

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：32689

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14010

研究課題名(和文) 超高純度・高分子量ポリフェニレンスルフィドの新合成と機能開拓

研究課題名(英文) Synthesis of Pure and High Molecular-weight Poly(phenylene sulfide) Derivatives and Development of Their Functionality

研究代表者

小柳津 研一 (Oyaizu, Kenichi)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：90277822

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：ジフェニルジスルフィド(DPS)の融液から酸化重合によりポリフェニレンスルフィド(PPS)が得られた予備知見を起点として、高純度、高分子量のPPS合成法を確立することを目的とした。また、高い硫黄含量と透明性を組み合わせ、耐熱性を併せ持った高屈折率材料として確立することも目指した。従来資源価値が低いとされたDPSをエンブラPPSに変換する合成法として展開した。

主な成果として、分子量と反応進行度の相関を解明することによって物質収支の全容を明らかにした。また、アルキル置換PPS誘導体に展開し、非晶質無定形固体を与える分子構造を明確にし、高い硫黄含量に基づく高屈折性を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Polymerization of diphenyl disulfide (PhSSPh) proceeded in the presence of vanadyl complexes to catalyze the oxidation of PhSSPh with oxygen. Because water decomposed the active form of the catalyst, pricy strong acid anhydrides have been regarded as essential. We solved this problem using molten PhSSPh as the monomer, where the eliminated water was removed by evaporation. This led to the establishment of the process to yield highly pure and high molecular-weight PPS. Calculation results suggested the terminal disulfide functionality, based on the comparison of the HOMO levels and the shapes of their lobes. The reaction was expanded to those with many kinds of diaryl disulfides to yield poly(1,4-arylene sulfide)s (PAS), typically for those containing methyl groups at the phenyl ring. The PAS, derived from bis(3,5-dimethylphenyl) disulfide, showed a high glass transition temperature with the capability of wet processing by virtue of the enhanced solubility in common organic solvents.

研究分野：機能性高分子

キーワード：高分子合成 高分子構造・物性 機能性高分子 錯体触媒 酸化重合 エンジニアリングプラスチック
透明樹脂 屈折率

1. 研究開始当初の背景

耐熱性エンブラの一つであるポリフェニレンスルフィド (PPS) は、*p*-ジクロロベンゼンと硫化ナトリウム (Na₂S) を原料として、*N*-メチルピロリドン (NMP) 溶媒中で加圧下に加熱重縮合 (芳香族求核置換重合) させることにより製造されている (Philips 社法)。PPS 樹脂はエンブラとして優れた性質を有するため、現在でも生産量が拡大している。しかし、環境毒性が指摘されている特殊な溶媒 (NMP) を使用することや、副生する多量の脱離塩 (NaCl) が絶縁性 (誘電特性) を低下させることが問題となっていて、低塩素化 (基準値 900 ppm 以下) の要請が高まっている背景にあった。

これに対し、斬新なレドックス触媒の開拓による 5 万以上の高分子量化の実現、ハロゲン含量 10 ppm 以下を達成しうるモノマーから生成溶媒まで含めた合成プロセスの確立、屈折率 $n_D > 1.8$ (589 nm) の新規透明樹脂の創出までの目標が、申請者の独自の手法である酸化重合により可能となるとの手応えが、申請当時に予備的に得られていた。重縮合でありながらリビング性が認められるなど、重合反応として従来にない特徴を備えていることも背景にあり、従来の重縮合に依存した現行 PPS 合成プロセスからの完全な脱却を期待できること、斬新な透明樹脂を提案できる点などが、本研究の特色として位置付けられていた。

2. 研究の目的

従来常識を覆したジフェニルジスルフィド (DPS) 融液からの PPS 新合成法の発見を起点に、環境合致の酸化重合の特徴を最大限活かした超高純度 (従来全く不可能とされた 10 ppm 以下の完全ハロゲンフリー)、超高分子量 (従来比 10 倍以上) の高特性 PPS 合成法として確立することを目的とした。また、高い硫黄含量と透明性を組み合わせ、耐熱性を併せ持った特徴ある超高屈折率材料を創出することを目指した。これまで室温付近で溶解する溶媒が無いとされた PPS が予想に反して DPS 融液中で溶存鎖として重合した予備知見を手がかりに、石油精製の脱硫産物として資源価値の低い DPS を高需要エンブラ PPS に直接変換する革新的合成法として展開し、重縮合 (Philips 社法) に依存している現行 PPS 合成法のゲームチェンジを促すことを狙った。

具体的には、申請者が偶然見いだした DPS 融液の酸化重合の全容解明と、DPS 融液下で酸化剤 (O₂) への電子移動を媒介するレドックス触媒の開拓により、従来不可能とされた分子量 5 万以上でハロゲン含量 10 ppm 以下の高特性 PPS を創出するとともに、モノマーを DPS の各種誘導体へ拡張し、既に手がかりを得ているポリマーブレンドと併せ、類例の少ない超高屈折率 ($n_D > 1.8$)・耐熱 ($T_g > 180$ 度)・透明 (完全非晶質) 樹脂として展開する

ことを目的として研究展開した。

3. 研究の方法

DPS 類の酸化重合における物質収支の解明に基づき、熔融条件下で活性を示す重合触媒の適用範囲を明確にする方法論により、研究を推進した。これらを用いて、構造制御されたハロゲン含量 10 ppm 以下の超高純度 PPS を耐熱度や耐薬品性を維持しながら初めて創製し、高結晶性・低誘電損失など PPS 本来の特徴として期待されながら実証例が乏しかった物性につなげる道筋で、研究期間内に成果集積した。スルホニウム関与の置換反応を全容解明し、リビング的重縮合挙動を活用して従来にない 5 万以上の高分子量化を達成することを第一目標と定め、結晶化を抑制できる主鎖構造の導出を経て、ポリマーの屈折率を硫黄含量と非晶質性を両立させた構造制御により分子屈折に期待される限界値まで高め、PPS 鎖固有の高い耐熱性と可視域での透明性を併せ持った $n_D > 1.8$ の新規高屈折率材料として具体化する目的に向け、効率的に研究推進した。

4. 研究成果

4-1. 重合機構の解明

バナジル錯体触媒の存在下で、ジフェニルジスルフィド (融点 61 度) を空気下 100~150 度程度に加温して融解させると、高分子量の PPS を生成することを見いだした。これは、含ハロ溶媒や酸無水物が不要で、副生した水は常圧下で反応液から留去され、モノマー融液全体がそのままポリマー化するという極めてシンプルな反応であることを明確にした。PPS の生成にともなう酸素消費や副生水を定量すると、図 1 の量論関係が正しく成立することが確かめられた。

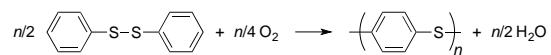


図 1 高純度 PPS の合成

この反応は、酸触媒や温度などの反応条件を制御すると分子量 10⁴ 以上のポリマーを分岐・欠陥のない直鎖構造体として生成し、高温下での末端ジスルフィド結合の鎖延長反応を経て高融点 (270 度程度) となり、結晶構造も従来品と一致することが分かった。

一般にバナジル β-ジケトナト錯体は配位子置換活性であるため不安定であり、また、重合活性種であるスルホニウムイオンは反応性が高く失活しやすいと予想されるが、加温したモノマー融液の状態でも酸化重合が進行することが分かった。重合過程の解析から、反応後期にオリゴマー同士のカップリングにより重合度が増加する一般的な重縮合挙動とは異なり、モノマー反応率とポリマーの分子量は見かけ直線関係にあり、モノマーを後から追加すると分子鎖延長によってさらなる高分子量体を生成する、いわば「リビ

ング的」反応であることが分かった。これは、末端ジスルフィドを有するオリゴマー (3) よりモノマーであるジフェニルジスルフィドの方が優先的に酸化されてスルホニウムイオン (1) になり、3 のスルフィド末端側の芳香環 (a) で連鎖生長する機構によると考えられる (図 2)。モノマーとオリゴマーモデルの MO 計算から、モノマーの HOMO はジスルフィド部位に分布するのに対し、3 ($n = 1$) の HOMO は求電子反応を受ける a 側に分布し、HOMO 準位は 3 が約 0.5 eV 高いにも関わらず、モノマーの方がバナジル錯体触媒による内圏の酸化を受けやすいことが示唆された。スルホニウムイオンの LUMO 準位は、オリゴマー末端に存在する場合 (2) に比べ、1の方が約 0.2 eV 低く、より求電子性が高いことが分かった。オリゴマー 3 の b 側末端にあるジスルフィド結合は、スルホニウムイオン 2 になっても反応性が低いため、オリゴマー同士のカップリングは生起せず、モノマー由来の 1 と、3 の a 側が反応することによって生長する機構が考えられる (図 2)。

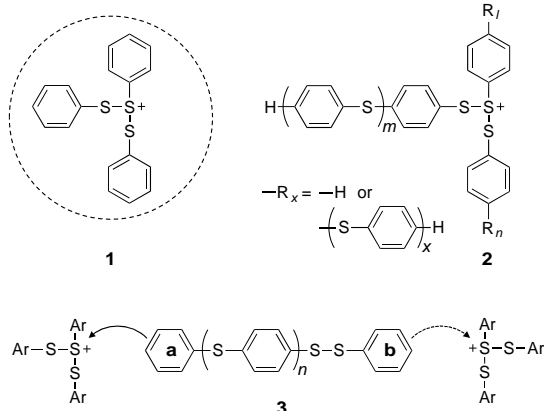


図 2 求電子剤の構造と反応性

この反応機構によれば、オリゴマー末端のジスルフィド結合は、重合度によらず常に末端に存在する。これは、得られたポリマーを熱キュアリングすると、ジフェニルジスルフィドの定量的な揮発を伴いながら平均分子量が約 2 倍になることから確かめられた (図 3)。重縮合品の PPS は、酸素の存在下で加熱すると鎖延長反応と架橋構造の生成により硬化するため、熱硬化型樹脂としての性質を有する。酸化重合により得られた PPS は、これに加えて、末端ジスルフィド結合に由来した特異な熱硬化挙動を示すことが分かった。

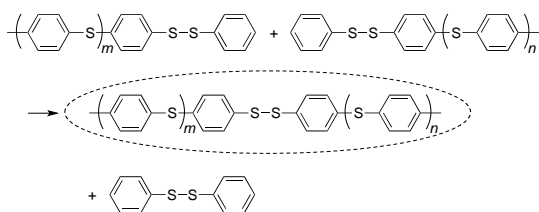


図 3 熱キュアリングによる分子量増加

図 1 の反応において、バナジル錯体と酸触媒はモノマー比 0.5 mol% でも高収率でポリマーを生成し、高い触媒効率 (TON) を示した。酸素加圧下では反応速度が増加することから、重合反応は酸化律速で進行していることが分かった。酸触媒として用いられるパーフルオロアルキルスルホン酸は、トリフェニルメチリウム塩などのルイス酸に代替しても、水を生成する量論関係 (図 1) に影響しないため、触媒として働いている。この反応で生成するポリマーの分子量が 4 桁に達することは、高温下で NMP や α -クロロナフタレンなどの特定の溶媒にのみ可溶とされた PPS が、ジフェニルジスルフィドの融液で膨潤または溶解していることを示唆している。

この方法は、重縮合と異なって脱離塩が全くないだけでなく、含ハロ溶媒さえ用いる必要がないので「完全に」ハロゲンフリーであり、実際、生成物の塩素含量は誤差レベル (10 ppm 以下) であることが確かめられた。

4-2. PPS 誘導体への拡張

酸化重合により得られる PPS 誘導体は、モノマー構造を工夫すると高い硫黄含量に基づいて高屈折率の透明樹脂として得られることが分かり、非晶質・耐熱性を併せ持った光学材料としての新しい可能性が見いだされた (図 4)。原子屈折の大きな硫黄原子と芳香環のみからなる PPS は本来高屈折であるが、結晶性を有するため不透明であり、光学用途には向いていない。これに対し、メチル基を置換したポリマーは、完全な非晶質になって可視域で高い透明度をもち、耐熱性と成形加工性に優れた樹脂であることが明らかになった。例えば、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンスルフィド) (図 4 の $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$, $m = 0$) は、 $T_g = 190$ 度、 $n_D = 1.7$ 程度の湿式成膜可能なプラスチックであり、無置換 PPS との共重合や置換基 R_1, R_2 を適切に選択することによって、さらなる高屈折率化 ($n_D = 1.8$) が可能となっている。

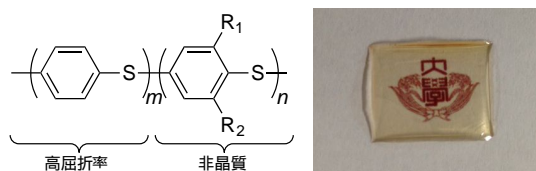


図 4 透明・高屈折率 PPS 誘導体

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

1) F. Aida, N. Takasu, Y. Takatori, H. Nishide,* K. Oyaizu,* “Synthesis of Highly Crystallized Poly(1,4-phenylene sulfide) via Oxygen-oxidative Polymerization of Diphenyl Disulfide”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **90**, 843-846 (2017). DOI: 10.1246/bcsj.20170055 (査読付)

2) F. Aida, Y. Takatori, D. Kiyokawa, K. Nagamatsu, K. Oyaizu,* H. Nishide,* “Enhanced Catalytic Activity of Oxovanadium Complexes in Oxidative Polymerization of Diphenyl Disulfide”, *Polym. Chem.*, **7**, 2087-2091 (2016). DOI: 10.1039/c5py01980j (査読付)

3) F. Aida, K. Oyaizu,* “Emerging Organosulfonium Electrophiles as Unique Reagents for Carbon-sulfur Bond Formation: Prospects in Synthetic Chemistry of Organosulfur Compounds”, *Chem. Lett.* (Highlight Review), **45**, 102-109 (2016). DOI: 10.1246/cl.151035 (査読付)

4) 小柳津研一, “高純度ポリフェニレンスルフィドの合成化学”, *ENEOS Technical Review*, **59**, 11-14 (2017). (査読無)

〔学会発表〕(計 17 件)

1) 孫雨舜, 齋藤聖也, 田中瑶子, 小柳津研一, 西出宏之, 「酸化重合によるエチル置換ポリフェニレンスルフィドの合成とその性質」, 日本化学会第 98 春季年会, 2018.3.20-23, 船橋, 口頭.

2) 平井元康, 齋藤聖也, 山崎智也, 小柳津研一, 西出宏之, 「酸化重合による高耐熱性芳香族ポリチオエーテルの合成」, 日本化学会第 98 春季年会, 2018.3.20-23, 船橋, 口頭.

3) T. Yamazaki, Y. Tanaka, S. Saito, K. Oyaizu, H. Nishide, “Synthesis and Properties of Alkyl-substituted Poly(phenylene sulfide)s by Oxidative Polymerization Using Vanadyl Catalysts”, The 15th Pacific Polymer Conference (PPC-15), 2017.12.10-14, Xiamen (China), poster.

4) 齋藤聖也, 田中瑶子, 山崎智也, 小柳津研一, 西出宏之, 「酸化重合によるメチル置換ポリフェニレンスルフィドの合成とその光学特性」, 第 7 回 CSJ 化学フェスタ, 2017.10.17-19, 東京, ポスター.

5) 田中瑶子, 西出宏之, 小柳津研一, 「高屈折率を示す芳香族ポリチオエーテルの合成とその熱および光学特性」, 第 66 回高分子討論会, 2017.9.20-22, 松山, ポスター.

6) K. Oyaizu, “Synthesis of Halogen-free Poly(arylene sulfide)s and Their Optical Application”, Virginia Tech-Waseda Joint Workshop on “Energy and Nanomaterials”, 2017.9.11, Tokyo, oral.

7) S. Saito, Y. Tanaka, T. Yamazaki, K. Oyaizu, H. Nishide, “Synthesis and Optical Properties of Methyl-substituted Poly(phenylene sulfide)s by Oxidative Polymerization”, IUPAC 17th

International Symposium on Macromolecular Complexes (MMC-17), 2017.8.28-31, Tokyo, poster.

8) T. Yamazaki, Y. Tanaka, S. Saito, K. Oyaizu, H. Nishide, “Synthesis and Properties of Alkyl-substituted Poly(phenylene sulfide)s by Oxidative Polymerization of Disulfide”, IUPAC 17th International Symposium on Macromolecular Complexes (MMC-17), 2017.8.28-31, Tokyo, poster.

9) 田中瑶子, 西出宏之, 小柳津研一, 「芳香族ジスルフィドの酸化重合による高屈折率ポリマーの合成とその性質」, 第 66 回高分子学会年次大会, 2017.5.29-31, 幕張, ポスター.

10) 齋藤聖也, 田中瑶子, 山崎智也, 小柳津研一, 西出宏之, 「ジスルフィドの酸化重合によるメチル置換ポリフェニレンスルフィドの合成とその性質」, 日本化学会第 97 春季年会, 2017.3.16-19, 横浜, 口頭.

11) Y. Tanaka, M. Aoki, N. Takasu, K. Oyaizu, H. Nishide, “Synthesis and Properties of High Refractive Index Polymers by Oxidative Polymerization of Alkyl-substituted Diphenyl Disulfides”, The 11th SPSJ International Polymer Conference (IPC 2016), 2016.12.13-16, Fukuoka, poster.

12) 山崎智也, 青木港, 小柳津研一, 西出宏之, 「バナジウム触媒を用いた酸化重合によるメチル置換ポリフェニレンスルフィドの合成と熱的性質」, 第 6 回 CSJ 化学フェスタ, 2016.11.14-16, 東京, ポスター.

13) 青木港, 小柳津研一, 西出宏之, 「酸化重合による高純度ポリ(アリーレンスルフィド)の合成と性質」, 第 6 回 CSJ 化学フェスタ, 2016.11.14-16, 東京, ポスター.

14) 田中瑶子, 青木港, 高須直人, 小柳津研一, 西出宏之, 「酸化重合による高屈折率芳香族ポリチオエーテルの合成とその性質」, 第 6 回 CSJ 化学フェスタ, 2016.11.14-16, 東京, ポスター.

15) 高須直人, 小柳津研一, 西出宏之, 「ジフェニルジスルフィドの酸化重合による高結晶性ポリフェニレンスルフィドの合成」, 第 6 回 CSJ 化学フェスタ, 2016.11.14-16, 東京, ポスター.

16) M. Aoki, K. Oyaizu, H. Nishide, “Synthesis and Properties of Highly Pure Poly(arylene sulfide)s by Oxidative Polymerization of Disulfide”, IUPAC International Conference on Advanced Polymeric Materials Commemorating the 40th Anniversary of the Polymer Society of

Korea (PSK40), 2016.10.4-7, Jeju (Korea), poster.

17) 山崎智也, 青木港, 小柳津研一, 西出宏之, 「酸化重合によるアルキル置換ポリフェニレンスルフィドの合成と熱的性質」, 第 65 回高分子討論会, 2016.9.14-16, 横浜, ポスター.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小柳津研一 (OYAIZU, Kenichi)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号: 90277822

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし