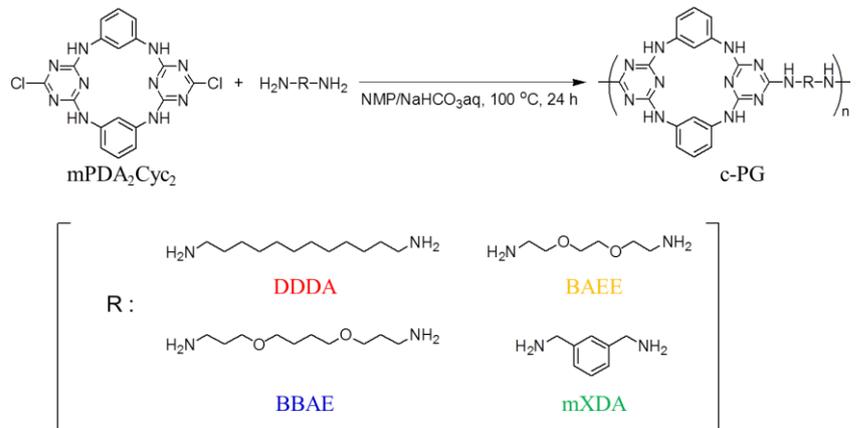


# 1E07 環状グアミンジクロリドモノマーと脂肪族ジアミンモノマーからなる環含有ポリグアミンの合成と特性

(岩手大・理工) ○佐々木晴基、塚本匡、大石好行、芝崎祐二

**【緒言】**主鎖ならびに側鎖にクラウンエーテルなどの環骨格を含有するポリマーは、主に、イオン輸送剤として幅広く研究されている。最近、我々は、塩化シアヌルとフェニレンジアミンから調整される四量体環状ジクロリド、テトラアザカリックス[2]アレーン[2]トリアジン (mPDA<sub>2</sub>Cyc<sub>2</sub>) をモノマーとする一連の重縮合について研究を行ってきた。

その結果、非環式ポリマー (*l*-PG) と比較して、環含有ポリマー (*c*-PG) の耐熱性、機械特性が大幅に向上することを見出した。これは、環骨格に存在するグアミン同士の多重水素結合に起因すると考えられる。そこで本研究では、環どうしの多重水素結合をより効果的に機能させるため、ジアミンスペーサーに脂肪族鎖を導入したモノマーを用いて重合を行い、その特性を解明することを目的とした。



**【実験ならびに結果と考察】**モノマーである mPDA<sub>2</sub>Cyc<sub>2</sub> は文献に従い合成した。*c*-PG は、NaHCO<sub>3</sub>aq と NMP の二相系で重合を行った。脂肪族ジアミンモノマーを NaHCO<sub>3</sub>aq に、mPDA<sub>2</sub>Cyc<sub>2</sub> を NMP に溶解させ、窒素気流下で mPDA<sub>2</sub>Cyc<sub>2</sub> と脂肪族ジアミンモノマーを 100 °C で 24 時間激しく攪拌した。反応後はメタノールに沈殿させた。ポリマーを NMP に溶解させ、ろ紙を通してメタノールに再沈殿を行うことで精製した。得られたポリマーの構造解析は、IR、NMR、元素分析により行った。

重合結果を表 1 に示す。モノマーとして、脂肪族ジアミン (DDDA)、エーテル含有脂肪族ジアミン (BAEE、BBAE)、ならびに *m*-キシリレンジアミン (mXDA) を選択した。いずれのモノマーにおいても対応する骨格を有するポリマーを得ることができた。しかしながら、収率は 40%未満となり、多くの環状オリゴマーが生成していると考えられる。GPC により分子量を測定したところ、DDDA 以外のポリマーでは、数平均分子量  $M_n$  が 1 万に届かず、比較的分子量低体となった。

分子量分布が大きいことから、低分子量環状オリゴマーの除去ができていないと言える。一方、DDDA を用いた系では、 $M_n$  が 3 万を超え、溶媒キャスト法により無色透明フィルムを作製することに成功した。以前の芳香族ジアミンとの重合と同様、今回の重合系においても IR 測定の結果より、いずれのポリマーにおいても 3000  $\text{cm}^{-1}$  付近に多重水素結合に由来する吸収が認められ、分子間に非常に強力な相互作用が存在することが伺える。DDDA 系 *c*-PG と比較するため、アニリノジクロロトリアジンと DDDA から *l*-PG を合成し、熱特性、機械特性を比較した (表)。 *l*-PG のガラス転移温度は 76°C と脂肪族系ポリグアミンとして一般的な値であるが、*c*-PG では、200°C まで著しく向上した。また、機械特性 20% ほどの向上が認められた。この結果は、多重水素結合によるポリマー鎖間の強力なパッキングに起因すると言える。

**Table 1.** polymerization with aliphatic diamine.

Run	polymer	Yield (%)	$M_n$ <sup>(a)</sup>	$M_w/M_n$ <sup>(a)</sup>
1	<i>c</i> -PG(DDDA)	32	32,200	4.1
2	<i>c</i> -PG(BBAE)	35	8,600	7.3
3	<i>c</i> -PG(BAEE)	38	9,100	10.9
4	<i>c</i> -PG(mXDA)	36	7,300	6.9

<sup>(a)</sup> Determined by GPC (NMP with LiBr, PSt).

**Table 2.** Comparison of physical data between *c*-PG and *l*-PG

Polymer	$M_n$ <sup>(a)</sup> (kDa)	$T_g$ <sup>(b)</sup> (°C)	$T_{d5}$ <sup>(c)</sup> (°C)	$\sigma_{TS}$ <sup>(d)</sup> (MPa)	$E_b$ <sup>(e)</sup> (%)	$E_y$ <sup>(f)</sup> (GPa)
<i>c</i> -poly(AnDC-DDDA)	3.2	200	465	90.0	4.4	3.0
<i>l</i> -poly(AnDC-DDDA)	68.0	76.0	437	75.0	5.9	1.4

<sup>(a)</sup> Determined by GPC (NMP, PSt). <sup>(b)</sup> Determined by DMA. <sup>(c)</sup> Determined by TGA (10°C/min, air). <sup>(d)</sup> Tensile strength. <sup>(e)</sup> Elongation at break. <sup>(f)</sup> Tensile modulus.

Synthesis and properties of poly(guanamine) from cyclic guanamine dichloride with aliphatic diamine monomers. Haruki SASAKI, Tadashi TSUKAMOTO, Yoshiyuki OISHI, and Yuji SHIBASAKI: Department of Chemistry & Biological Sciences, Faculty of Science & Engineering, Iwate University, 4-3-5 Ueda, Morioka 020-8511, Japan, Tel: +81-19-621-6322, Fax: +81-19-621-6322, E-mail: yshiba@iwate-u.ac.jp