

## 特別寄稿 2

## 高純度ポリフェニレンスルフィドの合成化学

早稲田大学 理工学術院  
 応用化学専攻/先進理工学専攻 教授

おやいづ けんいち  
 小柳津 研一



## 1. はじめに

ポリフェニレンスルフィド (PPS) は 1,4-フェニレン基と硫黄が交互に繰り返される構造を有し、耐熱性に優れた熱可塑性の結晶性樹脂である。PPS は高い融点 (280°C) を有し、フィラー充填やアロイ化により優れた機械的強度、剛性、寸法安定性を示すことに加えて、熱可塑性樹脂ならではの成型加工性をそなえた高耐熱エンジニアリングプラスチックとして、金属や熱硬化性樹脂の代替を中心に用途が拡大している。PPS の電気特性は、近年、特に注目されている。交流電圧を印加した際に電気絶縁性の目安となる誘電正接は、他のエンジニアリングプラスチックに比べ格段に小さく、高耐熱性に加え吸水性も低いことから、PPS は高温高湿下でも優れた絶縁性を示す。さらなる絶縁特性の向上には、誘電損失の原因となる不純物塩 (NaCl など) の含量を 900 ppm 以下まで低下させることが求められ、最近では特に低塩素化を目指した研究開発が行われている。

我々は、酸化重合により塩素含量が実質的にゼロである「ハロゲンフリー PPS」が得られることを見だし、高分子量体へ成長させる方法を明らかにした<sup>1-3)</sup>。本稿では、PPS を与える各種有機反応について、酸化重合法を中心に解説し<sup>4,5)</sup>、高純度 PPS 製造法としての可能性について述べる。

## 2. PPS を与える有機反応

## 2.1 芳香族求核置換重合

硫黄が芳香族主鎖に組み込まれた芳香族ポリスルフィド類は、耐熱性プラスチックとして重要な地位を占めている。ポリチオエーテルスルホンやポリチオエーテルケトンなどの芳香族ポリスルフィド類は、硫化ナトリウム (Na<sub>2</sub>S) と芳香族ジクロリドを極性溶媒中で加熱重縮合させることによって合成され、芳香環が -SO<sub>2</sub>-、-CO-、-CN などの電子求引基によって活性化された電子不足ハロゲン化アリアルがモノマーとして用いられる (図 1)。これは、芳香族エーテル類の合成において、芳香環が脱離基に対して *o*-位または *p*-位に電子求引基をもつ時に、フェノラートなどの求核試薬が付加したカルボアニオン中間体が共鳴安定化され、エーテル結合を生成するのと同じ理由である。

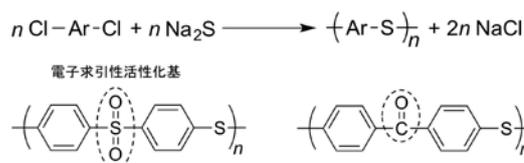


図 1 芳香族求核置換重合によるポリスルフィドの合成

芳香族ポリスルフィド類の中で最も単純構造を有する PPS を合成するには、電子求引基をもたない不活性な芳香族ハライドへの求核置換反応を 250°C 以上の高温下で行う必要がある。*p*-ジクロロベンゼンと硫黄から重合する方法<sup>6)</sup>、*p*-ブロモベンゼンチオラートの自己縮合<sup>7,8)</sup>などはその例であるが、特に前者の場合は、両モノマーの比によりポリマー中の S 含量が変化し、得られた重合体は分岐・架橋構造であることが知られている。PPS は、工業的には *p*-ジクロロベンゼンと Na<sub>2</sub>S 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させる Phillips 法により製造されている<sup>9)</sup> (図 2)。

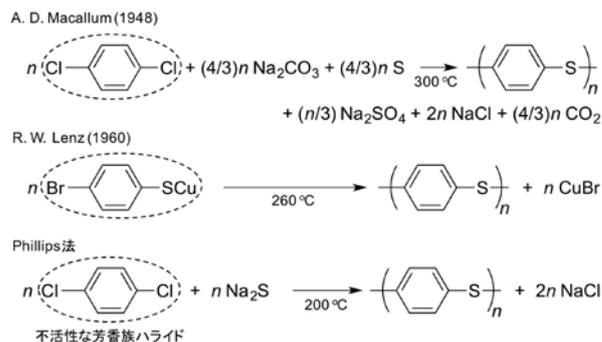


図 2 重縮合による PPS 合成

この方法は直鎖状を保ったまま分子量を上げることが当初は困難であったが、水と LiCl やカルボン酸塩を重合系に共存させることによって、直鎖の高分子量体が得られている。反応初期に少量のジスルフィドが副生することから、Na<sub>2</sub>S やチオラートから芳香環への一電子移動を伴うラジカルカップリング機構が報告されている<sup>10)</sup> (図 3)。これは、酸素原子に比べソフトで分極しやすい硫黄の性質によるもので、比較的低温 (200°C) でも反応が進行することを説明している。

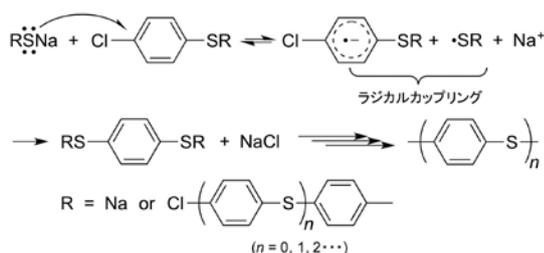


図3 一電子移動を経由するスルフィド結合の生成機構

PPS樹脂はエンジニアリングプラスチックとして優れた性質を有するため、生産量が拡大している。しかし、上記の合成法では毒性のあるNMPを使用することや<sup>11)</sup>、副生する多量の脱離塩(NaCl)を除去するための精製プロセスが必須であることが問題となっている。

## 2.2 ジスルフィドとヨウ化アリールの縮合

ジフェニルジスルフィドとヨードベンゼンは、加熱するとヨウ素の脱離を伴って縮合し、フェニルスルフィドを与えることが報告されている<sup>12)</sup>。同じ反応により、ヨウ素で置換したジフェニルジスルフィドは高重合度のPPSを生成する(図4)。

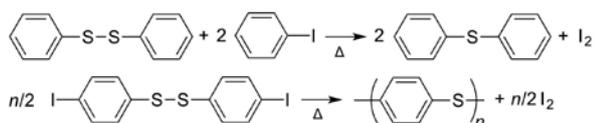


図4 ビス(4-ヨードフェニル)ジスルフィドからのPPS合成

この反応は、I<sub>2</sub>の揮発を伴って定量的に進行することから、Phillips法で得られるPPSを低ハロゲン化するため、ポリマー末端のクロロ基やヨード基をジフェニルジスルフィドとの反応によりフェニルチオ基に置換する方法として用いられる。環状ジスルフィドからのPPS合成や<sup>13)</sup>、グラフト鎖としてPPSを有するポリアミドの合成<sup>14)</sup>などにも応用されている。

## 2.3 ジスルフィドの酸化重合

フェノールやアニリン誘導体などの易動性水素をもつ芳香族化合物は、酸素雰囲気下、金属錯体を触媒として重合し、対応するポリマーを与える。銅アミン錯体を触媒として、室温大気下で2,6-ジメチルフェノールを重合させ、エンジニアリングプラスチックの一つであるポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド)(PPO)が製造されている。一方、フェノールの酸素原子を硫黄で置き換えたチオフェノールは、酸化されるとチオフェノキシルラジカル同士のカップリングにより安定なジフェニルジスルフィドを生成する。この場合、PPOでの生長反応に相当するCラジカルとのカップリングは生じないため、PPOから想定されるPPSは生成しない。

我々は以前、ジフェニルジスルフィドを常温常圧下で酸化重合させる画期的なPPS合成法を見だし(図5)、活

性種であるビス(フェニルチオ)フェニルスルホニウムイオン(図6)が関与する重合機構を明らかにした。さらに、バナジリアセチルアセトナトVO(acac)<sub>2</sub>やバナジルトetraフェニルポルフィリンVO(tpp)などのオキソバナジウム(IV)錯体が、ジフェニルジスルフィドの酸素酸化に働くことを見だし、化学酸化剤に依らず、触媒を用いた効率的な空気酸化でPPSが得られることを明確にした。

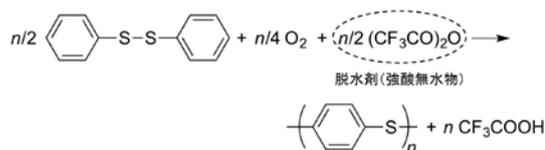


図5 酸化重合によるPPS合成

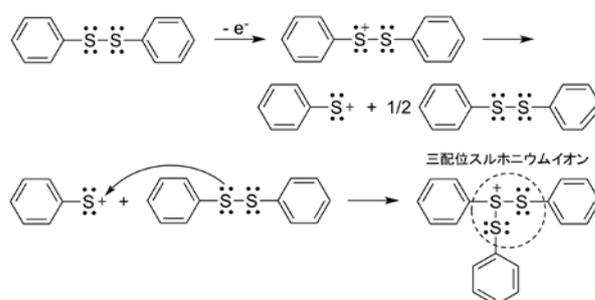


図6 活性種スルホニウムイオンの生成機構

しかし、この方法では多量の脱水剤を犠牲試薬として用いる必要がある(図5)、また、重縮合品に匹敵する高重合度で高融点(280℃)のPPSを得ることはできなかった。これは、求電子剤であるスルホニウムイオンを生成させ、芳香環に付加した配位過飽和スルファンを経てスルフィド結合を形成させるために、反応溶液を強酸性に保ち(図7)、さらに空気酸化により生成する水を求核性の低い強酸の無水物(無水トリフルオロ酢酸など)で絶えず除去しなければならないからであり、溶媒は必然的にジクロロメタンや1,1,2,2-テトラクロロエタンなどの低ドナー数のハロゲン化アルキルに限定され、分子量10<sup>3</sup>程度のオリゴマーに成長すると重合が析出停止してしまうためであった。

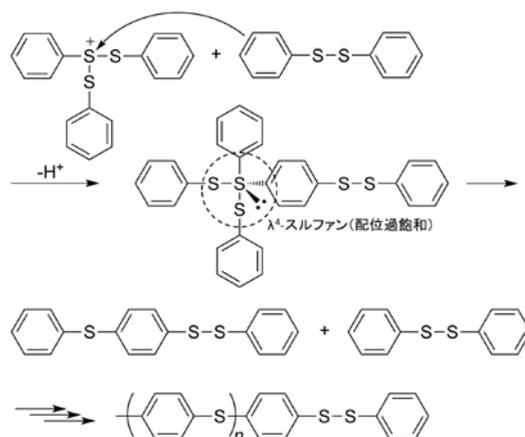


図7 スルホニウムイオンによる芳香族求電子置換反応

スルホニウムイオンが芳香環に対する求電子剤として働くことが分かったので (図 7)、高分子量の PPS を与えるためのモノマー構造が検討された。スルホキシドから出発する方法 (図 8) はその一例である。スルホキシドのプロトン付加により生成するスルホニウムイオンを求電子剤とした場合、可溶性前駆体である高分子電解質ポリスルホニウム塩を経由するため分子量  $10^5$  まで生長する。しかし、続くスルフィドへの変換は高分子反応であり、生成物が反応途中で析出してしまうので、前駆体から PPS への転化率を高めることは困難であった。

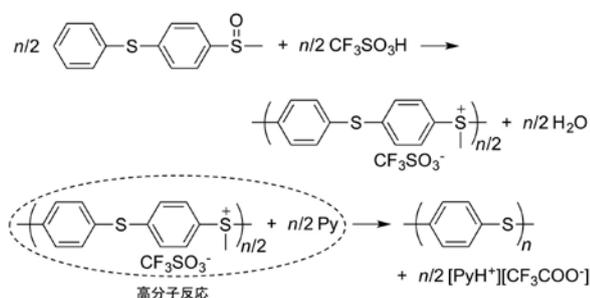


図 8 スルホキシドからの PPS 合成

以上のように、ジフェニルジスルフィドはエンジニアリングプラスチックである PPS 合成のモノマーとして潜在的な可能性を秘めている。また、ジフェニルジスルフィドはチオフェノールの酸化により容易に得られ、チオフェノールはフェノールと硫化水素から合成できることが報告されている<sup>15,16)</sup>。それ故、ジフェニルジスルフィドからの PPS 合成は、石油、石油化学、化学産業と強い結びつきを有している。

### 3. 酸化重合法の新展開

最近、酸化重合により直鎖で超高純度かつ高重合度の PPS を与えるための全く新しい手がかりが明らかになり、PPS の高性能化と高機能化を目指した展開が始まっている。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  $61^\circ\text{C}$ ) を空気下  $100 \sim 150^\circ\text{C}$  程度に加温して融解させると、高分子量の PPS を生成することが見いだされた。つまり、含ハロゲン溶媒も酸無水物も不要で、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。PPS の生成にともなう酸素消費や副生水を定量すると、図 9 の量論関係が正しく成立することが確かめられた。

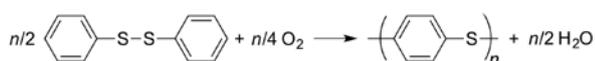


図 9 高純度 PPS の合成

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  $10^4$  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 ( $270^\circ\text{C}$  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  $\beta$ -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ため、加温したモノマー融液の状態で酸化重合が進行したのはまったく予想外であった。重合過程を詳しく調べると、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增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、図 10 において、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、オリゴマー (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。モノマーとオリゴマーモデルの分子軌道計算から、モノマーの HOMO (最高被占軌道) はジスルフィド部位に分布するのに対し、オリゴマー (3) ( $n=1$ ) の HOMO は求電子反応を受ける芳香環 a 側に分布し、HOMO 準位はオリゴマー (3) が約  $0.5\text{eV}$  高いにもかかわらず、モノマーの方がバナジル錯体触媒による内圈的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 (最低空軌道) 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  $0.2\text{eV}$  低く、より求電子性が高いことが分かった。オリゴマー (3) の芳香環 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) になったとし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、モノマー由来のスルホニウムイオン (1) と、オリゴマー (3) の芳香環 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。

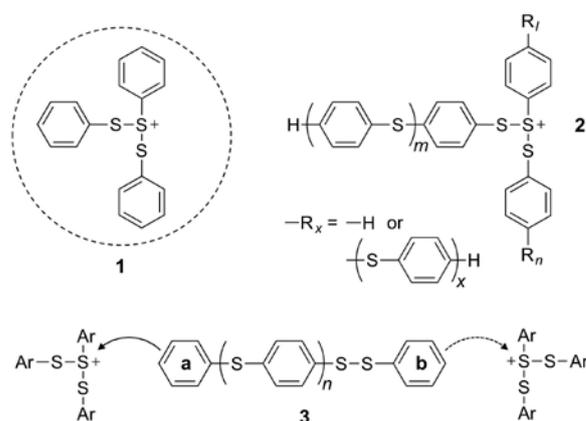


図 10 求電子剤の構造と反応性

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 (硬化) 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 11)。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。

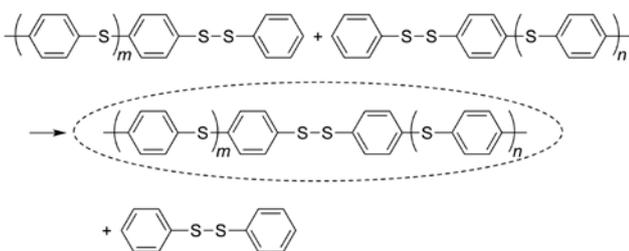


図11 熱キュアリングによる分子量増加

図9の反応において、バナジル錯体と酸触媒はモノマー比0.5mol%でも高収率でポリマーを生成し、高い触媒効率(TON: Turnover number)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9)に影響しないため、触媒として働いている<sup>2)</sup>。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 $\alpha$ -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、含ハロゲン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(10ppm以下)であることが確かめられた。

#### 4. 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出された(図12)。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12の $R_1=R_2=CH_3$ ,  $m=0$ )は、 $T_g=190^\circ\text{C}$ 、 $n_D=1.7$ 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。

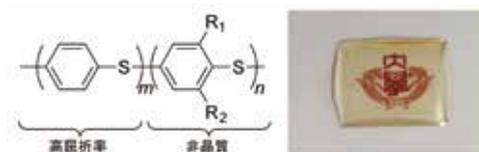


図12 透明・高屈折率 PPS 誘導体

これらのPPS誘導体は、ポリスチレンとの完全相溶性や、主鎖末端のジスルフィド結合が重合開始剤としての性質を示すなど、多くの興味ある特徴が明らかになっている。

#### 謝辞

本研究の一部は、早稲田大学理工学術院総合研究所—JXエネルギー組織連携活動のFS研究などにより行われた。JXエネルギー中央技術研究所の相田冬樹博士をはじめ、関係各位に深く感謝します。

#### — 参考文献 —

- 1) Aida, F., Takatori, Y., Kiyokawa, D., Nagamatsu, K., Nishide, H., Oyaizu, K.; Chem. Lett. 44, 767 (2015).
- 2) Aida, F., Yamaguchi, S., Takatori, Y., Nagamatsu, K., Kiyokawa, D., Oyaizu, K., Nishide, H.; Macromol. Chem. Phys. 216, 1850 (2015).
- 3) Aida, F., Takatori, Y., Kiyokawa, D., Nagamatsu, K., Oyaizu, K., Nishide, H.; Polym. Chem. 7, 2087 (2016).
- 4) Aida, F., Oyaizu, K.; Chem. Lett. (Highlight Review) 45, 102 (2016).
- 5) Tsuchida, E., Oyaizu, K.; Bull. Chem. Soc. Jpn. (Accounts) 76, 15 (2003).
- 6) Macallum, A. D.; J. Org. Chem. 13, 154 (1948).
- 7) Lenz, R. W., Handlovits, C. E., Smith, H. A.; J. Polym. Sci. 58, 351 (1962).
- 8) Port, A. B., Still, R. H.; J. Appl. Polym. Sci. 24, 1145 (1979).
- 9) Hill, H. W.; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 18, 252 (1979).
- 10) Koch, W., Heitz, W.; Makromol. Chem. 184, 779 (1983).
- 11) Chem. Eng. News 93, 24 (2015).
- 12) Wang, Z. Y., Hay, A. S.; Macromolecules 24, 335 (1991).
- 13) Ding, Y., Hay, A. S.; Macromolecules 30, 2527 (1997).
- 14) Tsuchida, E., Yamamoto, K., Oyaizu, K., Suzuki, F., Hay A. S., Wang, Z. Y.; Macromolecules 28, 409 (1995).
- 15) 特許第5752924号(JXエネルギー)
- 16) 特開2014-181228(JXエネルギー)