

## フルオレンを含む新しいポリマーの合成とその気体透過性

室賀 樹典\* 阪口 壽一\* 橋本 保\*

### Synthesis of Novel Polymers Containing Fluorenes and Their Gas Permeability

Tatsuoki MUROGA\*, Toshikazu SAKAGUCHI\* and Tamotsu HASHIMOTO\*

(Received January 22, 2013)

To develop new membrane materials, poly(fluoreneethynylene)s [PFEs] having alkyl groups at 9-position of fluorene were synthesized by ADIMET polymerization. PFEs with 2-ethylhexyl groups (**2a**) and dodecyl groups (**2b**) were obtained in high yields and their weight-average molecular weights were as high as 524,000 and 781,000, respectively. The obtained polymers were soluble in  $\text{CHCl}_3$  and partly soluble in toluene and THF. Polymer (**2d**) was synthesized by Pd/Cu-catalyzed polymerization. The free-standing membranes of (**2a**) and (**2d**) could be prepared by solvent-casting method, and the gas permeability was measured. Their gas permeability was almost the same as that of poly(*p*-phenyleneethynylene)s reported previously.

**Key words:** ADIMET Polymerization / Membrane / Gas Permeability / Gas Separation / Fluorene

#### 1. 諸言

膜による気体分離は省エネルギー、低コストなどの利点があるため実用化が求められる技術である。現在までに置換ポリアセチレン、ポリイミド、ポリスルホンなど様々な種類のポリマーが合成され、気体分離膜材料及び気体富化膜材料への応用が検討されてきた。<sup>[1]~[4]</sup> 効率的に気体の分離を実現するためには気体透過速度が大きく、気体透過選択性が高い気体分離膜が必要とされている。我々の研究室ではポリ(パラフェニレンビニレン)[PPV]、ポリ(パラフェニレンエチニレン)[PPE]など主鎖に芳香環、二重結合、三重結合といった剛直な成分を有する高分子膜を報告した。気体透過速度の向上のためには、そのようなポリマーの側鎖に嵩高い置換基を有していることが重要であると分かってきた。<sup>[5]~[7]</sup> 最近、高分子の主鎖にねじれ部分を有することで高分子鎖同士のパッキングの制御を行い、非常に高い気体透

過性を有するポリマーが得られると報告されている。それらのポリマーは間隙の非常に大きなポリマー膜であり、Polymers of Intrinsic Microporosity [PIMs]と呼ばれている。<sup>[8]</sup> このように高分子鎖間のパッキングを妨げるような分子設計をすることが高気体透過性ポリマーの開発には重要である。そこで我々はフルオレンに着目した。フルオレンの9位の炭素は  $\text{sp}^3$  炭素であり、9位の炭素に結合した置換基は共役平面に対して上下方向に位置する。そのため、9位の炭素に結合した置換基が立体障害となり、分子鎖同士のパッキングが抑制されると考えられる。本研究では、まずフルオレンの9位に置換基を有するポリ(フルオレンエチニレン)を合成し、気体透過性を調べた。次にフルオレンの9位の炭素を主鎖に組み込んだジグザグ構造をとるポリマーを合成し、それらの気体透過性を検討した。

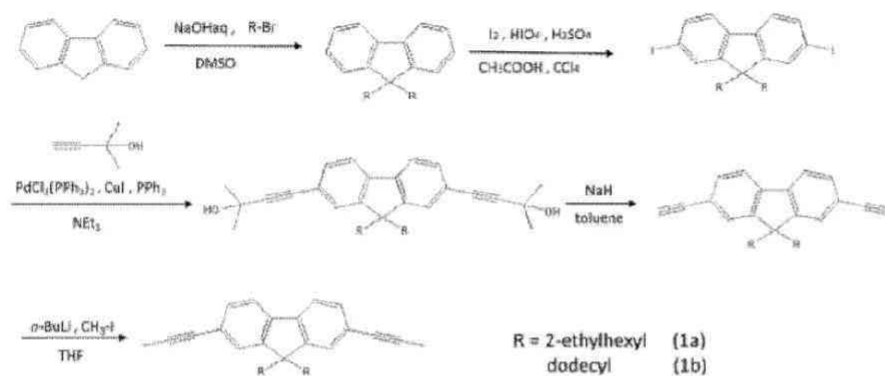
#### 2. 実験

##### 2.1 試薬

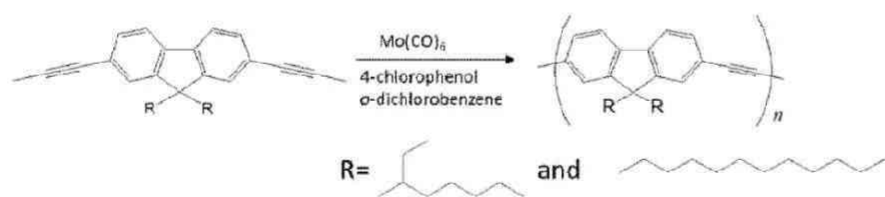
モノマーである 2,7-ジプロピニル-9,9-ジ(2-エ

\*大学院工学研究科材料開発工学専攻

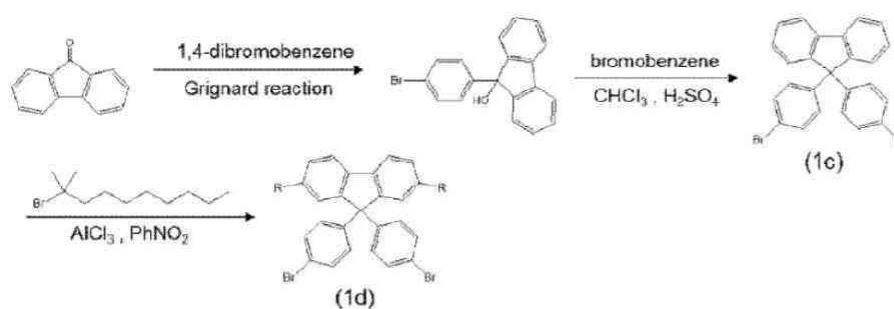
\* Materials Science and Engineering Course,  
Graduate School of Engineering



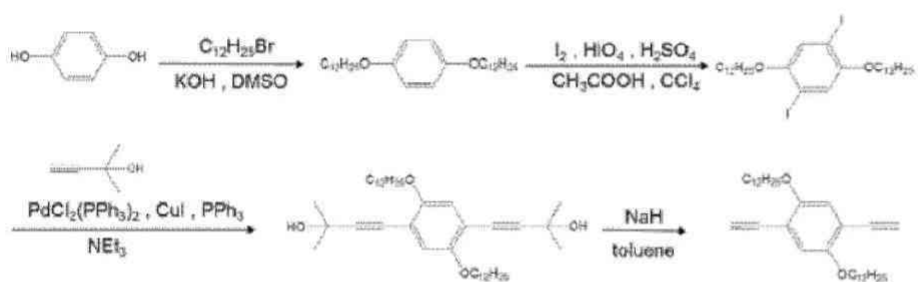
Scheme 1 Synthesis of monomer (1a), (1b)



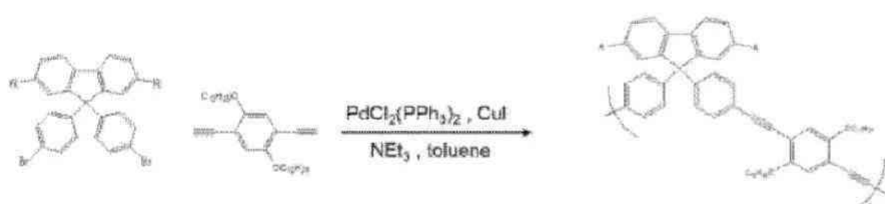
Scheme 2a DIMET polymerization



Scheme 3 Synthesis of monomer (1c), (1d)



Scheme 4 Synthesis of monomer (1e)



Scheme 5 Polymerization of (1c), (1d) and (1e)

チル-ヘキシル)フルオレン(1a), 2,7-ジプロピニル-9,9-ジ(ドデシル)フルオレン(1b), 9,9-ジ(*p*-プロモフェニル)フルオレン(1c), 9,9-ジ(*p*-プロモフェニル)-2,7-(1,1-ジメチル-ノニル)フルオレン(1d), 1,4-ビス(ドデシロキシ)-2,5-ジエチニルベンゼン(1e)はスキームに従い合成し, カラムクロマトグラフィーにより精製した. 重合溶媒であるトルエン(和光, 1級)は, 塩化カルシウム中で一晩乾燥後, 水素化カルシウム上で2回蒸留した. *o*-ジクロロベンゼンは二回蒸留を行った後, 褐色アンブル管に小分けして保存した. その他の試薬は市販品をそのまま使用した.

## 2.2 測定

生成ポリマーの分子量及び分子量分布はゲル浸透クロマトグラフィー[GPC]を用いて測定し, 標準ポリスチレンにより作成した検量線から精製ポリマーの数平均分子量  $M_n$  と多分散度  $M_w/M_n$  ( $M_w$ : 重量平均分子量)をポリスチレン換算で求めた. GPCの本体にはSHIMADZU LC-10AD, 示差屈折計はSHIMADZU RID-6A, カラムにはShodex K-804L, K-805L, K-807Lを使用し, カラム測定温度 40.5°Cで溶媒にクロロホルムを用い, 流速 1.0mL/minで測定した.

核磁気共鳴スペクトルは, JEOL, LA-500, FT-NMR分光計で溶媒に重水素化クロロホルムを用いて室温で測定した.

気体透過率測定装置(理化精機工業株式会社, K-315-N)を用いて常温(25°C)で窒素, 酸素, 二酸化炭素について透過率を測定した. 気体透過係数( $P$ )は定常状態での傾きにより求めた. 気体拡散性( $D$ )は‘タイムラグ’法により式(1)を用いて求めた.

$$D=l^2/6\theta \quad (1)$$

ここで,  $l$ は膜厚,  $\theta$ はタイムラグとする. 溶解度係数( $S$ )は式(2)を用いて求めた.

$$S=P/D \quad (2)$$

## 2.3 重合

モノマー(1a), (1b)についてはADIMET重合を行った. 重合は乾燥窒素雰囲気下で, 三方コックを付けたシュレンク管にモノマー初期濃度 0.10Mに相当する量を入れ, 溶媒として1,2-ジクロロベンゼンを入れ, 140°Cのオイルバスに入れた. そこへMo(CO)<sub>6</sub>触媒(1.0mM)と *p*-クロロフェノール(100mM)を入れた. 重合後, 触媒及びクロロフェノールを除去するためにクロロホルムを加えて有機層を水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した. その後多量のメタノールに滴下し, メタノール不溶部としてポリマーを回収して減圧乾燥し, ポリマー(2a), (2b)を得た.

モノマー(1c), (1d), (1e)についてはPd/Cu触媒による重合を行った. 窒素置換したナスフラスコにジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II), ヨウ化銅(I), モノマーを入れた(モノマー比 1c:1e=1d:1e=1:1). そこへ重合溶媒であるトルエンとトリエチルアミン(トルエン:トリエチルアミン=4:1)を加え, 80°Cのオイルバスで加熱した. ポリマー溶媒を塩酸で洗浄した後, 水酸化ナトリウム水溶液で洗浄し, セルロース透析膜(分画分子量:10000)に入れて3日透析し, 低分子量部を取り除いてポリマー(2c), (2d)を得た.

## 2.4 自立膜の調製

合成したポリマー(2a), (2b)はクロロホルムに溶解し, テフロンシャーレに流し入れた. 数日間, 室温で放置して溶媒を自然蒸発させた. 溶媒が完全に蒸発したらシャーレから剥してメタノールに1日浸した. 再度乾燥させた後, 自立膜の気体透過率を測定した.

Table 1. ADIMET Polymerization <sup>a)</sup>

monomer	yield[%]	$M_n$ <sup>d)</sup>	$M_w$ <sup>d)</sup>	$M_w/M_n$ <sup>d)</sup>
(1a)	78 <sup>b)</sup>	17,100	524,000	30
(1b)	87 <sup>c)</sup>	19,800	781,000	39

a) In 1,2-dichlorobenzene at 150°C;  $[M]_0 = 0.1M$ ,  $[Mo] = 1.0mM$ ,  $[phenol] = 100mM$ .

b) Methanol-insoluble part.

c) Methanol/acetone-insoluble part.

d) Measured by GPC.

### 3. 結果と考察

#### 3.1 重合

フルオレンの9位に2-エチルヘキシル基を有するモノマー(1a)とドデシル基を有するモノマー(1b)の重合結果を表1に示す。いずれのモノマーからも収率良く高分子量のポリマーが得られた。しかし多分散度はそれぞれ30と39と大きかった。一般にADIMET重合では、重合が進むにつれ生成物の共役長が伸び、両末端アルキンの反応性がモノマーよりも重合体の方が高くなることによって、生成物の多分散度は大きくなることが知られている。また、今回のケースでは重合が進行するにつれて、重合系の粘度が極端に上がったため、多分散度が大きくなった。得られたポリマーはクロロホルムに溶解したが、トルエン、THFには一部不溶であった。

次にモノマー(1c)と(1e)を重合したところ、100%の収率でポリマー(2c)が得られたが、あらゆる溶媒に不溶であった。モノマー(1d)と(1e)を重合し、その生成物(2d)のGPCのクロマトグラムを図1に示す。GPCによる測定は透析前に測定した。ポリマー(2d)は乾燥後、あらゆる溶媒に不溶であった。高分子量から低分子量までの幅広い分布となっており、これは生成物の重合溶媒であるトルエンへの溶解性が悪く、重合と共に析出してしまうためであると考えられる。

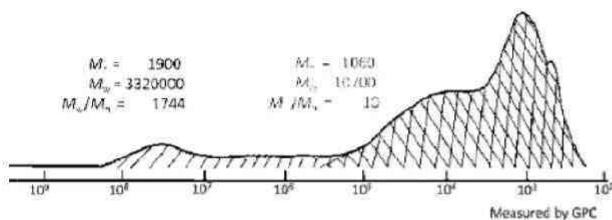


Figure 1 GPC curve of 2d

#### 3.2 熱的安定性

ポリマー(2d)の示差熱重量測定(TG-DTA)を行い、ポリマーの熱分解温度を測定した。その結果を図2に示す。5%重量損失温度は250°Cであり、ポリ(パラフェニレンエチニレン)などの共役ポリマーに比べると低い熱的安定性であった。この原因として主鎖に含まれるフルオレンの9位の炭素が共役系でなく四級炭素であり、結合が切れやすいと考えられる。

#### 3.3 ポリマー膜の気体透過性及び膜密度

ポリマー(2a)、(2d)について自立膜を作製し気体

透過性及び膜密度を測定し、その結果を表2に示す。

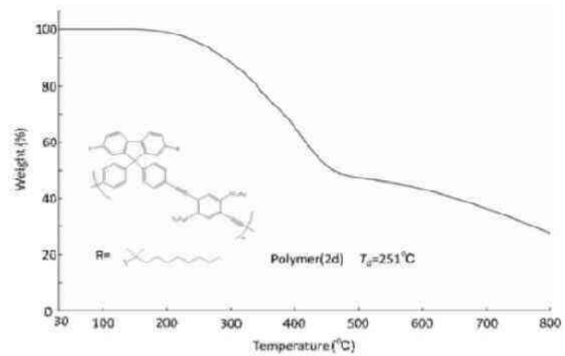


Figure 2 TGA analysis of polymers

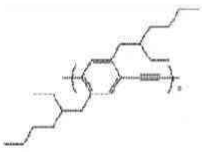
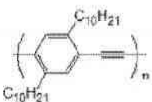
PPE<sup>[10]</sup>の気体透過特性も表2示す。フルオレンの9位にエチルヘキシル基を有するポリマー(2a)の透過性はエチルヘキシル基を有するPPEと比較すると大きな違いは見られなかった。共役平面に対して上下方向にあるフルオレンの9位に置換したアルキル基の効果はPPEと同等であることが分かった。ポリマー膜の密度もPPEに比べて高くなっていることからポリマー鎖間のパッキングを抑制する効果は得られなかったことが分かる。

フルオレンの9位を主鎖に導入したポリマー(2d)の気体透過性はしかし、フルオレンによるジグザグ構造が形成したためかポリマー(2a)やエチルヘキシル基を有するPPEより高い気体透過性を示した。しかし、フルオレンとフェニレンのどちらにも長鎖のアルキル基を有しているため、気体透過性は低いものであった。

### 4. 結言

ポリマー(2a)、(2b)をADIMET重合により合成し、それらは可溶性の高分子量ポリマーであった。ポリマー(2a)は自立膜を調製できたが、ポリマー(2b)の膜は脆く、気体透過性は測定できなかった。ポリマー(2c)はあらゆる溶媒に不溶であった。ポリマー(2d)は乾燥後あらゆる溶媒に不溶であるが、透析膜による低分子量の除去を行うと、自立膜が調製できた。ポリマー(2a)の気体透過性はエチルヘキシル基を有するPPEの気体透過性と同等であり、共役平面の上下方向に位置するアルキル基のスタッキング抑制効果は見られなかった。また、ポリマー(2d)はフルオレンの9位を主鎖に組み込むことでポリマー主鎖がジグザグ構造を形成し、スタッキングしにくいいため他のポリマーよりも高い気体透過性を示した。しかし、ポリマーの溶解性を向上するために導入し

Table 2. Gas permeability and density of polymers

polymer	$P_{N_2}$ (barrer)	$P_{O_2}$ (barrer)	$P_{CO_2}$ (barrer)	$P_{O_2} / P_{N_2}$	$P_{CO_2} / P_{N_2}$	Density (g / cm <sup>3</sup> )
2a	1.00	4.70	18.3	4.70	18.3	1.01
2d	3.50	11.4	54.5	3.26	15.6	1.07
	1.26	4.85	17.5	3.85	13.9	0.98
	5.85	16.6	74.3	2.83	12.7	0.94

(1 barrer =  $10^{-10} \text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$ )

た。アルキル基の影響が大きく、気体透過性はそれほど高くなかった。

#### 参考文献

- [1] K. Nagai, T. Masuda, T. Nakagawa, B. D. Freeman, I. Pinnau: *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 721 (2001).
- [2] T. Aoki: *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 721 (2001).
- [3] R. L. Burns, W. J. Koros: *Macromolecules*, **36**, 2374 (2003).
- [4] Y. Dai, M. D. Guiver, G. P. Robertson, Y. S. Kamg, K. J. Lee, J. Y. Jho: *Macromolecules*, **37**, 1403 (2004).
- [5] T. Masuda, E. Isobe, T. Higashimura, K. Takada: *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7473 (1983).
- [6] T. Masuda, T. Sakaguchi: *Mirai Zairyo*, **5**, 26 (2006).
- [7] K. Nagai: *Koubunshi Ronbunshu*, **61**, 420 (2004).
- [8] P. M. Budd, E. S. Elabas, B.S. Ghanem, S. Majhseed, N. B. McKeown, K. J. Msayib, C. E. Tattershall, D. Wang: *J Membr Sci.*, **325**, 851 (2008).

[9] T. Sakaguchi, K. Sanada, C. Nakasuji, T. Hashimoto: *Polym. Bull.* **66**, 1177 (2011).

[10] T. Sakaguchi, D. Nojiri, T. Hashimoto: *Polym. Bull.* **66**, 1177 (2011).