

AB および AB₂ 型モノマーの自己重縮合によるポリスルホンの合成

秋田大工学資源 ○寺境光俊, 内田大介, 甲斐拓也

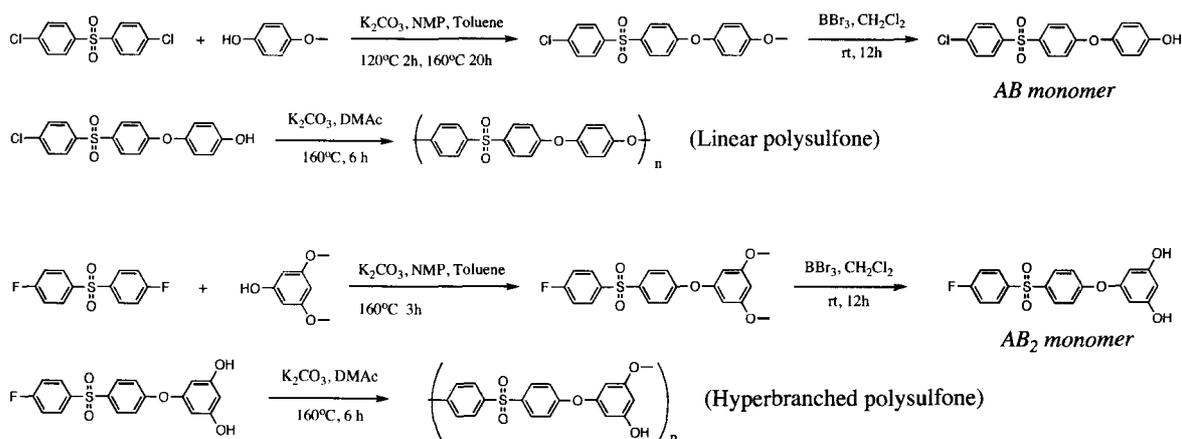
要旨 ジクロロジフェニルスルホンを出発物質として新規 AB 型および AB₂ 型モノマーを合成し, これらの自己重縮合により直鎖およびハイパーブランチポリスルホン合成した。重合は炭酸カリウム存在下, ジメチルアセトアミド中で進行し, AB 型モノマーから直鎖芳香族ポリスルホンが合成された。一方, AB₂ 型モノマーの自己重縮合からハイパーブランチポリスルホンが合成された。生成重合体の構造, 特性について報告する。

1 緒言

縮合系高分子のほとんどは対称性モノマー(A-A 型, B-B 型モノマー)間の重縮合により合成されている。一方, 自己縮合性モノマー(AB 型モノマー)の重合はモルバランスが原理的に 1 : 1 になること, 各主鎖の末端官能基が A 末端と B 末端に制御されることなど対称性モノマーの重合とは異なる特徴がある。分岐点をもつ自己縮合性モノマー(AB₂ 型モノマー)からは多分岐骨格をもつハイパーブランチポリマーを合成することができる。¹⁻⁵⁾ 本研究ではスーパーエンブレの一つであるポリスルホンについて, 新規 AB 型モノマーおよび AB₂ 型モノマーを合成し, この自己重縮合によりポリスルホン類を合成したので報告する。

2 実験

以下の反応式に従い, AB 型モノマー, AB₂ 型モノマーの合成および各モノマーの重合を行った。



3 結果と考察

3-1 AB 型モノマーの合成と重合

ヒドロキシル基とクロロ基を一分子中にもつ AB 型モノマーを 4,4'-ジクロロジフェニルスルホンと 4-メトキシフェノールを出発物質として合成した。ジクロロジフェニルスルホンと 4-メトキシフェノールの縮合はモル比 1:1 で行われ, カラム精製後の目的物収率は 33-46%であった。BBr₃を用いたメトキシ基の切断反応は定量的に進行し, ヒドロキシル基に変換することで AB 型モノ

ノマーを合成した。生成物の構造は ^1H , ^{13}C -NMR, 元素分析により確認した。

非プロトン性極性溶媒中での芳香族求核置換反応により AB 型モノマーの自己重縮合を行った。重合前後での ^1H NMR スペクトルを図 1 に示す。重合進行に伴い, AB 型モノマーで観察されたヒドロキシル基由来のピーク, クロロ基オルト位ベンゼン環プロトン由来のピークは消失し, 他の芳香族プロトン由来のピークもそれぞれシフトしていることが確認された。

重合体の ^{13}C NMR スペクトルにおいては芳香族領域に化学的に環境の異なる 6 種類の炭素由来のピークが観察された。両スペクトルから重合が効率よく進行したことが示唆される。種々の非プロトン性極性溶媒中

での重合結果を表 1 に示す。重合は DMAc 中で最もよく進行し, 高収率で直鎖ポリスルホンが単離された。固有粘度は 0.80 dL/g であり, GPC 測定による重量平均分子量, 分子量分布はそれぞれ 1.71×10^5 , 6.24 となった (ポリスチレン換算)。 ^1H NMR 測定で末端基由来のピークが消失していることから重合度が十分高くなっていることが確認された。

生成重合体の DSC 測定によるガラス転移温度は 208°C であり, 熱重量分析による 5%重量減少温度は 505°C と市販の直鎖ポリスルホンに匹敵する高い熱安定性を示した。非プロトン性極性溶媒の他, クロロホルムにも可溶であった。

3-2 AB₂型モノマーの合成と重合

ヒドロキシル基 2 個とフルオロ基 1 個を一分子中にもつ AB₂ 型モノマーを 4,4'-ジフルオロジフェニルスルホンと 4-メトキシフェノールを出発物質として合成した。ジクロロジフェニルスルホンと 4-メトキシフェノールの縮合はモル比 1:1 で行われ, カラム精製後の目的物収率は 52%であった。BBr₃ を用いたメトキシ基の切断反応は定量的に進行し, ヒドロキシル基に変換することで AB₂ 型モノマーを合成した。生成物の構造は ^1H , ^{13}C -NMR, 元素分析により確認した。

ジメチルアセトアミド中での芳香族求核置換反応により AB₂ 型モノマーの自己重縮合を行った。重合前後での ^1H NMR スペクトルを図 2 に示す。重合進行に伴い, フルオロ基オルト位のベンゼン環プロトン由来のピークが消失した。ヒドロキシル基由来のピークは 4 種類観察され, 最も大きなピークは重合体中に含まれるリニアユニット由来のヒドロキシル基と帰属できる。AB₂ 型モノマーと同じケミカルシフトに観察されているピークはターミナルユニット由来のヒドロキシル基

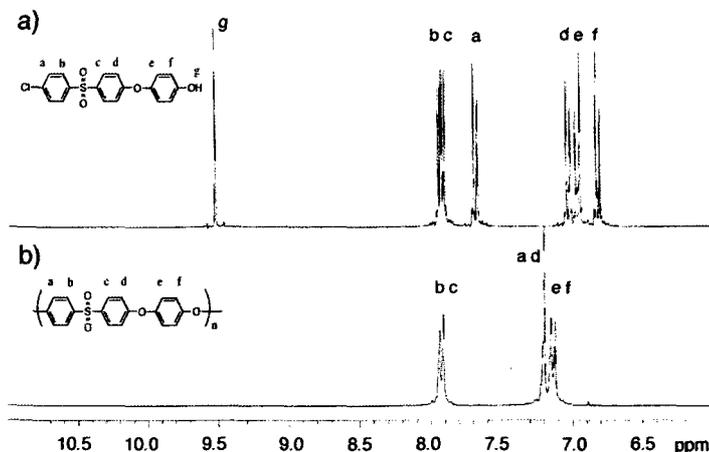


Figure 1. ^1H NMR spectra of the AB monomer (a) and the resulting polymer (b)

Table 1. Polymerization of the AB monomer in various solvents.^{a)}

Solvent	Yield (%)	$\eta_{\text{inh}}(\text{dL/g})^{\text{b)}$
NMP	100	0.43
DMAc	96	0.80
DMF	85	0.33
DMSO	54	0.32

^{a)} polymerization at 160°C for 6 h.

^{b)} measured in NMP at 30°C at a concentration of 0.5 g/dL

と帰属できる。それらより低磁場側に小さなピークが2個観察されたがこれらについては現時点で帰属できなかった。重合体の分岐度，微細構造などについてはモデル化合物を用いて検討中である。

得られたハイパーブランチポリスルホンの固有粘度は0.18 dL/gとハイパーブランチポリマー特有の低い値となった。また，非プロトン性極性溶媒に加え，アセトン，THFなどの低沸点溶媒にも可溶となり，直鎖

ポリスルホンより溶解性の向上が見られた。クロロホルムには不溶となり，これは主鎖中に多数存在するヒドロキシル基の効果と考えられる。DSC測定によるハイパーブランチポリスルホンのガラス転移温度は208℃となり，直鎖同様高い熱安定性を示した。

ヒドロキシル基末端をもつハイパーブランチポリスルホンを臭化ベンジルと反応させて末端ヒドロキシル基をベンジルエーテルに変換した。ベンジル末端をもつハイパーブランチポリスルホンはクロロホルムに可溶となったが，アセトンには不溶となった（表2）。他のハイパーブランチポリマーと同様に，数多く存在する未反応官能基の化学修飾により重合体特性が調整可能であることが示された。

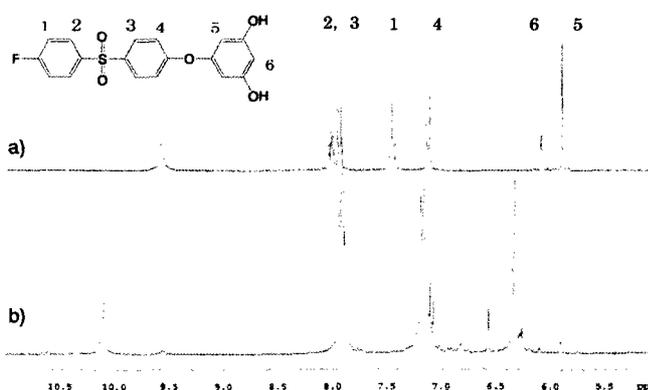


Figure 2 ^1H NMR spectra of the AB_2 monomer(a) and the resulting polymer (b)

Table 2. Solubility of the resulting polymers

Polymer	Terminal	acetone	methanol	chloroform	THF	DMF	DMAc	NMP	DMSO
Hyperbranched	-OH	+	-	-	+	+	+	+	+
Hyperbranched	-OCH ₂ Ph	-	-	+	+	+	+	+	+
Linear	-	-	-	+	-	+	+	+	+

4 参考文献

- 1) M. Jikei, M. Kakimoto, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 1233-1285 (2001)
- 2) C. Gao, D. Yan, *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 183-275 (2004)
- 3) B. I. Voit, A. Lederer, *Chem. Rev.*, **109**, 5924-5973 (2009)
- 4) M. Jikei, H. Itoh, N. Yoshida, Y. Inai, T. Hayakawa, M. Kakimoto, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **47**, 5835-5844 (2009)
- 5) P. Himmelberg, E. Fossum, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **43**, 3178-3187 (2005)