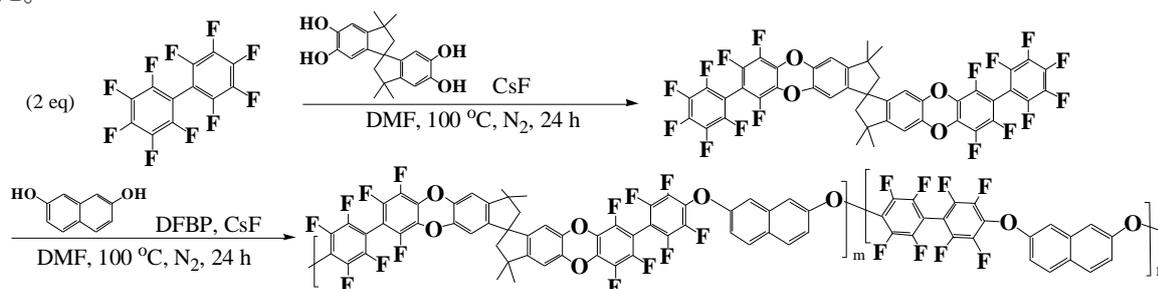


主鎖に剛直なビスフェノール骨格を有する新規 PIM ポリマーの合成と特性

(岩手大・理工) ○昆野祐、塚本匡、大石好行、芝崎祐二

【緒言】 PIM ポリマーは、McKeown らにより開発された剛直鎖ねじれ構造ポリマーであり、現在、多くの研究者がガス分離膜への展開を模索している¹⁾。当研究室では、5,5',6,6'-テトラヒドロキシ-3,3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スピロビインダン (TTSBI) とデカフルオロビフェニル (DFBP) からなる PIM ポリマーの合成が、報告されているほど容易ではなく、期待する溶媒可溶性ポリマーを得ることが難しいことを明らかとした。これは、四官能フェノールと二官能フルオロアレーンの組み合わせが、A4+B2 型であり、実際には容易にゲル化してしまうためである。そこで我々は、TTSBI のカテコールの一つ目のヒドロキシ基が反応した後に、分子内で速やかにジオキサン環を形成する条件を明らかとし、期待する骨格を有する PIM ポリマーを合成する経路を確立した。さらに、TTSBI と DFBP オリゴマーを経由し、ビスフェノール A と重合させることで、高分子量 PIM の開発を達成した。本研究では、ビスフェノール A の代わりに、PIM ポリマーの特性をより明確に発現可能なように、より硬い剛直鎖骨格を有する 2,7-ジヒドロキシナフタレン及び 4,4'-ビフェノールを選択し、これらを用いた共重合の合成を目的とした。

【実験ならびに結果と考察】 塩基としてフッ化セシウムを用い TTSBI に対して 2 等量の DFBP を DMF に溶解して 100°C に昇温した後、DMF に溶解した TTSBI 溶液をゆっくりと滴下し、滴下後 100°C で 24 時間反応させて中間体である PIM オリゴマーを合成した。その後、各比率に従い 2,7-ジヒドロキシナフタレン及び DFBP、フッ化セシウムを加え、100°C で 24 時間反応させ、目的とする鎖式ポリマーを合成した。



重合結果を表 1 に示す。TTSBI と 2,7-ジヒドロキシナフタレンの最終仕込みモル比は 1 : 9 もしくは 1 : 8 であり、いずれの場合にもポリマーの収率は 70% 弱と低くなった。これは、重合容器中に一部ゲル化した不溶物が生成したためであると考えられる。また、得られたポリマーの分子量は 14,000 弱となり、以前当研究室で合成した Bis-A 含有鎖式ポリマーと比較すると低分子量となった。Bis-A 系ポリマーでは、不溶物は生成せず、また、分子量は 35,000 と非常に高かった。Bis-A の柔軟な骨格がゲル化を抑制したと考えられるが、一方で、ナフタレン骨格が剛直なため、今回合成したポリマーの溶解性が非常に低かった可能性もある。これは、GPC 測定におけるポリマーの分子量分布が非常に大きいことから示唆される。ビスフェノールに 4,4'-ビフェノールを用いた共重合体の合成結果、ならびに共重合体の各種物性についても合わせて報告する。

Table 1. Result of polymerization

	Yield (%)	M_n (g/mol)	M_w/M_n
TTSBI:Bis-A			
1:9	82.4	35100	2.6
TTSBI:Naphtalene			
1:9	50.5	13700	8.1
1:8	66.2	12800	11.8

(参考文献)¹⁾ N.B. McKeown et. al., Chem. Commun. **2004**, 230, 230–231.

Synthesis of novel PIM copolymers based on 5,5',6,6'-tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-spirobiindane, decafluorobiphenyl, and 2,7-dihydroxynaphthalene or 4,4'-biphenol, Yu KONNO¹, Tadashi TSUKAMOTO¹, Yoshiyuki OISHI¹, Yuji SHIBASAKI¹, ¹Department of Chemistry & Biological Sciences, Faculty of Science & Engineering, Iwate University, 4-3-5 Ueda, Morioka 020-8511, Japan. ¹Tel: +81-19-621-6322, Fax: +81-19-621-6322, E-mail: yshiba@iwate-u.ac.jp