

(岩手大院理工) ○塚本匡、中村仁美、芝崎祐二、大石好行

## &lt;背景&gt;

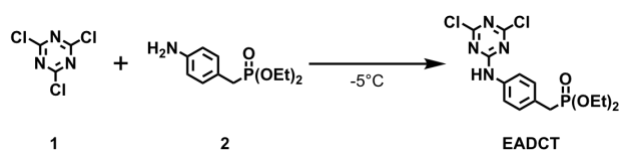
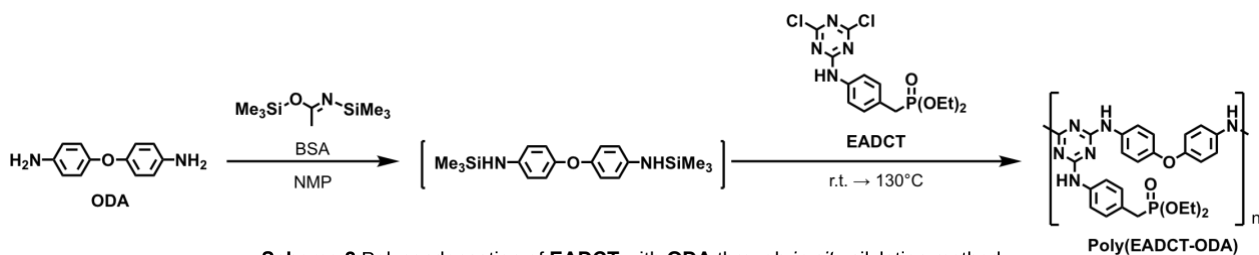
ホスホン酸基含有高分子は表面処理剤、接着剤およびプロトン伝導膜への応用が期待されている。一般に、ホスホン酸基含有高分子を合成する方法としては、前駆体であるホスホン酸エステル基含有高分子の加水分解による高分子反応が簡便である。我々は、ホスホン酸エステル基を有する高分子を容易に合成する方法として、機能性基の導入が容易なトリアジン系高分子に着目した。トリアジンに塩素原子が3つ置換した塩化シアヌルは段階的な求核置換反応させることが可能である。これまで、塩化シアヌルに対して機能団を有する芳香族アミンをひとつだけ導入することでトリアジンジクロリドを合成し、芳香族ジアミンと重縮合させることで簡便に機能性芳香族ポリグアナミンを合成してきた。そこで本研究では、機能団としてホスホン酸基を持つ芳香族ポリグアナミンを合成し、その特性を明らかにすることを目的とした。

## &lt;結果と考察&gt;

モノマーの合成: 塩化シアヌル (**1**)とホスホン酸エチル基を有する芳香族アミン **2** を  $-5^{\circ}\text{C}$  で反応させて、一置換化合物であるホスホン酸エチル基含有トリアジンジクロリド (**EADCT**) を簡便に合成した (**Scheme 1**)。

ポリマーの合成: ホスホン酸エチル基の加水分解を防ぐために、*in situ* シリル化法により芳香族ポリグアナミンの合成を行なった。4,4'-オキシジアニリン (**ODA**) に 2 倍モルの  $N_3O$ -ビス(トリメチルシリル)アセトアミド (**BSA**) を加えて、 $N,N'$ -ジシリル化 **ODA** を調製したのち、合成した **EADCT** を加えて  $100\sim 130^{\circ}\text{C}$  で重縮合を行うことにより、ホスホン酸エチル基含有の芳香族ポリグアナミン **Poly(EADCT-ODA)** を合成することができた (**Scheme 2**)。

ポリマーの性質: **Poly(EADCT-ODA)** は、NMP や DMAc に可溶であり、淡黄色で透明なキャストフィルムを作製することができた。このフィルムの TGA 測定を行った結果、二段階の熱分解挙動が観測された。270  $^{\circ}\text{C}$  付近の一段目の熱分解はホスホン酸エチル基の分解であり、400  $^{\circ}\text{C}$  付近の二段目の熱分解はポリグアナミン主鎖の分解であると考えられる。空气中 700  $^{\circ}\text{C}$  での炭化率は 63% と高く、優れた難燃性を示した。また、ポリグアナミンのガラス転移温度 ( $T_g$ ) は 210  $^{\circ}\text{C}$  と高い値を示した。フィルムの面内屈折率 ( $n_{\text{TE}}$ , d 線) と面外屈折率 ( $n_{\text{TM}}$ , d 線) はそれぞれ 1.677 と 1.650 となり、比較的高い値を示した。

Scheme 1 Synthesis of phosphonate-containing triazinedichloride **EADCT**Scheme 2 Polycondensation of **EADCT** with **ODA** through *in situ* silylation method

Synthesis and characterization of aromatic polyguanamine containing phosphorus, Tadashi TSUKAMOTO, Hitomi NAKAMURA, Yuji SHIBASAKI and Yoshiyuki OISHI: Graduate School of Science and Engineering, Iwate University, 4-3-5 Ueda, Morioka-shi, Iwate 020-8551, Japan, Tel: 019-621-6320, E-mail: ttsuka@iwate-u.ac.jp