

ポリスルホン-ポリテトラヒドロフランマルチブロック共重合体の合成と特性

秋田大院工学資源 ○寺境 光俊・相川 由紀・松本 和也

【要旨】

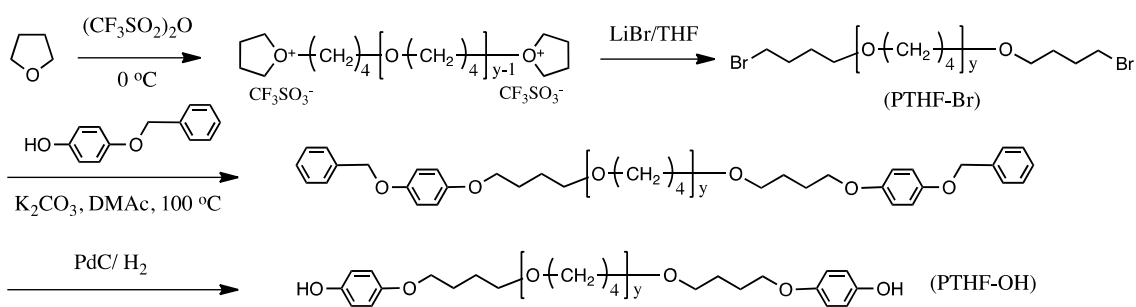
芳香族ポリスルホン-ポリテトラヒドロフランマルチブロック共重合体を合成し、特性解析を行った。柔軟鎖（ポリテトラヒドロフラン）の導入により破断伸びが大幅に増加し、熱可塑性エラストマーとしての性質を示した。同一組成の交互共重合体とランダム共重合体を合成し特性を比較したところ、破断強度に顕著な違いが観察された。交互共重合体の方が優れた熱可塑性エラストマーとなることが示唆される。

【緒言】

剛直な分子鎖（ハードセグメント）と柔軟な分子鎖（ソフトセグメント）との共重合体はハードセグメントの凝集が物理的架橋点として機能する熱可塑性エラストマーとなる。本研究では芳香族ポリスルホンに柔軟なポリテトラヒドロフラン鎖を導入することで強度と柔軟性を併せ持つマルチブロック共重合体を合成した。ハードセグメントとして剛直さの異なる2種類のポリスルホンオリゴマーを合成し、ポリテトラヒドロフランとの重合によりマルチブロック共重合体を合成した。さらに、2種類の方法でセグメント配列を制御したポリスルホン(PES)-ポリテトラヒドロフラン(PTHF)マルチブロック共重合体(PES-*alt*-PTHF, PES-*ran*-PTHF)を合成し、セグメント配列制御の物性に与える影響について検討した。

【実験】

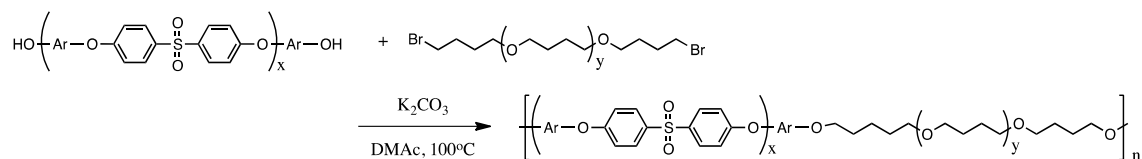
以下の反応式に従い、両末端臭素化ポリテトラヒドロフラン(PTHF-Br)、両末端ヒドロキシポリテトラヒドロフラン (PTHF-OH)を合成した。¹⁾



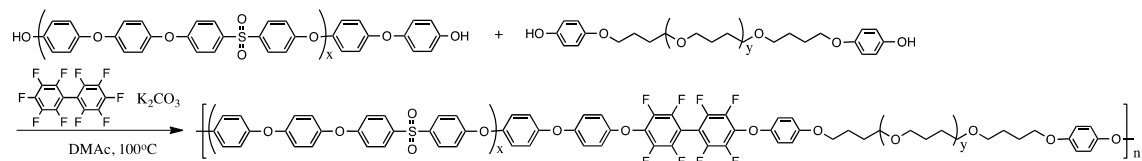
モル比を制御した以下の重縮合により芳香族ポリスルホンオリゴマー (PES-OH, PSF-OH)を合成した。



PTHF-Br と芳香族ポリスルホンオリゴマーから交互マルチブロック共重合体 (PES-*alt*-PTHF, PSF-*alt*-PTHF) を合成した。



PTHF-OH と芳香族ポリスルホンオリゴマーからデカフルオロビフェニルをカップリング剤としてランダムマルチブロック共重合体 (PES-*ran*-PTHF) を合成した。



【結果と考察】

ソフトセグメントとなるポリテトラヒドロフランオリゴマー (PTHF-Br, PTHF-OH) とハードセグメントとなる芳香族ポリスルホンオリゴマー (PES-OH, PSF-OH) を合成した。各オリゴマーの末端構造は $^1\text{H NMR}$ 測定と MALDI-TOF MS 測定により確認した。

ポリテトラヒドロフランオリゴマーの $^1\text{H NMR}$ スペクトルを図 1 に示す。今回合成したポリテトラヒドロフランオリゴマーの分子量はいずれも 1 万前後であることを末端基の積分強度より確認した。MALDI-TOF MS スペクトルで検出されたピークの質量数は各構造の計算値とほぼ一致した。ポリテトラヒドロフランオリゴマーの GPC 曲線はいずれも単峰性であり、分子量分布 (M_w/M_n) は 1.1-1.3 であった。4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルを 4,4'-ジクロロジフェニルスルホンに対し 4 モル% 過剰に反応させて得られたオリゴマー (PES-OH) の $^1\text{H NMR}$ スペクトルを図 2 に示す。フェノール性ヒドロキシル基と結合した末端由来のベンゼン環プロトンピークが 6.86, 6.74 ppm に観察され、クロロ基と結合したベンゼン環由来のピークが観察されないことを確認した。これら末端由来ピークと主鎖中のピークの積分強度比より数平均分子量を算出し、重合に使用した。

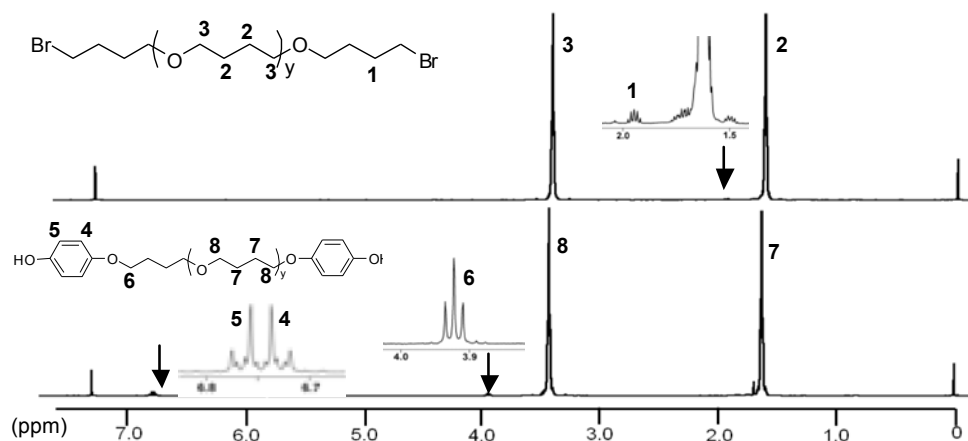


Figure 1. $^1\text{H-NMR}$ spectra of PTHF-Br and PTHF-OH in CDCl_3

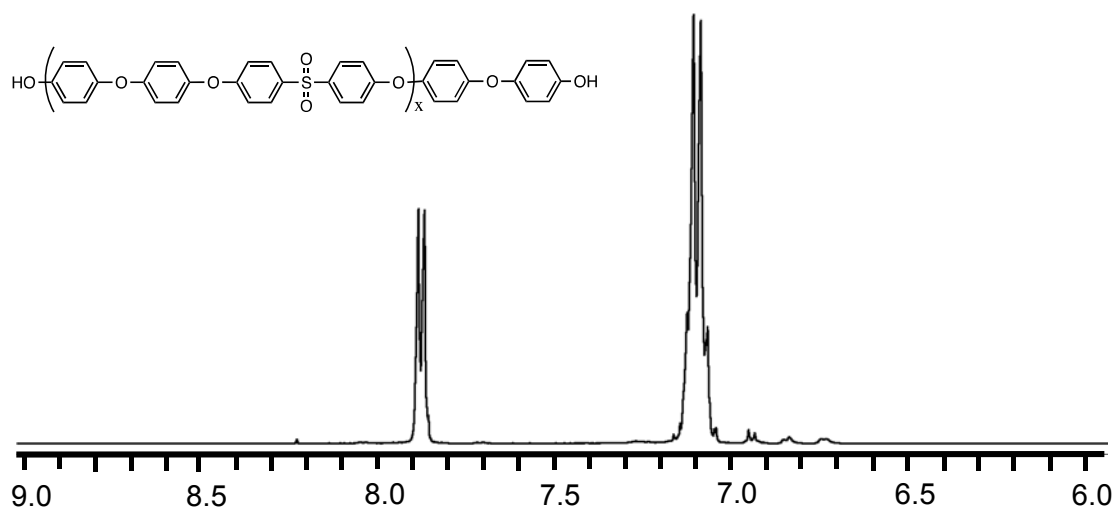


Figure 2. ^1H NMR spectrum of PES-OH in $\text{DMSO-}d_6$. ppm

PTHF-Br と PES-OH または PSF-OH のカップリング反応により交互マルチブロック共重合体の合成を行った (Table 1)。いずれも高収率で共重合体が得られ、粘度測定、GPC 測定の結果より高分子量重合体が生成していることを確認した。また、 ^1H NMR 測定により算出した共重合体中の PTHF 量は仕込み比から期待される値とほぼ一致した。

PTHF-OH と PES-OH をデカフルオロビフェニルをカップリング剤とした重合により組成がほぼ同等のランダム共重合体を合成した (Table 2)。GPC 測定、粘度測定から高分

Table 1. Synthesis of the poly(ether sulfone)-PTHF alternating multiblock copolymers.

	PTHF-Br M_n (g mol^{-1})	PES or PSF M_n (g mol^{-1})	PTHF ^a (wt%)	Yield (%)	M_w^b (g mol^{-1})	M_w/M_n^b	η_{inh}^c (dL g^{-1})
PES- <i>alt</i> -PTHF	11,560	14,040	45.6	94	122,700	2.0	1.2 ^b
PSF- <i>alt</i> -PTHF	11,560	12,380	49.0	96	156,800	2.5	1.1 ^c

^a Determined by ^1H NMR measurements, ^b Determined by GPC measurements in DMF with LiBr (0.01 mol L^{-1}) and calculated by polystyrene standards. ^c Measured in chloroform at 30°C at a concentration of 0.5 g dL^{-1} , ^c measured in NMP at 30°C at a concentration of 0.5 g dL^{-1} .

Table 2. Synthesis of alternative and random multiblock copolymers.

	PTHF M_n (g mol^{-1})	PES M_n (g mol^{-1})	PTHF ^a (wt%)	M_w^b	M_w/M_n^b	η_{inh}^c (dL g^{-1})
PES- <i>alt</i> -PTHF	10,530	14,370	44.1	122,700	2.0	1.2
PES- <i>ran</i> -PTHF	9,380	13,900	48.7	332,200	2.6	1.3

^a Determined by ^1H NMR measurements, ^b Determined by GPC in DMF with LiBr (0.01 mol L^{-1}), and calibrated by polystyrene standards. ^c Measured in chloroform at 30°C at a concentration of 0.5 g dL^{-1} .

子量共重合体が生成していることを確認した。¹H NMR 測定により算出した共重合体中の PTHF 量は仕込み比から期待される値とほぼ一致した。

今回合成した3種のマルチブロック共重合体では PES-*alt*-PTHF が最も溶解性が高く、室温でクロロホルム, THF, アミド系溶媒に可溶であった。PES-*ran*-PTHF はクロロホルム, THF にほぼ溶解するものの、一部ゲル化する成分が観察された。カップリング剤として用いたデカフルオロビフェニルが一部架橋剤となったためと考えられる。PSF-*alt*-PTHF はアミド系溶媒にのみ可溶であり、ビフェニル骨格が剛直であるためと考えられる。

交互マルチブロック共重合体とランダムマルチブロック共重合体の力学特性を引っ張り試験により比較した(Table 3)。いずれのマルチブロック共重合体も柔軟鎖であるポリテトラヒドロフランを導入することで破断伸びが大幅に向上するとともに弾性率が低下した。交互共重合体とランダム共重合体を比較すると破断強度に顕著な違いが見られ、交互共重合体の方が強い膜であった。セグメント長が制御された交互共重合体では明確な相分離構造が形成され柔軟鎖ドメインが有効に機能し、結果として高い破断強度が観察されたと考えられる。この現象について、異なる組成比において同様な傾向が観察されるか検討中である。

Table 3. Mechanical properties of the poly(ether sulfone)-PTHF multiblock copolymers.

	Elongation at break (%)	Tensile strength (MPa)	Tensile modulus (MPa)
PES- <i>alt</i> -PTHF	384	45.3	125
PES- <i>ran</i> -PTHF	331	21.1	115
PES ^a	8.1	57.3	1920

^a Poly(ether sulfone) synthesized from 4,4'-dihydroxydiphenyl ether and 4,4'-dichlorodiphenyl sulfone.

【まとめ】

ポリスルホンをハードセグメント、ポリテトラヒドロフランをソフトセグメントとしたマルチブロック共重合体を合成した。いずれの共重合体も高収率で高分子量体が得られた。ソフトセグメント導入により破断伸びの大幅な向上が見られた。組成が同等の交互共重合体とランダム共重合体を比較すると交互共重合体の方が高い破断強度が得られた。これらマルチブロック共重合体はスーパーエンジニアリングプラスチックであるポリスルホンをハードセグメントとした新規熱可塑性エラストマーと見なすことができ、耐熱性、耐水性を要求される用途への応用が期待できる。

【参考文献】

1) Smith S. & Hubin A. J. *J Macromol Sci-Chem A7*, 1399-1413 (1973).

Synthesis and Properties of Polysulfone-Polytetrahydrofuran Multiblock Copolymers

Mitsutoshi JIKEI, Yuki AIKAWA, Kazuya MATSUMOTO, Department of Applied Chemistry, Akita University, 1-1, Tegatagakuen-machi, Akita-shi Akita 010-8502, Japan
Tel/Fax 018-889-3074, email: mjikei@gipc.akita-u.ac.jp