トリアジン環を有する 機能性縮合系高分子の 合成

大石 好行

Yoshiyuki OISHI, 岩手大学工学部

1. はじめに

最近, より高度で多様な機能を有する新しい高分子材料がハイテク産業を支える先端材料として強く求められている. このような機能性高分子材料を開発するための基礎研究が活発に進められているが, その基本となるのは, ある機能をもった高分子素材を合成することである. 機能性基を有する高分子の合成に関してはいくつかの方法が知られている. 化学構造が明確でかつ確実に機能性基を有する高分子を合成するには, まず, 機能性基をもつモノマーを分子設計して合成し, それを最も適した重合法で高分子化することである.

以前から機能性基を有するビニルモノマーの分子設計および合成が容易であることから, 種々の機能性ビニル系ポリマーが合成され実用化されてきた. 一方, 機能性基を有する縮合系高分子の合成については, そのモノマーの合成が煩雑となり, 分子設計は容易ではない.

1,3,5-トリアジン環は熱安定性に優れており, 古くから高分子の骨格に導入されてきた. また, トリアジン環の3個の炭素原子に種々の置換基, 官能基および機能性基を容易に導入できるため, トリアジン環含有モノマーを機能性モノマーと位置づけることができる.

本稿では, トリアジン環含有モノマーからの縮合系高分子の合成に関してまとめてみたい. トリアジン環含有モノマーをトリアジンジクロリド, トリアジンジオールおよびその他のモノマーに分類し, それぞれのモノマーからの縮合系高分子の合成について解説する.

なお, 1970年頃までのトリアジン環含有高分子およびトリアジン環含有ビニル系ポリマーに関しては総説を参照していただきたい¹⁾.

Synthesis of Functional Condensation Polymers
Containing Triazine Rings

2. トリアジンジクロリドからの高分子合成

塩化シアヌルは段階的な求核置換反応を受け, 容易に1置換のトリアジンジクロリドが高収率で得られる(式1).

トリアジン環は電子求引性であるため, このジクロリドを活性な芳香族ジハライドと見なすことができ, 求電子性の縮合系モノマーとして有用である. 機能性基を有するトリアジンジクロリドは塩化シアヌルと機能性グループの反応により容易に合成されることになる. トリアジンジクロリドとビスフェノール, ジチオールおよびジアミンとの重縮合により, 主鎖にトリアジン環を有するポリエーテル(ポリシアヌレート), ポリスルフィドおよびポリアミン(ポリグアナミン)が合成される.

2-1. ポリエーテルの合成

芳香族ポリシアヌレートの合成に関してはいくつかの方法が知られているが, トリアジンジクロリドとビスフェノールからの相間移動触媒を用いる二相系重縮合が適している^{1a), 2)}(式2). 塩化メチレン, クロロホルムまたはニトロベンゼンを有機層に用い, テトラブチル基やセチル基を有するアンモニウム塩が触媒として効果的である. また, フッ化セシウムを用いる溶液重縮合によっても高分子量のポリマーが得られる³⁾.

アルコキシ基, アルキルチオ基, モルホリノ基, ジアルキルアミノ基, ジシクロヘキシルアミノ基, ジフェニ

大石好行 岩手大学工学部応用分子化学科(020-8551 盛岡市上田4-3-5)助教授, 工博
1982年山形大学工学部高分子化学科卒, 1987年東京工業大学大学院理工学研究科博士課程修了, 同年同大工学部助手, 1990年岩手大学工学部助手, 1992年より現職. 専門は高分子合成化学, 特に縮合系高分子. 〈趣味〉スポーツ観戦

ルアミノ基、フェニル基、アニリノ基、フェノキシ基などのさまざまな置換基を有するポリシアヌレートが合成されている。これらのポリマーは有機溶媒に可溶で、溶媒キャスト法により比較的強じんで無色透明なキャストフィルムを与える。特に、かさ高い置換基を有するポリマーは 200℃ 付近の高いガラス転移温度を有する可溶性の耐熱性高分子である。この種のポリマーはカーボンブラックと容易に複合化し、分散性の良好な導電性複合体を作製することができる。アジド、エポキシおよびア릴基などの架橋性官能基を導入すると熱硬化型のポリマーが得られる^{1a)}。また、トリアジンクロリドの代わりに塩化シアヌルを用いると、塩素原子が一つ残った反応性ポリマーが生成する⁴⁾。

さらに、アゾベンゼン構造を有する有色ポリマー⁵⁾やジチゾン-水銀錯体を有するホトクロミックポリマー⁶⁾が合成されている。

含フッ素置換基は優れた表面特性や電気特性などを有する機能団である。この機能団を有するトリアジンクロリドとビスフェノールから各種の含フッ素芳香族ポリシアヌレートが合成されている⁷⁾ (式 3)。これらの含フッ素ポリマーは、低い表面自由エネルギーと高いガラス転移温度を有する溶媒可溶型の芳香族ポリマーである。

さらに、光学活性基を有するトリアジンクロリドを用いることにより、高いガラス転移温度を有する光学活性な芳香族ポリシアヌレートが得られる⁸⁾。

ポリジメチルシロキサンはその独特な特性を有するために有用な高分子材料として知られているが、機械的強度に乏しいという欠点を有している。そこで、トリアジンクロリドとビスフェノール A およびフェノール両末端ポリジメチルシロキサンから、ポリジメチルシロキサン成分を有する芳香族ポリシアヌレートが合成されている⁹⁾。ポリジメチルシロキサン成分が増加するに伴い、キャストフィルムの引張強度は低下するが、破断伸びおよび撥水性は上昇する。また、ポリジメチルシロキサン成分と芳香族ポリシアヌレート成分のガラス転移温度がそれぞれ -120℃ および 190℃ に観察され、相分離構造を有している。

ビスフェノールの代わりに脂肪族および芳香族ジチオールを用いて同様の重縮合によりポリスルフィドを得ることができる¹⁰⁾ (式 4)。

得られた脂肪族ポリスルフィドは相間移動触媒としての活性を示す。芳香族ポリスルフィドは高いガラス転移温度を有する耐熱性高分子に属するが、芳香環と硫黄原子を含んでいることから、高屈折率ポリマーとして期待される。

2-2. ポリアミンの合成

トリアジンクロリドと芳香族ジアミンを *N*-メチル-2-ピロリドンなどのアミド系極性溶媒中で 80～100℃ で溶液重縮合することにより、高分子量の芳香族ポリアミンが得られる¹¹⁾ (式 5)。

重合中にポリマーが沈殿する場合には塩化カルシウムを 5wt% 添加することによって、重合が均一系で進行し高分子量体が生成する。また、塩基としてはトリエチルアミンやピリジンなどの有機塩基では効果がなく、フッ化セシウムのようなフッ化物イオンが有効である。さらに、芳香族ジアミンの代わりに、*N,N'*-ビス(トリメチルシリル)芳香族ジアミンを用いると、さらに高分子量のポリアミンを合成することができる。

このポリマーはアミド系溶媒に可溶であり、淡黄色の透明なキャストフィルムを与える。また、ガラス転移温度は 200～240℃ と高く、溶媒可溶型の耐熱性高分子である。

近年、ゾル-ゲル法によりポリマー/シリカ複合材料が作製されている。アルコキシシリル基を有するトリアジンクロリドを用いたゾル-ゲル法が検討されている。このモノマーと芳香族ジアミンの溶液重縮合により側鎖にアルコキシシリル基を有する芳香族ポリアミンを合成し、次に、このポリマー存在下でテトラエトキシシラン (TEOS) のゾル-ゲル反応を行わせ、ポリアミン/シリカ複合体を作製するものである¹²⁾ (式 6)。複合体フィルムはシリカ含有量が増加すると引張強度およびガラス転移温度が上昇し、シリカのポリアミンへの複合化効果が認

められている。

フッ素含量の多いペルフルオロアルキル基やペルフルオロアルケニル基を有するトリアジンジクロリドと芳香族ジアミンから側鎖に多数のフッ素原子を有するポリマーが合成される^{7b), 13)}。これらの含フッ素ポリマーの特性をまとめると次のようになる。ペルフルオロアルキル鎖が長くなるにつれ、表面自由エネルギーが低くなるが、溶解性、機械的強度および耐熱性も低下してくる。また、かさ高いペルフルオロアルケニル基は高いガラス転移温度を保持する効果がある。このようなポリマーはテフロンに匹敵する低い表面自由エネルギーと 200℃ 付近の高いガラス転移温度を有し、かつ有機溶媒に可溶な易加工性の含フッ素ポリマーである。

熱安定性の良好な光学材料を目指して、アゾベンゼン構造を有するトリアジンジクロリドと芳香族ジアミンから、有機溶媒に可溶で高いガラス転移温度を有する非晶性のポリマーが得られている。

芳香族ジアミンの代わりに脂肪族ジアミンを用いて、有機溶媒/アルカリ水溶液の二相系で重縮合することにより、トリアジン環含有のポリアミンが得られる¹⁴⁾。このポリアミンの特性として相間移動触媒能が認められている¹⁵⁾。また、液晶性基を側鎖に導入したディスコチック液晶性ポリアミンオリゴマーも得られている¹⁶⁾。

3. トリアジンジチオールからの高分子合成

トリアジンジチオールはチオール化合物特有の臭気がなく、重金属除去剤、架橋剤および金属の表面処理剤などとしてすでに使用されている¹⁷⁾。このジチオールは塩化シアヌルから誘導される 1 置換のトリアジンジクロリドを硫化水素ナトリウムでチオール化することにより簡便に合成される(式 7)。このチオール基の求核性を利用すると、重縮合および重付加により各種のポリスルフィドの合成が可能となる。

3-1. 重縮合によるポリスルフィドの合成

トリアジンジチオールとジプロモアルカンの重縮合を

相間移動触媒を用いる二相系で行うと、容易に高分子量のポリスルフィドが得られる¹⁸⁾(式 8)。

このポリマーは、-40~-8℃ 付近の低いガラス転移温度と 50~70℃ 付近の融点をもつ結晶性の高分子である。破断伸びが 400~600% で、かつ弾性回復率の良好な熱可塑性エラストマーである¹⁹⁾。

また、キシリレンジプロミドとの重縮合によりベンゼン環を主鎖に有するポリスルフィドを合成することもできる²⁰⁾。このポリスルフィドは 100℃ 付近のガラス転移温度を有するポリマーであり、芳香環と硫黄原子を含むことから 1.65~1.69 の高い屈折率を示す。

これらのポリスルフィドは極性のトリアジン環を有しているため、極性基を有するポリマーとのブレンドが容易となる²¹⁾。また、カーボンブラックとの混合性も良好で導電性複合体の作製が可能となる。

求電子性モノマーとしてフッ素化ジヨードアルカンを用いると、主鎖にペルフルオロアルキレン鎖を有するポリスルフィドが合成される²²⁾。さらに、トリアジンジチオールに含フッ素置換基を導入すると主鎖と側鎖にフッ素原子を有するポリスルフィドが得られる。

活性な芳香族ジハライドとの芳香族求核置換反応を同様に相間移動触媒重縮合法で行うことができ、容易に芳香族ポリスルフィドが得られる²³⁾。

3-2. 重付加によるポリスルフィドの合成

チオール基は電子求引性基で活性化された二重結合に付加することが知られている。このマイケル型重付加により各種のポリスルフィドが合成される。

トリアジンジチオールとジアクリレートとを 80~120℃ でバルク重合すると、容易に高分子量のポリスルフィドが得られる²⁴⁾(式 9)。

エチレンオキシドやプロピレンオキシド構造を有するポリマーは -20℃ 付近の低いガラス転移温度を有し、かつ製膜性が良好であることからイオン伝導性高分子として期待される。

また、ビスマレイミドとの重付加をベンズニトリル中 100℃ または塩基存在下に *m*-クレゾール中室温で行う

ことにより、ポリイミド-スルフィドが得られる。190℃付近の高いガラス転移温度を有し有機溶媒に可溶なポリマーである²⁵⁾。

4. その他のモノマーからの高分子合成

芳香族系高分子の耐熱性や溶解性を向上させるために、熱的に安定で種々の置換基を有するトリアジン環が主鎖に導入されている。トリアジン環を含む二官能性の芳香族モノマー（式10）が合成され、芳香族ポリアミド²⁶⁾、芳香族ポリアミド-イミド²⁷⁾、芳香族ポリシアヌレート³⁾、芳香族ポリアゾメチン²⁸⁾、ポリウレタン²⁹⁾が合成されている。熱硬化性官能基であるマレイミド基やイタコンイミド基を導入したトリアジン環含有芳香族ジアミンからは熱硬化性の芳香族ポリイミド、ポリアミドおよびポリ尿素が得られる³⁰⁾。

トリアジン環は電子求引性であることから、トリアジン環を含む芳香族ジハライド化合物は容易に芳香族求核置換反応を受け、ビスフェノールとの重縮合によりトリアジン環含有芳香族ポリエーテルが合成される³¹⁾（式11）。これらのポリマーは有機溶媒に可溶で200～260℃の高いガラス転移温度と良好な熱安定性を有している。さらに、ヘキサフルオロイソプロピリデン基を有するポリエーテルは有機EL材料として期待される³²⁾。

球状の dendritic ポリマーや高分岐ポリマーは線状高分子にはない特異な性質を示す。これらを合成するためのモノマーとして、三官能性の塩化シアヌルから誘導されるトリアジン環化合物が用いられている。

6-(4-ニトロアニリノ)-1,3,5-トリアジン-2,4-ジクロリドとアニリンを反応させ、ついで保護基を還元してアミノ基とする第一世代 dendron (G1) から、縮合と脱保護（還元アミノ化）を繰り返すことにより第三世代 (G3) まで合成し、最後に中心核分子として三官能性の塩

化シアヌルと反応させて球状の dendritic ポリマーを得ている³³⁾（式12）。この dendritic ポリマーには遷移金属に対して高い抽出能が認められている。さらに、末端にメソゲンや長鎖アルキル基が導入されている。

また、AB₂型のトリアジン化合物（式13）から高分岐高分子が合成される。例えば、6-(3-エチルフェノキシ)-2,4-ビス(4-ヨードフェノキシ)-1,3,5-トリアジンの Heck 反応によるポリエチレン系³⁴⁾や6-(4-フルオロベンゾイルフェノキシフェニル)-2,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)の芳香族求核置換反応によるポリエーテルケトン系³⁵⁾がある。

5. おわりに

縮合系高分子にトリアジン環を導入することにより、耐熱性や溶解性が向上するほかに、金属とのキレート形成およびポリマーや無機物との複合化が容易となり、耐熱性高分子、キレート樹脂、高分子電解質および複合材料のマトリックスなどとして期待される。

さらに、トリアジン環含有縮合系モノマーの最大の特徴は、種々の反応性官能基、重合性官能基および機能性基を容易に導入できる点にある。これらのモノマーから多種多様で新規な機能性高分子材料を開発することができ、機能性縮合系高分子の分子設計が容易となる。

今後、この種の高分子から実用化される高分子材料が開発されるものと期待している。

文 献

- 1) a) 中村儀郎: 高分子の耐熱性 (神戸博太郎編), 培風館 (1970), p. 93, b) V. A. Pankratov, *et al.*: *Russ. Chem. Rev.*, **41**, 66 (1972), c) 結城康夫: 日本接着協会誌, **24**, 422 (1988), d) 結城康夫: 高分子, **38**, 196 (1989)
- 2) a) 大石好行, 小笠原博信, 森 邦夫: 高分子学会予稿集, **41**, 359 (1992), b) D. Braun, D. Most, T. Ziser: *Angew. Macromol. Chem.*, **221**, 187 (1994), c) K. C. Patel, S. N. Kaula, P. S. Patel: *High Perform. Polym.*, **8**, 265 (1996)
- 3) 大石好行: 独創的高機能材料創製技術の研究開発成果報告書, 化学技術戦略推進機構 (1998), p. 236
- 4) G. Allen, A. G. De Boos: *Polymer*, **15**, 56 (1974)
- 5) 瀬田和子, 中村儀郎: 工業化学雑誌, **71**, 472 (1968)
- 6) K. B. Thakor, B. B. Mistry, R. G. Patel, V. S. Patel: *Indian J. Chem. Technol.*, **4**, 7 (1997)
- 7) a) 大石好行, 滝澤利樹, 平原英俊, 森 邦夫: 高分子学会予稿集, **42**, 490 (1993), b) 小林伊智郎, 大石好行: 工業材料, **44**, 113 (1996), c) 大石好行, 能登逸平, 平原英俊, 森 邦夫: 化学系 7 学協会連合東北地方大会予稿集, 176 (1998)
- 8) 森 邦夫, 金田 智, 大石好行, 平原英俊: 高分子学会予稿集, **46**, 254 (1997)
- 9) 大石好行, 遠藤 望, 平原英俊, 森 邦夫: 高分子学会予稿集, **46**, 261 (1997)
- 10) a) S. Kondo, T. Yamamoto, H. Kunisada, Y. Yuki: *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A27**, 1513 (1990), b) 大石好行, 平原英俊, 森 邦夫: 高分子学会予稿集, **43**, 3168 (1994), c) S. Kondo, H. Mori, M. Kadamatsu, K. Sato, T. Ando, T. Kakuno, H. Kunisada, Y. Yuki: *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, **A33**, 811 (1996)
- 11) a) 大石好行, 森 広志, 平原英俊, 森 邦夫: 高分子学会予稿集, **42**, 489 (1993), b) 大石好行, 村上直子, 平原英俊, 森 邦夫: 高分子学会予稿集, **46**, 261 (1997), c) 大石好行, 工藤伸宏, 平原英俊, 森 邦夫: 高分子学会予稿集, **47**, 240 (1998)
- 12) 大石好行, 山田 明, 平原英俊, 森 邦夫: 高分子学会予稿集, **46**, 669 (1997)
- 13) a) 大石好行, 平原英俊, 森 邦夫: 高分子学会予稿集, **45**, 1068 (1996), b) 大石好行, 能登逸平, 佐々木 明, 平原英俊, 森 邦夫: 高分子学会予稿集, **47**, 642 (1998)
- 14) a) D. W. Wang, M. M. Fisher: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 671 (1983), b) D. Braun, R. Ghahary, T. Ziser: *Angew. Makromol. Chem.*, **233**, 121 (1995), c) 大石好行, 工藤伸宏, 平原英俊, 森 邦夫: 高分子学会予稿集, **46**, 260 (1997)
- 15) Y. Yuki, H. Kunisada, K. Iida, S. Kondo: *Polym. J.*, **28**, 553 (1996)
- 16) D. Janietz, R. Festag, C. Schmidt, J. H. Wendorff: *Liquid Cryst.*, **20**, 459 (1996)
- 17) 中村儀郎: 日本ゴム協会誌, **54**, 201 (1981)
- 18) a) Y. Oishi, J. J. Kim, H. Hirahara, K. Mori: Int. Rubber Conference 95, Proc., (1995) p. 515, b) Y. Oishi, J. J. Kim, M. Nakamura, H. Hirahara, K. Mori: *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, in press
- 19) P. Charoensirisomboon, H. Saito, T. Inoue, Y. Oishi, K. Mori: *Polymer*, **39**, 2089 (1998)
- 20) a) 金 載宗, 大石好行, 平原英俊, 森 邦夫: 高分子学会予稿集, **46**, 277 (1997), b) 金 載宗, 森 邦夫, 大石好行, 平原英俊: 高分子論文集, **56**, 159 (1999)
- 21) 鈴木 康, 陸川政弘, 證井浩平, 緒方直哉: 高分子学会予稿集, **47**, 682 (1998)
- 22) a) 金 載宗, 大石好行, 平原英俊, 森 邦夫: 高分子学会予稿集, **46**, 278 (1997), b) 金 載宗, 大石好行, 平原英俊, 森 邦夫: 高分子学会予稿集, **47**, 315 (1998), c) 金 載宗, 森 邦夫, 大石好行, 平原英俊: 高分子論文集, 投稿中
- 23) 金 載宗, 大石好行, 平原英俊, 森 邦夫: 日本化学会第 73 秋季年会予稿集, 324 (1997)
- 24) 森 邦夫, 中村光宏, 大石好行, 平原英俊: 高分子学会予稿集, **46**, 299 (1997)
- 25) 大石好行, 中村光宏, 平原英俊, 森 邦夫: 高分子学会予稿集, **47**, 233 (1998)
- 26) a) B. D. Sarwade, S. S. Mahajan: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **29**, 825 (1991), b) A. D. Sagar, M. M. Salunkhe, P. P. Wadgaonkar, B. D. Sarawade, S. S. Mahajan: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **35**, 1077 (1997)
- 27) E. Butuc, G. M. Gherasim: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 503 (1984)
- 28) B. D. Sarwade, P. P. Wadgaonkar, S. S. Mahajan: *Eur. Polym. J.*, **24**, 1057 (1988)
- 29) B. D. Sarwade, P. P. Wadgaonkar, S. S. Mahajan: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **27**, 3263 (1989)
- 30) A. P. Melissaris, J. A. Mikroyannidis: *Eur. Polym. J.*, **25**, 455 (1989)
- 31) S. Matsuo: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **32**, 2093 (1994)
- 32) R. Fink, C. Frenz, M. Thelakkat, H. -W. Schmidt: *Macromolecules*, **30**, 8177 (1997)
- 33) a) 内倉和一, 国貞秀雄, 結城康夫: 高分子学会予稿集, **46**, 1267 (1997), b) 服部達哉ら: 高分子学会予稿集, **47**, 1686 (1998)
- 34) C. Kim, Y. Chang, J. S. Kim: *Macromolecules*, **29**, 6353 (1996)
- 35) C. Kim, S. Y. Cho, J. S. Kim, Y. Chang: *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **77**, 191 (1997)