

Synthesis and Characterization of Higher Order Structure of Wholly Aromatic Block Co-oligomers : Oligo(ether sulfone)-*b*-Oligo(ether ketone)s

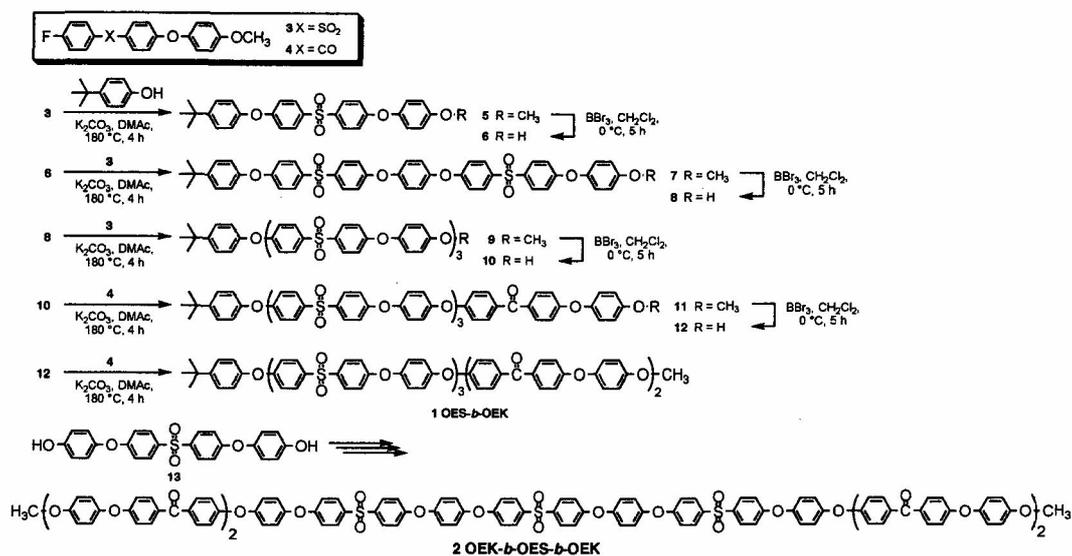
東工大院理工 ○後関 頼太・早川 晃鏡・柿本 雅明・戸木田 雅利・渡辺 順次
産総研ナノテク部門 Liao Yonngui・堀内 伸

[要旨] 全芳香族縮合系ブロック共重合体として、芳香族エーテルスルホン及びエーテルケトンセグメントで構成されたジブロック、トリブロック共重合体をそれぞれ芳香族求核置換反応および脱保護反応を繰り返すことによって合成した。得られたブロック共重合体は自己組織化によりラメラ状の高次構造体を形成することがわかった。

[緒言] 機能性分子を高次に組織化、高密度化、配列化することによって、無秩序な構造からは得られない高次構造固有の機能や物性を利用する新しい機能集積材料の開発が注目されている。その素材として、ブロック共重合体は興味深い材料の一つである^[1]。これまでに、脂肪族系高分子を基にしたジブロック、トリブロック共重合体の高次構造形成に関する研究^{[2][3]}は数多く報告されているが、全芳香族縮合系高分子を用いた例はほとんど見られない。本研究では、全芳香族縮合系ブロック共重合体の高次構造形成に関する研究の一環として、多段階法を用いた芳香族エーテルスルホン及びエーテルケトンの合成と自己組織化により形成される高次構造について明らかにすることを目的とした。

[実験及び結果と考察]

Di-及び Triblock Co-oligomer の合成



Scheme 1. Synthesis of di- and triblock co-oligomer

芳香族エーテルスルホン及びエーテルケトンからなるジブロックコオリゴマーの合成は、4-*tert*-ブチルフェノールを出発物質とし、芳香族エーテルスルホンモノマーとの芳香族求核置換反応、それに続く末端メトキシ基の脱保護反応、及び芳香族エーテルケトンモノマーとの反応を繰り返すことによって行った。一方、トリブロックコオリゴマーは、芳香族エーテルスルホン3量体を同様の反応で合成した後、その両末端に芳香族エーテルケトンモノマーを芳香族求核置換反応により導入することで得た。その結果、モノマーユニットがそれぞれ5量体及び7量体となるジブロック及びトリブロックコオリゴマーを得ることに成功した(Scheme 1.)。Overall Yieldはそれぞれ24及び46%であった。得られたブロックコオリゴマーの一次構造解析は¹H NMR(Fig. 2.)、FT-IRスペクトルにより行った。ジブロックコオリゴマーの¹H NMRスペクトルから、*tert*-butyl基およびmethoxy基に由来するシグナルがそれぞれ1.31 および3.80 ppmに見られた。また、*tert*-butyl基、carbonyl基およびsulfone基それぞれに隣接する芳香族プロトン由来のシグナルが7.41, 7.77 および 7.87-7.93 ppmにそれぞれ見られた。一方、トリブロックコオリゴマーの¹H NMRスペクトルから、methoxy基に由来するシグナルが3.78 ppmに見られた。また、carbonyl基に隣接する芳香族プロトン、sulfone基に隣接する芳香族プロトンに由来するシグナルがそれぞれ7.72-7.79および7.89-7.91 ppmに見られた。FT-IRスペクトルから、ジブロック及びトリブロックコオリゴマーそれぞれより1645, 1646 cm⁻¹にカルボニル基に由来するシグナル、1317, 1150及び1312, 1150 cm⁻¹にスルホン基に由来するシグナルがそれぞれ見られた。

また、得られたブロックコオリゴマーのMALDI-ToF-MS測定を行ったところ、いずれも分子量と良い一致を示す m/z = 1712.9, 1734.8[M+Na]⁺のピーク及び m/z = 2236.7, 2259.2[M+Na]⁺のピークが観測された(Fig. 3.)。以上のように全てのシグナルが明確に帰属されたことから、目的物が得られたことがわかった。

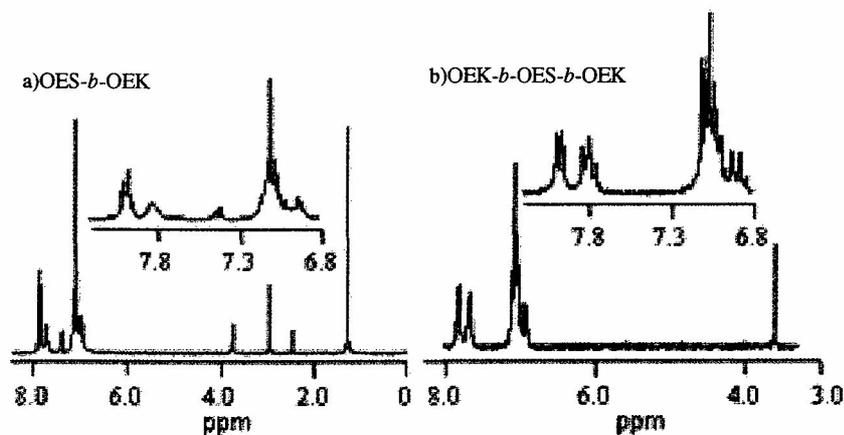


Fig. 2. ¹H NMR spectra of block co-oligomers in DMSO-*d*₆

a) Diblock co-oligomer b) Triblock co-oligomer.

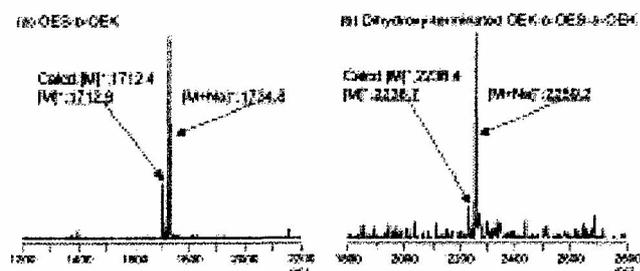


Fig. 3. MALDI-ToF-MS spectra of block co-oligomers

a) Diblock co-oligomer

b) Dihydroxy-terminated triblock co-oligomer.

Di-及び Triblock co-oligomer の熱的性質

得られたオリゴマーの熱的性質を調べるために、熱重量分析(TGA)と示差走査熱量測定(DSC)を行った。それぞれの DSC 曲線及びモデル化合物として Homo ether ketone dimer 及び Homo ether sulfone trimer の DSC 曲線を Fig. 4.に示した。

TGA 曲線及びDSC曲線より熱分解開始温度及び熱分解温度(10%重量減少温度)とガラス転移温度(T_g)及び融点(T_m)を求めて、それぞれの結果を Table 1.に示した。

上記の結果よりそれぞれのオリゴマーは T_g 、 T_m をそれぞれ有することがわかり、それらの値はジブロック、トリブロックコオリゴマーともにおよそ 120、210 °Cであり、Homo oligomer と良い一致を示した。また、10%重量減少温度が約 500 °Cであることから、得られたオリゴマーは高い熱安定性を示すことがわかった。

Di-及び Triblock co-oligomer の高次構造解析

バルク中におけるブロックコオリゴマーの高次構造解析は、広角(WAXS)、小角 X 線回折(SAXS)および透過型電子顕微鏡観察(TEM)によって行った。サンプルの調整はまず 250 °C まで昇温した後 10 °C / min で所定温度までそれぞれ降

Table 1. Thermal Properties of Di and Triblock Co-oligomers

Oligomers	T_d (°C) ^a	T_{d10} (°C) ^a	T_g (°C) ^b	T_m (°C) ^b
Homo ether sulfone trimer	419	446	127	-
Homo ether ketone dimer	440	459	-	213
OES ₃ -b-OEK ₂	480	499	119	202
OEK ₂ -b-OES ₃ -b-OEK ₂	425	482	126	223

^aDetermined by TGA at heating rate 10°C / min under N₂.

^bDetermined by DSC at heating rate 10°C / min on second scan under N₂.

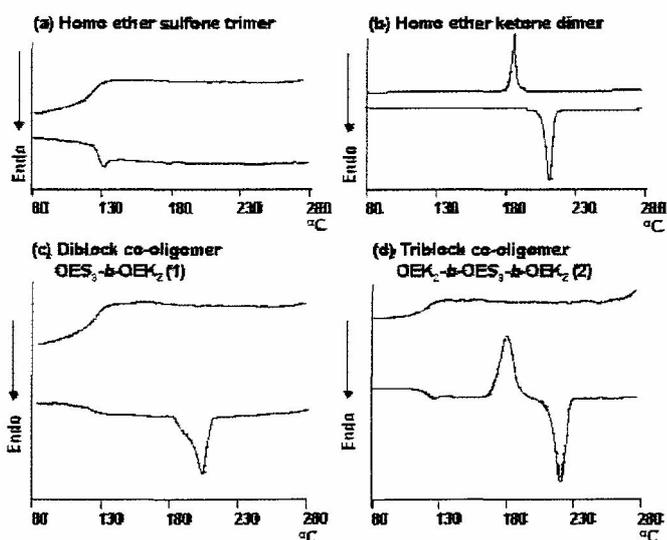


Fig. 4. DSC curves of oligomers

(a) Homo oligo ether sulfone (b) Homo oligo ether ketone

(c) Diblock co-oligomer (d) Triblock co-oligomer.

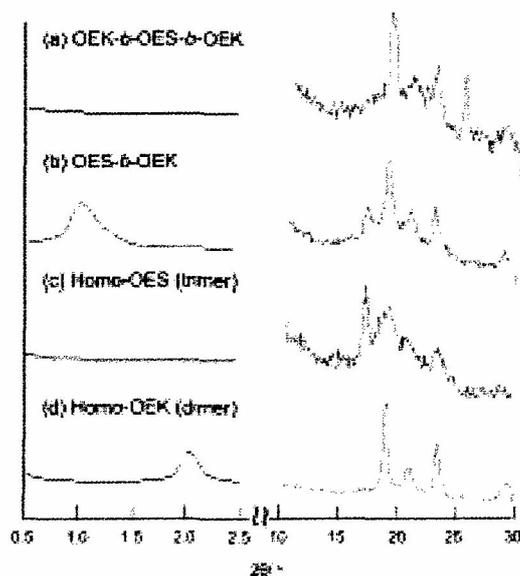


Fig. 5. XRS profiles of oligomers

(a) Triblock co-oligomer (b) Diblock co-oligomer

(c) Oligo ether sulfone trimer (d) Oligo ether ketone dimer.

温し、その温度で6時間保持することによって行った。ジブロックおよびトリブロックコオリゴマーのアニーリング温度はそれぞれ160、200 °Cとした。それぞれのWAXS測定から、 $2\theta = 19^\circ$ に回折ピークが見られ、芳香環の $\pi-\pi$ スタッキング長に相当する4.7 Åの恒等周期を示した。また、それぞれのサンプルから観測された回折ピークは、Homo oligo ether sulfone trimer 及び Homo oligo ether ketone dimer の反射と良い一致を示した。ジブロックコオリゴマーのSAXS測定では、 $2\theta = 0.92^\circ$ に回折ピークが見られ、恒等周期92 Åに相当することがわかった(Fig. 5.)。この恒等周期は、Chem 3Dより計算した分子鎖長(91 Å)と良い一致を示すことがわかった。

TEM像では、ジブロックおよびトリブロックコオリゴマーの恒等周期がそれぞれおよそ94及び131 Åからなる明確なラメラ高次構造を示した(Fig. 6.)。この周期長は、それぞれの分子鎖長に相当することが計算によりわかった。また、ジブロックコオリゴマーでは、Fig. 6. (a)に示すようなHead-to-Tail型の分子配列を形成していると考えられる。

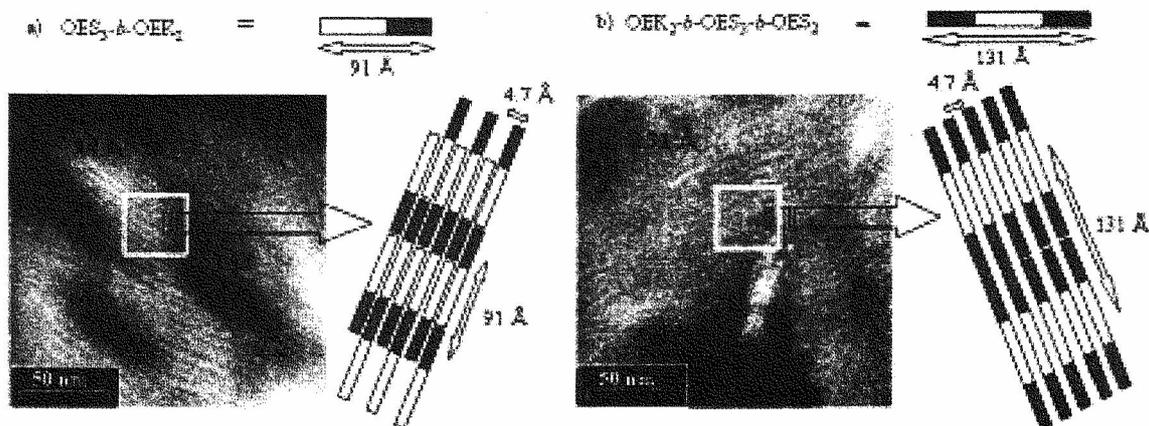


Fig. 6. TEM images of block co-oligomer films (a)Diblock co-oligomer (b)Triblock co-oligomer.

[結論]

本研究では全芳香族からなるブロック共重合体である、芳香族エーテルスルホン-*b*-エーテルケトン)の合成及び自己組織化構造の解析を行った。ブロックコオリゴマーは芳香族求核置換反応および脱保護反応を繰り返すことによって合成を行った。得られたジブロック及びトリブロックコオリゴマーはそれぞれおよそ7及び13 nmの層間隔を有する明確なラメラ高次構造を形成することがわかった。

[参考文献]

- [1] Muthukumar, M.; Ober, C.K.; Thomas, E. L. *Science* **1997**, *277*, 1225.
- [2] Bates, F. S.; Fredrickson, G. H. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, *41*, 525.
- [3] Hayakawa, T.; Horiuchi, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2285, Hayakawa, T.; Yokoyama, H. *Langmuir* **2005**, *21*, 10288, Hayakawa, T.; Seino, M.; Goseki, R.; Hirai, T.; Kikuchi, R.; Kakimoto, M.; Tokita, M.; Yokoyama, H.; Horiuchi, S. *Polym. J.* **2006**, *38*[6], 567.