

内92-13

早稲田大学大学院理工学研究科

博士論文概要

論文題目

SYNTHESIS AND POLYMERIZATION KINETICS OF POLYARYLENE SULFIDES
(ポリアリーレンスルフィドの生成と反応機構の解析)

申請者

寺境 光俊

IMITOTOSHI JIKEI

応用化学専攻
高分子化学研究

平成 4年 11月

理 1589 (1862)

ジフェニルジスルフィド (DPDS) を単量体と見なしたとき、ジスルフィド結合が切断され反転して結合生長すれば容易にポリフェニレンチオエーテルが生成する筈である。しかし実際には、DPDSは安定化合物でそのような反応は全く生起しない。申請者はスルホニウムカチオンを経由した反応においてのみ、長鎖フェニレンチオエーテルが生成することを見出しており報告している。以来この領域展開に尽力した結果が本論文の内容である。

この種の酸化反応においては種々の酸化剤が適用可能であるが、ジフェニルジスルフィドの酸化電位が1.6 Vと高いため、重合には強い酸化力が必要となる。申請者は酸化還元電位を酸化力の指標とし、適用可能な酸化剤について検討、整理した。還元電位約 -0.3 V以上のキノンで重合は進行する。実は両者（ジスルフィド、キノン）はお互いに溶液中で電荷移動錯体を形成、ジスルフィド酸化電位の低下を引き起こし、電子移動が容易となるため重合が開始されている。このような立場から、酸化力の弱い酸素（酸化電位約 0.5 V、酸性溶液中）による重合が四価バナジル錯体添加により可能となることを初めて見いだした。また、フェノール類の酸化重合では、電子供与性基を芳香環に導入すると酸化電位が低下し、反応速度が大きくなることが知られている。申請者はメチル、フェニル、メトキシなどの置換基を導入したジフェニルジスルフィドを合成し、酸化重合法を適用した。

このような背景を下に、本論文は酸化重合法を含硫黄芳香族化合物に適用した、全く新しい合成経路によるポリアリーレンチオエーテル合成の研究内容に関するものである。酸化還元電位を酸化力の指標とすると適用可能な酸化剤、重合可能なジスルフィド類の分類ができると主張している。さらにジスルフィド類の酸化重合を一步進め、簡単な小分子（塩化硫黄）を用いた酸化重合へも展開しており、酸化重合を幅広い含硫黄芳香族系高分子の合成法として定着させたことが本論文の骨子である。

本論文は7章より構成され 第1章はその序論である。第1章は耐熱性含硫黄高分子であるポリフェニレンスルフィド (PPS) の合成法、性質についてまとめた。有機硫黄化合物の反応と特徴について述べ、本研究の緒言として意義づけている。

第2章では酸化剤を用いた酸化重合結果をまとめた。酸化還元電位の異なるキノン類を用いた重合を実施、還元電位約 -0.3 V以上のキノンで重合が進行することが明らかとなった。ジスルフィドとキノンは電荷移動錯体を形成し、電子の移動を容易にしている。すなわち重合は内圈型電子移動により進行していることを明らかとした。重合体構造は分光学的手法により直鎖1,4-結合であることを確認した。酸化重合法によるPPSは高温重縮合法によるPPSと比較すると副生成物、

残存溶媒成分などが極めて少なく高純度であるのが特徴である。重合に対する酸の効果を検討したところ、キノンの酸化力を高めていること、重合活性率への求核反応を抑制していることが明らかとなつた。超強酸であるトリフルオロメタンスルホン酸は本重合に非常に有効である。

これを更に一步進め、酸素を酸化剤として用いた重合反応の探索を実施した。酸素、DPDSの中間にレドックス電位を有する酸化剤を酸素酸化重合の電子移動媒介として検討した。四価バナジル錯体（バナジルアセチルアセトナートなど）を添加すると酸素の吸収を伴って重合が進行し、すみやかにPPSが生成することを見いだした。分光学的、電気化学的手法により酸素、バナジル錯体、ジスルフィド間に存在する興味深い二電子移動サイクルを明らかとした。

第3章は置換ジフェニルジスルフィドを出発物質とした酸化重合による含硫黄芳香族系高分子の合成についての内容である。酸化重合では、芳香環に電子供与性基を導入するとモノマー分子の酸化電位が低下するため、重合が促進される。また、常温で高分子量重合体を合成するためには重合後期のオリゴマー析出を抑制することが重要であるが、置換基導入により有機溶媒可溶な重合体が合成できる。申請者はメチル、フェニル、メトキシ基などを有する置換ジフェニルジスルフィドを精密合成、酸化重合法により対応する重合体を高収率で得た。メタ位置換体は大きな重合速度を示したが、オルト位二置換体はDPDSより重合速度が小さかつた。この結果はパラ位炭素上の電子密度計算からも裏付けられている。メタ位にメチル基を二個導入したビス(3,5-ジメチルフェニル)ジスルフィドから重量平均分子量約3万、有機溶媒可溶な重合体が生成した。構造は分光学的手法により直鎖1,4-結合であることを確認した。無置換PPSが結晶性高分子であるのに対し、この重合体は非晶性であった。

第4章は従来法を更に一步進めた酸化重合法として、単体硫黄、塩化硫黄を硫黄源とする含硫黄芳香族高分子の合成についてまとめた。単体硫黄は有機溶媒に対し溶解性が低いために反応性が低くとどまる。塩化硫黄と芳香族化合物の Friedel-Crafts型の反応は古くから報告されているが、副生成物が多く、ジスルフィドの選択性合成法として成功していなかった。申請者は塩化硫黄と芳香族化合物の反応に酸化重合法を適用することにより、一段階でのポリアリーレンスルフィド合成にはじめて成功した。ジスルフィドの酸化重合と比較して簡単な芳香族を出発物質として使用するため、適用範囲が非常に広いのが特徴である。芳香環への電子供与性基導入は重合反応を促進する。塩化硫黄と芳香族の反応を縮合、酸化を分けて検討することにより反応機構を解明した。

第5章は酸化重合法を利用した主鎖にPPSブロックを有する共重合体合成に関

する内容である。二種類のジスルフィド化合物を混合して酸化重合を実施、ランダム共重合体を合成した。DPDSと置換ジフェニルジスルフィドの共重合を実施、組成を変化させることにより有機溶媒可溶な重合体が得られている。また、主鎖硫黄原子の多電子性(2価～6価)を利用して重合体物性を後反応により変化させることも可能である。ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンスルフィド)はベンゼン可溶であるが、主鎖硫黄原子のスルホン化を実施するとベンゼン不溶の重合体となつた。

塩化硫黄を用いた酸化重合法の広い適用範囲を生かしジフェノキシアルカン類と塩化硫黄の酸化重合を実施、PPS-アルカン共重合体を合成した。アルキル鎖の数と生成重合体の物性値(融点、分子量)の関係に興味深い偶奇効果が現れた。アルキル鎖をパーフルオロアルキル鎖に変えることにより含フッ素PPS共重合体も合成可能である。 $n=4$ のポリマーはフェニル環の効果によりテトラフルオロエチレンより高い誘電率(5.6)を示した。

第6章はジスルフィド分子の有効利用の一つとして、熱開裂による含硫黄芳香族高分子の合成について述べた。塩化硫黄と芳香族を縮合させることにより種々のジスルフィドを合成することが出来る。生成ジスルフィド化合物の熱開裂によりスルフィド結合を形成させ、ポリアリーレンスルフィドを合成した。具体的には、*p*-位に臭素原子を有するDPDSと塩化硫黄よりジスルフィド分子を合成、熱重合反応よりPPSを合成した。熱重合反応によるPPSは高融点(融点約310°C)、高結晶性を示した。さらに、フェノキシ基を導入したジスルフィドの熱重合では重量平均分子量約15万のポリフェノキシフェニレンスルフィドが生成した。重合素反応である熱反応によるスルフィド結合の生成機構を、一ハロゲン化物を用いたモデル反応により詳細に検討した。

第7章は含硫黄高分子の将来展望について述べた。硫黄と酸素は同族原子でありながら3d軌道の寄与により非常に異なった性質を示す。硫黄原子の特徴(多電子性、金属の錯形成など)を生かした合成、用途が期待される。また近年環境問題の観点から高分子の分解性が問題となっている。含硫黄高分子は硫黄原子の多電子性より、分解性ポリマーとしての可能性も秘めている。

以上、本論文は酸化還元電位がジスルフィドの酸化重合において有効な指標となることを主張したものである。新たに得られた知見に基づき、新合成法への展開(塩化硫黄法)も可能となつた。数多くの含硫黄芳香族系高分子の合成を取り上げており、新規高分子も含んだ、PPS誘導体の合成法の研究内容を詳しく述べたものである。

(以上)