

様々な嵩高い置換基を有する ポリ(パラフェニレンビニレン)膜の合成とその気体透過性

小出 洋平* 阪口 壽一* 橋本 保*

Synthesis of Poly(*p*-phenylenevinylene) Membranes Having Various Bulky Substituents and Their Gas Permeability

Yohei KOIDE*, Toshikazu SAKAGUCHI*, and Tamotsu HASHIMOTO*

(Received January 14, 2010)

The polymerizations of 2,5-bis(4-trimethylsilylphenyl)-1,4-bis(bromomethyl)benzene (**1a**), 2,5-bis(4-dimethyloctylsilylphenyl)-1,4-bis(bromomethyl)benzene (**1b**), and 2-[2,5-bis(2-ethylhexyloxy)phenyl]-1,4-bis(bromomethyl)benzene (**3c**) were carried out with *t*-BuOK to give the corresponding poly(*p*-phenylenevinylene)s [PPVs] (**2a**, **2b**, and **4c**, respectively). The polymer (**2a**) was insoluble in any solvents, while the polymers (**2b** and **4c**) were soluble in organic solvents. The weight-average molecular weights of **2b** and **4c** were as large as 316,800 and 256,500, respectively. The oxygen permeability coefficients (P_{O_2}) of membranes of **2b** and **4c** were 12.0 and 6.2 barrers, respectively. The oxygen permeability of **2b** was almost the same as that of poly(2-dimethyloctylsilyl-*p*-phenylenevinylene) which is the known polymer. This indicates that phenyl groups of side chain induce the polymer chain packing although octylsilyl groups should increase gas permeability.

Key Words : Poly(phenylenevinylene), Thermal Stability, Membrane, Gas Permeability, Selectivity

1. 緒言

近年、高分子膜を用いた気体の分離技術は地球温暖化などの環境問題や省エネルギーの観点から実用化が求められている技術であり、現在までに置換ポリアセチレン、ポリイミド、ポリスルホンなど様々な種類の高分子が合成され、気体分離膜材料への応用が検討されてきた。^{[1]~[4]}これらの研究から高分子膜が高い気体透過性を示すためにはポリマー主鎖が芳香環、二重結合、三重結合といった剛直な成分から成り立っていること、且つ嵩高い置換基を有していることが重要であることが分かってきた。^{[5]~[7]}主鎖骨格が剛直であることで嵩高い置換基によって形

成される大きな分子間隙を維持することが可能となり、結果として高い気体透過性を示す。

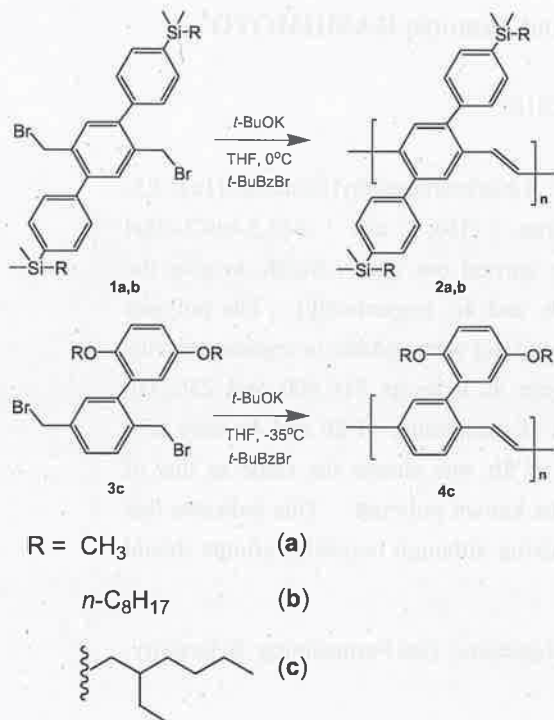
これらの知見から我々はポリ(パラフェニレンビニレン)[PPV]誘導体に着目した。PPV 誘導体はその高い光・電子機能から主に有機 EL 材料として広く研究がなされてきており、現在有機 EL 発光素子として応用されている。^{[8]~[12]}しかし、気体分離膜材料としての研究は行われていない。PPV 誘導体は主鎖骨格が芳香環と二重結合から成り立っており剛直な主鎖成分を有している。したがって芳香環に嵩高い置換基を導入すればポリマー鎖間のパッキングを妨げ、膜状態において大きな分子間隙を保有でき、ポリマー膜は高い気体透過性を示すことが期待できる。また熱的安定性、薄膜形成能、ポリマーの加工性も優れており、気体分離膜材料に適している。

非多孔質ポリマー膜への気体の透過は、ポリマー膜中への気体の溶解と拡散という 2 つの機構を通して起こる。気体の溶解度はそれぞれの気体によって

* 工学研究科材料開発工学専攻

* Materials Science and Engineering Course, Graduate School of Engineering

決まっているので、膜の気体透過性を左右するのは気体の拡散係数である。気体の拡散係数はポリマーの構造によって決まるので、本研究で扱われているような気体透過性が知られていないポリ(パラフェニレンビレン)類の気体透過性を調べることは非常に重要である。そこで本研究では、新規気体分離膜材料の開発を目的としてシリルフェニル基を有する PPV 誘導体、およびアルコキシシリルフェニル基を有する PPV 誘導体を合成し(Scheme 1), そのポリマー膜の気体透過性を調べた。



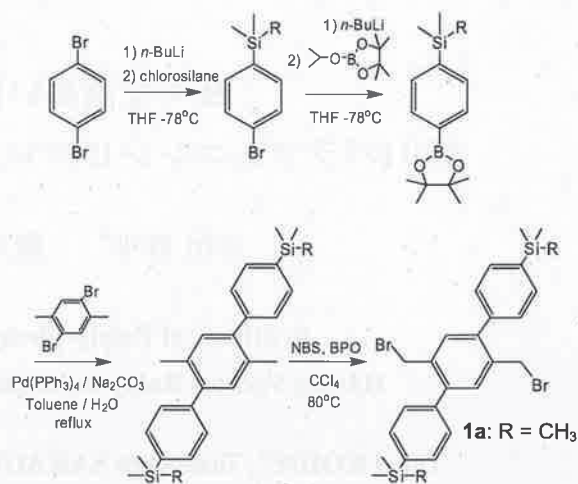
Scheme 1 Gilch polymerization

2. 実験

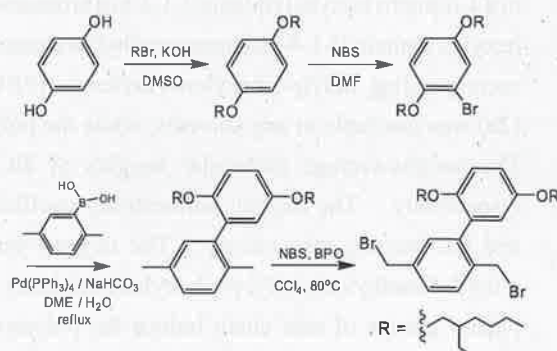
2.1 試薬

モノマーである 2,5-ビス(4-トリメチルシリルフェニル)-1,4-ビス(プロモメチル)ベンゼン(1a), 2,5-ビス(4-ジメチルオクチルシリルフェニル)-1,4-ビス(プロモメチル)ベンゼン(1b), 2-(2,5-ビス(2-エチルヘキシロキシ)フェニル)-1,4-ビス(プロモメチル)ベンゼン(3c)は文献を参考にして合成スキームのように合成し(Scheme 2, Scheme 3), カラムクロマトグラフィーにより精製した。^{[13], [14]}

重合溶媒であるテトラヒドロフランは水素化リチウムアルミニウム上で 1 回蒸留した後、褐色アンブル管に小分けして保存した。その他の試薬は市販品をそのまま使用した。



Scheme 2 Synthesis of monomer (1a), (1b)



Scheme 3 Synthesis of monomer (3c)

2.2 重合

2.2.1 モノマー(1a)の重合

重合は窒素雰囲気下で行った。200mL のナス型フラスコに滴下ロート、三方コックを取り付け、その中にモノマー初濃度を 20mM に調製したモノマーのテトラヒドロフラン溶液入れた。そして分子量調節剤として *p-t*-ブチルベンジルブロミド(*t*-BuBzBr)を 4mM 添加した。^[15]次に 50mL のナス型フラスコに三方コックを取り付け、その中に塩基である *t*-BuOK を入れた後、テトラヒドロフランに溶解させ、塩基初濃度 70mM のテトラヒドロフラン溶液を調製した。そしてモノマー溶液をアイスバスで 0°C に冷却した。十分に冷却されたら塩基溶液を滴下ロートを用いて 30 分かけてゆっくりとモノマー溶液へと滴下させて攪拌することで重合を開始させた。重合はポリマーがゲル化または不溶部が析出してきたので 15 分程度で多量のメタノールに再沈殿することで停止させた。メタノール不溶部をメタノール、アセトンで十分に洗浄し、ろ過により回収し、デジケータ内で真空乾燥した。

2.2.2 モノマー(1b)の重合

重合は窒素雰囲気下で行った。200mL のナス型フラスコに滴下ロート，三方コックを取り付け，その中にモノマー初濃度を 15mM に調製したモノマーのテトラヒドロフラン溶液入れた。そして分子量調節剤として *t*-BuBzBr を 1.5mM 添加した。次に 50mL のナス型フラスコに三方コックを取り付け，その中に塩基である *t*-BuOK を入れた後，テトラヒドロフランに溶解させ，塩基初濃度 60mM のテトラヒドロフラン溶液を調製した。そしてモノマー溶液を 0°C に冷却した。十分に冷却されたら塩基溶液を滴下ロートを用いて 30 分間かけてゆっくりとモノマー溶液へ滴下させ，攪拌することで重合を開始させた。重合は 0°C で 1 時間攪拌し徐々に反応溶液の色が黄緑色の強い蛍光を呈してきて，溶液の粘度が出てきたら，反応後の溶液を多量のメタノールに再沈殿することで重合を停止させた。メタノール不溶部をメタノール，アセトンで十分に洗浄し，ろ過により回収してクロロホルムに溶解させた。生成ポリマーが完全にクロロホルムに溶解したら，再び多量のメタノールとアセトンの 1 対 1 の混合溶媒へとポリマー溶液を再沈殿させた。メタノール，アセトン不溶部をろ過により回収し，メタノール，アセトンで十分に洗浄しデジケーター内で真空乾燥した。

2.2.3 モノマー(3c)の重合

重合は窒素雰囲気下で行った。200mL のナス型フラスコに滴下ロート，三方コックを取り付け，その中にモノマー初濃度を 22mM に調製したモノマーのテトラヒドロフラン溶液入れた。そして分子量調節剤として *t*-BuBzBr を 22mM 添加した。次に 50mL のナス型フラスコに三方コックを取り付け，その中に塩基である *t*-BuOK を入れた後，テトラヒドロフランに溶解させ，塩基初濃度 132mM のテトラヒドロフラン溶液を調製した。そしてモノマー溶液をアセトンアイスバスで -35°C に冷却した。十分に冷却されたら塩基溶液を滴下ロートを用いて 30 分間かけてゆっくりとモノマー溶液へ滴下させ，攪拌することで重合を開始させた。重合は -35°C で 2 時間攪拌し徐々に反応溶液の色が黄緑色の強い蛍光を呈してきて，溶液の粘度が出てきたら，反応後の溶液を多量のメタノールに再沈殿することで重合を停止させた。メタノール不溶部をメタノール，アセトンで十分に洗浄し，ろ過により回収してクロロホルムに溶解させた。生成ポリマーが完全にクロロホルムに溶解したら，再び多量のメタノールとアセトンの 1 対 1 の混合溶媒へとポリマー溶液を再沈殿させた。メタノール，アセトン不溶部をろ過により回収し，メタノール，アセトンで十分に洗浄しデ

ジケーター内で真空乾燥した。

2.3 自立膜の調製

ポリマーのクロロホルム溶液を調製し，ガラスフィルターでろ過してガラスシャーレに移した。室温で数日間放置し溶媒を自然蒸発させ，完全に溶媒が蒸発したらシャーレからポリマー膜を剥がしてメタノールに 1 日浸し，再度ポリマー膜を乾燥させた。

2.4 測定

生成ポリマーの分子量分布はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて測定した。標準ポリスチレンによって作成した検量線から数平均分子量(M_n)，重量平均分子量(M_w)，多分散度(M_w/M_n)をポリスチレン換算で求めた。GPC は，本体に島津 LC-10AD，3 本のゲルカラム(Shodex K-805 × 1 本，K-804L × 3 本)，屈折率検出器に島津 RID-6A，溶媒にクロロホルムを用いて行った。

核磁気共鳴スペクトル(NMR)は，JEOL，LA-500，FT-NMR 分光計で溶媒に重水素化クロロホルムを用いて室温で測定した。

示差熱重量測定(TG-DTA)は RIGAKU Thermo Plus DCS 8230L を用いて測定した。

膜密度は，ポリマー膜の硝酸ナトリウム水溶液中での浮力を測定して膜の体積を計算し，膜密度を測定した。

気体透過性は，本体に気体透過測定装置(理化精機工業株式会社，K-315-N)を用いて乾燥した窒素，酸素，二酸化炭素の透過速度を常温(25°C)で測定した。

3. 結果と考察

3.1 モノマー(1a),(1b),(3c)の重合

すべてのモノマーの重合結果及び得られたポリマーの分子量を Table 1 に示す。モノマー(1a)は 0°C，-35°C で重合を行ったが，得られたポリマー(2a)はあらゆる溶媒に不溶であった。モノマー(1b)，(3c)

Table 1 Molecular weights of the polymers

	M_w	M_w / M_n
polymer(2a)	insoluble	
polymer(2b)	316,800	26.4
polymer(4c)	256,500	5.7

から得られたポリマー(2b), (4c)は重量平均分子量がそれぞれ 316,800, 256,500 と可溶性の高分子量ポリマーでありクロロホルムを溶媒に用いたキャスト法により丈夫な自立膜を調製することができた。ポリマー(2b)の多分散度が大きいのは再沈殿により生成したオリゴマーを十分に除けなかったためであると考えられる。

得られたポリマー(2b), (4c)の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定し、その結果を Figure 1, Figure 2 に示した。どちらのポリマーもその構造に由来するピークが観測され積分比も一致したことから、目的の構造のポリマーが合成できたことを確認した。

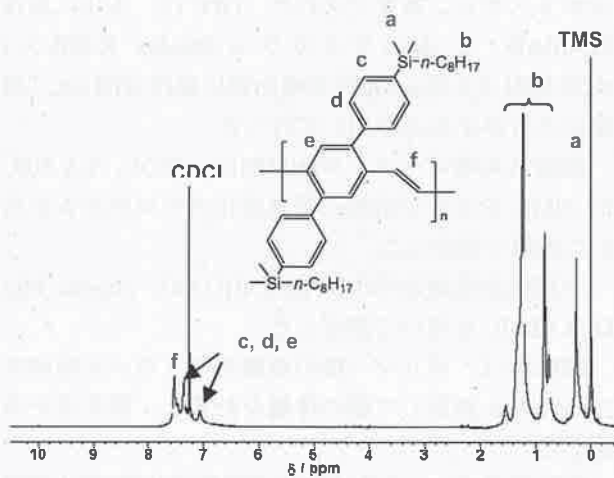


Figure 1 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of polymer(2b)

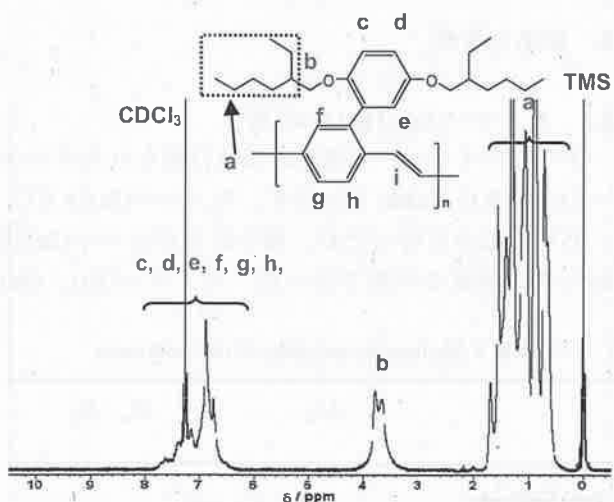


Figure 2 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of polymer(4c)

また、元素分析により自立膜を調製することができたポリマー(2b), (4c)の構造組成を調べ、その結果

を Table 2 に示した。いずれのポリマーも元素分析から臭素の成分が確認でき、完全に脱ハロゲン化水素反応が進行していないことが分かった。しかし、臭素含量から計算すると二重結合が形成されていないユニットはどちらのポリマーも共に 10%以下であることが分かった。

Table 2 Structural composition of polymers^{a)}

R		
DMOSP	90%	10%
R		
BEHP	94%	6%

a) Calculated from bromine content measured by elemental

3.2 ポリマーの溶解性

重合により得られたポリマーの溶解性を Table 3 に示す。トリメチルシリル基を有するポリマー(2a)は一般的な有機溶媒にすべて不溶であった。しかし、ジメチルオクチルシリル基を有するポリマー(2b)はクロロホルムに可溶、テトラヒドロフランに一部可溶であった。そして分岐アルコキシ基を側鎖芳香環に2つ有するポリマー(4c)はシリル基を有するポリマー(2a), (2b)と比較して、飛躍的に有機溶媒への溶解性が向上し、キシレン、トルエン、ジエチルエーテルなど多くの有機溶媒に完全に溶解した。これは分岐アルコキシ基が2つ導入されたためであると考えられる。

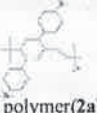
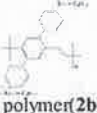
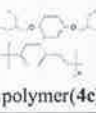
3.3 ポリマーの熱的特性

ポリマー(2b), (4c)の示差熱重量測定(TG-DTA)を行い、ポリマーの熱分解温度を測定した。その結果を Figure 3 に示す。ポリマー(2b), (4c)の5%重量損失温度はそれぞれ 391°C, 346°Cであり高い熱的安定性を示した。

3.4 ポリマー膜の気体透過性及び膜密度

それぞれのポリマー膜の気体透過性及び膜密度を測定し、その結果を Table 4 に示した。ジメチルオクチルシリル基を繰り返し単位に2つ有するポリマー(2b)膜の酸素透過係数(P_{O_2})は 12.0 barrer であり、それほど高い値を示さなかった。またポリマー(2b)

Table 3 Solubility of polymers

polymer	hexane	<i>p</i> -xylene	toluene	CCl ₄	CHCl ₃	THF	Et ₂ O	CH ₂ Cl ₂	acetone
 polymer(2a)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
 polymer(2b)	-	-	-	-	++	+-	-	-	-
 polymer(4c)	-	++	++	++	++	++	++	++	-

++ : soluble , +- : partly soluble , - : insoluble

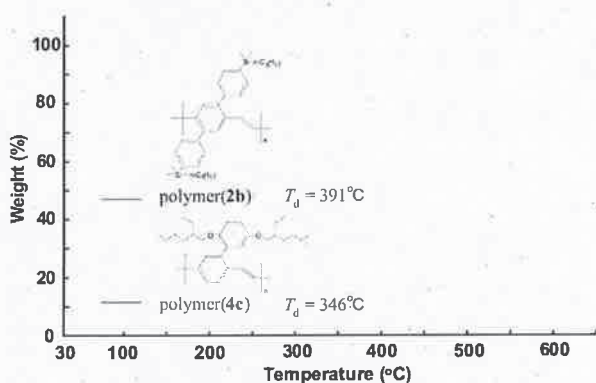
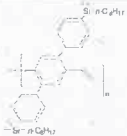
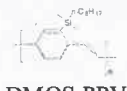
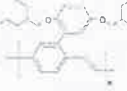


Figure 3 TGA analysis of polymers

膜はジメチルオクチルシリル基を繰り返し単位に 2 つ有しているにも関わらず、以前合成したジメチルオクチルシリル基を 1 つ有する DMOS-PPV と同程度の気体透過性を示した。これは側鎖への芳香環の導入により膜状態でよりスタッキングが起こっているためであると考えられる。このことは DMOS-PPV 膜よりもポリマー(2b)膜のほうが膜密度が高くなっていることから分かる。

ポリマー(4c)膜は、側鎖の芳香環が立体障害により主鎖のベンゼン環に対してねじれていることが予想され、高い気体透過性を示すことが期待される。しかし、ポリマー(4c)膜の酸素透過係数(P_{O_2})は 6.2 barrer とポリマー(2b)や DMOS-PPV よりも低く、膜密度も小さいことから側鎖の影響によって十分な分子間隙が形成されていないことが分かった。

Table 4 Gas permeability of polymers

Polymer	P_{N_2} (barrer)	P_{O_2} (barrer)	P_{CO_2} (barrer)	P_{CO_2}/P_{N_2}	P_{O_2}/P_{N_2}	density (g / cm ³)
 polymer(2b)	6.7	12.0	41.6	6.2	1.8	1.022
 DMOS-PPV	3.9	12.0	60.0	15.4	3.0	0.979
 polymer(4c)	1.9	6.2	27.2	14.3	3.3	1.009

(1 barrer = 1×10^{-10} cm³ (STP) cm / (cm² s cmHg))

4. 結論

3種類の嵩高い置換基を有するポリ(パラフェニレンビニレン)誘導体を脱ハロゲン化水素法による重合によって合成した。ポリマー(2a)はあらゆる溶媒に不溶であったため自立膜を調製することができなかったが、ポリマー(2b), (4c)については可溶性の高分子量ポリマーが得られ、キャスト法により丈夫な自立膜を調製することができた。ポリマー(2b), (4c)の構造及び構造組成は¹H-NMRスペクトルと元素分析により確認することができた。また、ポリマー(2b), (4c)の熱分解温度を測定し、5%重量損失温度がそれぞれ391°C, 346°Cと高い熱的安定性を示した。ポリマー(2b)膜の気体透過性はジメチルオクチルシリル基を繰り返し単位内に1つ有するDMOS-PPVと同程度の値を示した。これは側鎖への芳香環の導入により膜状態でよりスタッキングを起こし膜密度が増加したためであると考えられる。またポリマー(4c)膜の気体透過性は側鎖の芳香環が主鎖に対してねじれることで高い気体透過性を示すと期待されたが、その気体透過性は他より低く、分子間隙を形成できていないことが分かった。

参考文献

- [1] K. Nagai, T. Masuda, T. Nakagawa, B. D. Freeman, and I. Pinnau: *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 721 (2001).
- [2] T. Aoki: *Prog. Polym. Sci.*, **24**, 951 (1990).
- [3] R. L. Burns, W. J. Koros: *Macromolecules*, **36**, 2374 (2003).
- [4] Y. Dai, M. D. Guiver, G. P. Robertson, Y. S. Kang, K. J. Lee, J. Y. Jho: *Macromolecules*, **37**, 1403 (2004).
- [5] K. Nagai: *Koubunshi Ronbunshu*, **61**, 420 (2004).
- [6] T. Masuda, T. Sakaguchi: *Mirai Zairyo*, **5**, 26 (2006).
- [7] T. Masuda, E. Isobe, T. Higashimura, and K. Takada: *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7473, (1983).
- [8] A. C. Grimsdale, K. L. Chan, R. E. Martin, P. G. Jokisz, A. B. Holmes: *Chem. Rev.*, **109**, 897 (2009).
- [9] J. Kim, T. M. Swager: *Nature (London)*, **411**, 1030 (2001).
- [10] T. Sato, D. L. Jiang, T. Aida: *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 10658 (1999).
- [11] Z. K. Chen, and W. Huang, L. H. Wang, and E. T. Kang, B. J. Chen, C. S. Lee, and S. T. Lee: *Macromolecules*, **33**, 9015 (2000).
- [12] T. Ahn, S. W. Ko, J. Lee, and H. K. Shim: *Macromolecules*, **35**, 3495 (2002).
- [13] Y. Jin, S. Song, S. H. Park, J. A. Park, J. Kim, H. Y. Woo, K. Lee, H. Suh: *Polymer*, **49**, 4559 (2008).
- [14] D. M. Johansson, G. Srdanov, G. Yu, M. Theander, O. Inganäs, and M. R. Andersson: *Macromolecules*, **33**, 2525 (2000).
- [15] B. R. Hsieh, Y. Yu, A. C. Vanlaeken, and H. Lee: *Macromolecules*, **30**, 8094 (1997).