup>a</sup> Determined by DSC in nitrogen at a heating rate of 20 °C/min. <sup>b</sup>  $T_{d5}$  and  $T_{d10}$  are the temperatures for 5 % and 10 % decomposition of the polymers, respectively (in nitrogen or air, heating rate 10 °C/min).

Table 5 には各ポリマーの熱特性を示す。ガラス転移温度 ( $T_g$ ) は poly(BDCT-BAFL) > poly(BDCT-pPDA) > poly(BDCT-ODA) > poly(BDCT-oTD) > poly(BDCT-mPDA) の順であり、130 - 237 °C であった。poly(BDCT-BAFL) のガラス転移温度 ( $T_g$ ) が非常に高いのは、嵩高いペンダント基を有しているためである。一方、窒素下での 5 % 重量減少温度は、全てのポリマーで 400°C 以上と高い耐熱性を示した。空気下での 5 % 重量減少温度に着目すると poly(BDCT-mPDA) が 426°C と高い分解温度を示した。これは剛直なメタ結合からなり、各トリアジンユニットの N,N-ジブチルアミノ基が近い位置にあるために N,N-ジブチルアミノ基の間で強い相互作用が生じ、高い温度を示したと考える。

## 6-2. ハードセグメントにベンズアミド、ソフトセグメントにポリエーテルを利用したブロック共重合体の合成と性質

前述したように、スイッチングの迅速な熱可塑性エラストマー構築のため、分子量分布のないオリゴアミドをハードブロックとした新規な共重合体の合成を行った。すなわち、分子量制御されたハードセグメントとして、*N*-アルキル置換もしくは無置換の 4-アミノ安息香酸 (ABA) をビルディングブロックに選択した。*p*-トルイル酸を当量の塩化チオニルで *in situ* で活性化し、ABA と段階的に反応させることでハードセグメントの構築を試みた。*p*-トルイル酸とアミノ安息香酸の二段階目の反応までは定量的に進行した。しかし三段階目の反応は進行せず、原料回収となった。一方、側鎖にアルキル基を導入したアミノ安息香酸 (アルキル鎖 C1~C5) を用いた場合、NMR から 5 量体までの生成を確認した。そこで、この 5 量体を塩化チオニルで活性化し、末端アミンの PPO と反応させ、目的とする三元ブロック共重合体の合成を検討したところ、定量的ではないものの、目的物の生成を GPC および NMR により確認した。そこで続いて、末端のカルボン酸を活性アシルとした後、両末端アミノ基を有するポリプロピレンオキシド (PPO) を用いて ABA 型の ter ポリマーの合成を試みた。GPC、NMR から、目的とするポリマーの合成を確認した。しかしながらこのポリマーは、室温で流動性があり、フィルムとしてはがすことができなかつた。そこでハードセグメントの凝集力をより強めるため、開始ユニットをトルイル酸から *p*-フェニレンジアミンに変更し、PPO と共重合させることで、マルチブロック型とした。

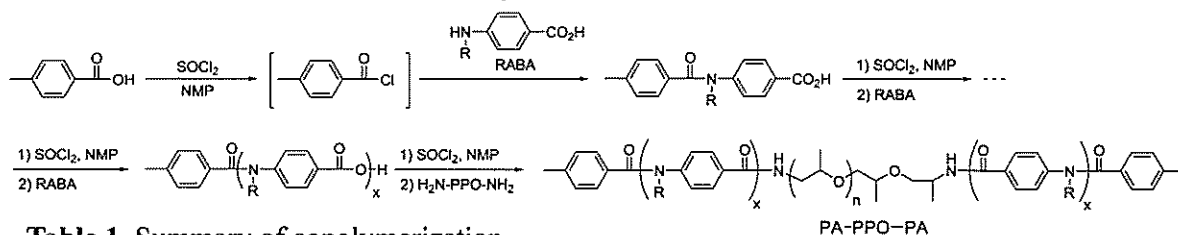


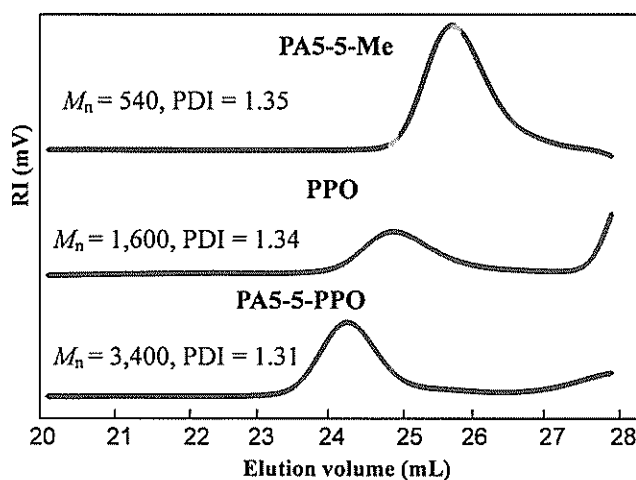
Table 1. Summary of copolymerization

Sample	NMR	$M_n$	$M_w/M_n$
PPO <sup>d)</sup>	1,500	1,600	1.34
PA1-5	800	- <sup>c)</sup>	- <sup>c)</sup>
PA2-5	870	- <sup>c)</sup>	- <sup>c)</sup>
PA3-5	940	- <sup>c)</sup>	- <sup>c)</sup>
PA4-5	1,010	1,000 <sup>a)</sup>	1.08 <sup>a)</sup>
PA5-5	1,080	1,100 <sup>a)</sup>	1.15 <sup>a)</sup>
PA5-5-PPO	3,700	3,400 <sup>b)</sup>	1.31 <sup>b)</sup>

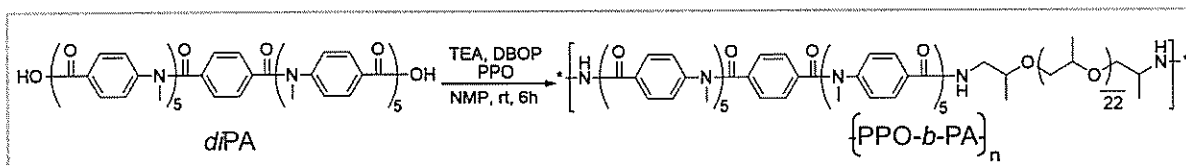
a) Determined by GPC (CHCl<sub>3</sub>, PSt standard).

b) Determined by GPC (NMP containing 0.01 M of LiBr, PSt standard). c) Not measured.

d) Commercially available ( $M_n \sim 2000$ )



重合結果を Table 7 に示す。ベンズアミドと PPO の仕込み比をややずらすことで、末端構造を固いベンズアミド構造、もしくは柔らかい PPO 構造と変えることができる。また、分子量は最大で 13,200 であった。



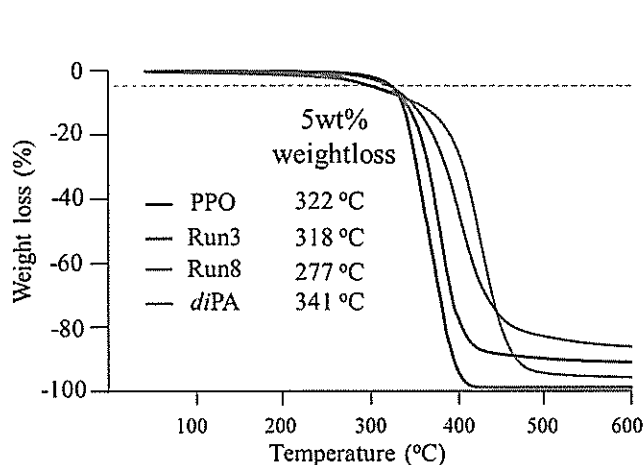
**Table 7.** Synthesis of multiblock copolymer<sup>a</sup>

Run	diPA /mmol	PPO /mmol	DBOP (equiv) <sup>b</sup> /mmol	Feed diPA / PPO	Yield <sup>c</sup> /%	$M_n^d$	$M_n/M_w^d$	Composition <sup>e</sup> diPA / PPO
1	0.25	0.25	0.50 (1.0)	1 / 1	82.5	6,500	1.8	1.00/1.17
2	0.25	0.25	0.55 (1.1)	1 / 1	84.3	8,800	1.5	1.00/1.22
3	0.25	0.25	0.60 (1.2)	1 / 1	84.2	9,600	1.5	1.00/1.28
4	0.25	0.25	0.65 (1.3)	1 / 1	85.1	8,400	1.4	1.00/1.13
5	0.30	0.25	0.72 (1.2)	1.2 / 1	83.8	6,200	1.6	1.00/1.00
6	0.25	0.28	0.55 (1.2)	1 / 1.1	82.1	10,100	1.6	1.00/1.22
7	0.25	0.30	0.55 (1.2)	1 / 1.2	79.4	11,500	1.8	1.00/1.41
8	0.25	0.33	0.55 (1.2)	1 / 1.3	81.2	13,200	1.7	1.00/1.40

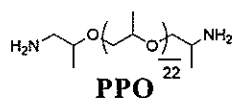
<sup>a</sup> Conditions; NMP (2 mL), rt, 6 h. <sup>b</sup> Equivalent to COOH in diPA. <sup>c</sup> NaHCO<sub>3</sub>-insoluble part.

<sup>d</sup> Determined by GPC (NMP containing 0.01 M of LiBr, PSt standards). <sup>e</sup> <sup>1</sup>HNMR calculate.

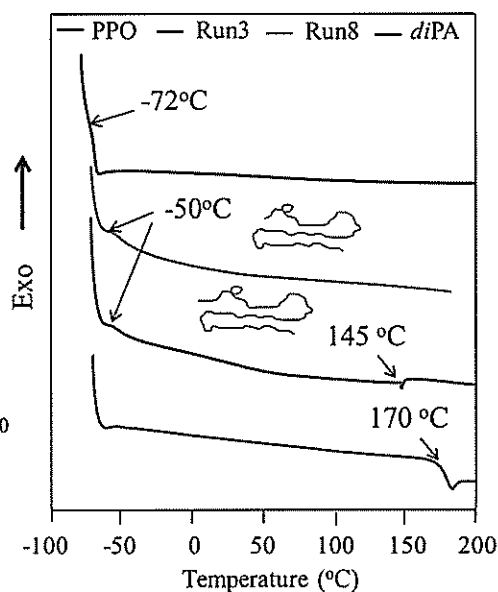
Figure 4にはポリマーの熱特性をまとめた。合成したすべてのポリマーで 300°C以上の化学的耐熱性を確認した。また、PPO セグメントのガラス転移温度 (-50°C) 以上、アミドの融点 (145°C) 未満において、良好なエラストマー特性を示すことを確認した。このフィルムは最大強度は 1 MPa、破断強度 0.2 MPa であり、伸びは 1250%であった。



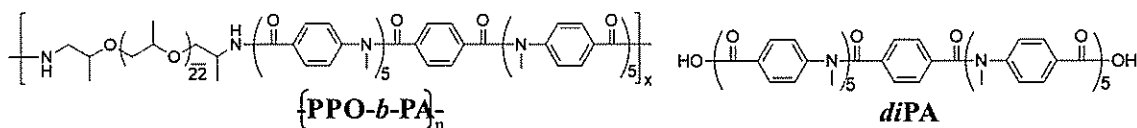
**Figure 4.** TGA curves (10 °C/min, N<sub>2</sub>)



**PPO**



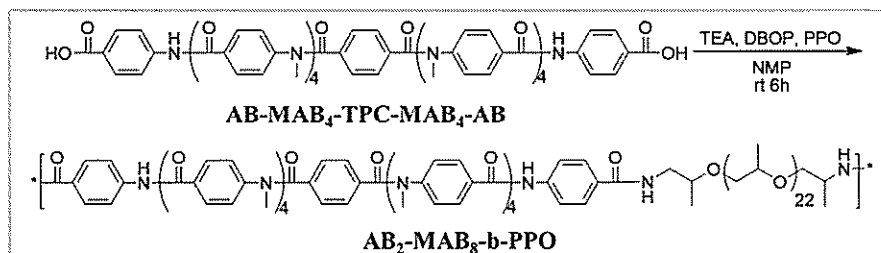
**Figure 10.** DSC curves (20 °C/min, N<sub>2</sub>)



上記試作品は、エラストマーとしては強度が弱い。そこで、ハードセグメントの強度向上を目指し、ハードセグメントの末端に無置換のベンズアミドを 1 ユニットだけ導入したポリマーを新たに合成した。上記サンプルと同様、ハードセグメントとソフトセグメントの仕込み量を制御することで、末端構造体の制御が可能であり、マルチブロック



共重合体の最大分子量は 13,300 であった (Table 8)。このサンプルをクロロホルムに溶解させ、キャストにより茶褐色のフィルムを作成した。引っ張り試験機により、このフィルムの最大引っ張り強度は 3 MPa、伸びは 140% であった。このことから、末端の 1 ユニットのみをベンズアミドとすることで、ハードセグメントの凝集力が著しく向上し、強度の増加につながったと言える。



**Table 8.** Synthesis of multiblock copolymer (MAB<sub>20</sub>-b-PPO)<sup>a</sup>

Run	AB-MAB <sub>4</sub> -TPC-MAB <sub>4</sub> -AB /mmol	PPO /mmol	DBOP (equiv) <sup>b</sup> /mmol	Feed AB-MAB <sub>4</sub> -TPC-MAB <sub>4</sub> -AB / PPO	Yield <sup>c</sup> /%	M <sub>n</sub> <sup>d</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> <sup>d</sup>
1	0.25	0.25 <sup>e</sup>	0.60 (1.2)	1.0/ 1.0	75.8	7,500	1.6
2	0.25	0.30 <sup>e</sup>	0.60 (1.2)	1.0/ 1.2	79.8	13,300	1.6
3	0.25	0.25 <sup>f</sup>	0.60 (1.2)	1.0/ 1.0	78.5	10,800	1.5

<sup>a</sup>) Conditions; NMP (2 mL), rt, 6 h. <sup>b</sup>) Equivalent to COOH in AB-MAB<sub>4</sub>-TPC-MAB<sub>4</sub>-AB. <sup>c</sup>) NaHCO<sub>3</sub>-insoluble part.

<sup>d</sup>) Determined by GPC (NMP containing 0.01 M of LiBr, PSt standards). <sup>e</sup>) M<sub>n</sub> = 2000 <sup>f</sup>) M<sub>n</sub> = 4000

