

ペンチプチセン単位を主鎖に有する新規ポリ (パラフェニレンエチニレン)膜の合成と気体透過性

真田 耕大* 阪口 壽一* 橋本 保*

Synthesis and Gas Permeability of Novel Poly(*p*-phenyleneethynylene)s Having Pentiptycene Units in the Backbone

Kota SANADA*, Toshikazu SAKAGUCHI*, and Tamotsu HASHIMOTO*

(Received January 18, 2011)

Poly(phenyleneethynylene)s [PPEs] have rigid backbone composed of benzene ring and carbon-carbon triple bond, and they are promising as the material for gas separation membranes. In this study, we synthesized PPEs having pentiptycene units in the backbone and investigated their gas permeation properties. PPEs bearing pentiptycene units were prepared by Pd/Cu-catalyzed polymerization. The free-standing membranes of PPEs with pentiptycene units could be prepared by solvent casting method, and the gas permeability was measured. The gas permeability was found to be low compared to that of PPE without pentiptycene units.

Key Words : Poly(*p*-phenyleneethynylene), Gas Permeability, Gas Separation, Membrane, Pentiptycene, Metal-catalyzed Polymerization

1. 緒言

高分子膜を用いた気体分離は、膜分離装置がシンプルかつ操作や保守が容易なこと、他の分離方法に比べてエネルギー消費が少ないことなどの利点を有し、環境問題や省エネルギーの観点から近年では実用化が求められている技術である。気体分離において、膜材料の気体透過性および透過選択性は気体分離過程の効率を決定するために重要であり、膜分離技術の発展のためには、優れた新素材の開発が必要不可欠である。多種多様なポリマーが気体分離膜材料として検討され、そ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、か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^{[1]-[3]}。主鎖骨格が剛直であることでかさ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。

これらのことより筆者らはポリ(パラフェニレンエチニレン)[PPE]誘導体に着目した。PPE類は光・電子機能材料として研究されてきたが^{[4]-[9]}、気体分離膜材料として応用された例は今までにない。代表的な気体分離膜材料であるポリイミド、置換ポリアセチレン、ポリスルホンなどは剛直な主鎖骨格を有しており、高い気体透過性を示す^{[10]-[13]}。PPE類も主鎖骨格がベンゼン環とアセチレンで構成されており、剛直な主鎖骨格をとっているため、高分子鎖間で間隙を維持しやすいということから高気体透過性を示すと考えられる。筆者らは既にアルキル基やアルコキシ基を有するPPE類膜が比較的高い気体透過性を示すことを報告し^{[14],[15]}、PPE膜が気体分離膜材料と

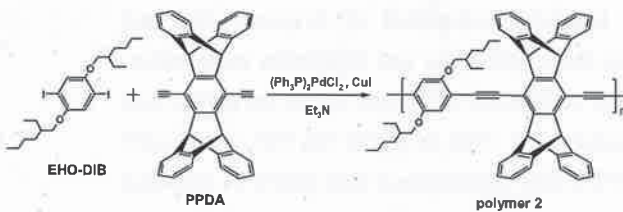
* 工学研究科材料開発工学専攻

* Materials Science and Engineering Course, Graduate School of Engineering

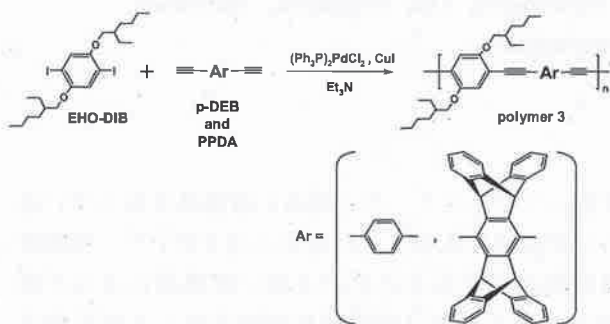
して応用できる可能性を見出した。

また、ポリ(フェニレンエチニレン)の主鎖中に導入されたペンチプチセン単位は、ポリマー主鎖の π スタッキングを妨げ、ポリマー鎖間の相互作用を弱めるという報告がある^[16]、それにより生まれたポリマー鎖間の空洞は、膜中へ小さい有機物を取り入れることができるほど大きい。ポリマー膜内のそのような間隙は、気体分離膜として応用する際に、気体拡散性を高める効果があると期待される。

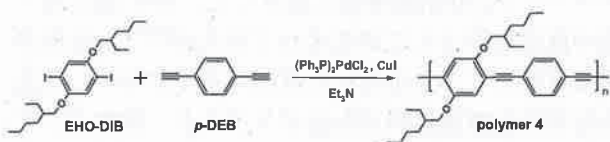
そこで本研究では、新しい高気体透過膜材料の開発を目的として、アルコキシ基とペンチプチセン単位を有する PPE の合成を検討した(Scheme 1-3)。そして、そのポリマー膜の気体透過性および透過選択性を調べ、ポリマー中のペンチプチセン単位の割合が気体透過性に及ぼす影響について考察した。



Scheme 1. Polymerization of EHO-DIB and PPDA



Scheme 2. Polymerization of EHO-DIB, *p*-DEB, and PPDA



Scheme 3. Polymerization of EHO-DIB and *p*-DEB

2. 実験

2.1 試薬

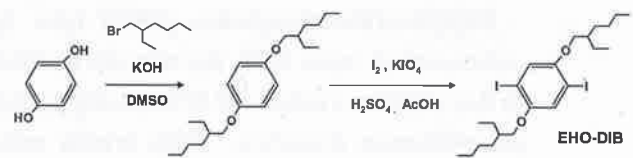
ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウムは、トリフェニルホスフィンと塩化パラジウム

(II)の反応により以下のように合成した。ナスフラスコにトリフェニルホスフィン(15.8g, 0.0564mol)、塩化パラジウム(5.0g, 0.0282mol)、ジメチルホルムアミド(200ml)を入れ、オイルバスで 60°C に加熱し、4 時間かくはん後、常温まで冷やし氷水で冷やして結晶化させ、ろ過し黄色の結晶を乾燥させたものを使用した。

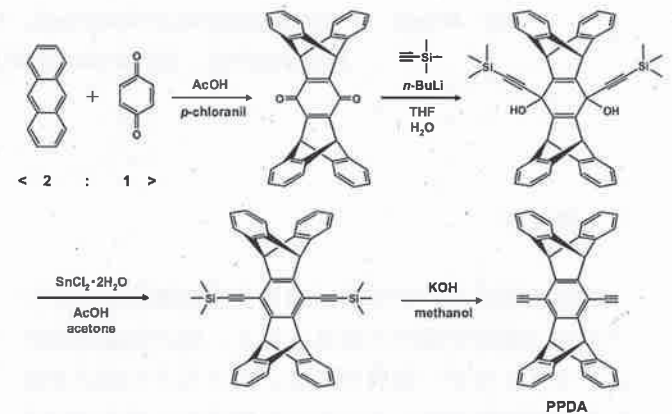
その他のモノマー原料試薬および有機溶媒は市販品をそのまま使用した。

2.2 モノマー合成

1,4-ビス-(2-エチルヘキソキシ)-2,5-ジヨードベンゼン EHO-DIB^[17]およびペンチプチセンジアセチレン PPDA^{[16],[18]}は文献を参考にしてスキームに示すように合成した(Scheme 4, 5)。



Scheme 4. Synthesis of EHO-DIB



Scheme 5. Synthesis of PPDA

2.3 重合

重合は文献を参考にしてパラジウム触媒を用いて行った^[16]。以下に(EHO-DIB : PPDA)=(1:1)の重合例を示す。100 mL のナス型フラスコに還流管、三方コックを取り付け窒素置換し、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)(0.062 g, 0.088 mmol)、ヨウ化銅(I) (0.104 g, 0.546 mmol)を入れた。そこに EHO-DIB(0.70 g, 0.86 mmol)と PPDA(0.413 g, 0.86 mmol)をトルエン(18 mL)に溶解させたものを加えた。さらにトリエチルアミン(12 mL)を加え重合を

開始させた。その後オイルバスで 80°C に加熱し、3 時間かくはんした。重合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で十分に洗浄し、ろ過により回収してテトラヒドロフランに溶解させた。生成ポリマーが完全に溶解したら、再び多量のメタノールを用いて、ポリマー溶液を再沈殿させた。不溶部をろ過により回収し、メタノールで十分に洗浄しデシケーター内で真空乾燥した。

2.4 自立膜の調製

合成したポリマー3(0.20 g)およびポリマー4(0.18 g)をそれぞれクロロホルム(40, 25 mL)に溶解しガラスフィルターでろ過後、ガラスシャーレに流し入れた。その後、室温で数日間放置して溶媒を自然蒸発させた。溶媒が完全に蒸発したらシャーレからポリマー膜をは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。このようにして得られた自立膜を気体透過測定に用いた。

2.5 測定

生成ポリマー(3, 4)の分子量分布測定はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により行った。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)はポリスチレン換算により求めた。GPCは、本体に島津 LC-10AD, プレカラムに(Shodex A-800P), 2本のポリスチレンゲルカラム(Shodex A-80M×2本, KF-802.5×1本), 示差屈折計に島津 RID-6A, 溶媒にテトラヒドロフランを用いて行った。

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。

熱重量分析(TG-DTA)は理学 TG-DTA8078G1 により, 窒素雰囲気下, 昇温速度 10°C/min で行った。熱分解温度(T_d)は重量が5%減少した温度とした。

マイクロメーターで膜厚を10箇所測定し, その平均値を膜厚とした。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, 膜の体積を計算し, 膜密度を測定した。

気体透過率測定は, 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, 室温で測定した。

3. 結果と考察

3.1 重合

EHO-DEB と PPDA の共重合の結果を Table 1 に示

す。重合時間が3時間で96%のポリマーを得ることが出来た。しかし、得られたポリマー2はあらゆる溶媒に不溶であったため、GPCにより分子量を測定することはできなかった。

Table 1. Copolymerization of EHO-DIB [M_1] with PPDA [M_2] ^{a)}

[M_1] ₀ mM	[Et ₃ N] ₀ M	solvent	temp. °C	time h	yield %	M_n	M_w/M_n
40.9	2.87	toluene	70	3.0	96 ^{b)}	- ^{c)}	- ^{c)}

^{a)} Polymerized by (Ph₃P)₂PdCl₂ and CuI ; [M_1]₀ = [M_2]₀, [M_1]₀/[(Ph₃P)₂PdCl₂] = 10, [M_1]₀/[CuI] = 2

^{b)} Methanol insoluble part.

^{c)} Insoluble in CHCl₃ and THF.

そこで, EHO-DEB と *p*-DEB と PPDA の三成分共重合を検討し, その結果を Table 2 に示す。12時間の重合の結果, 可溶性のポリマーを得ることが出来た。得られたポリマー3の数平均分子量は20200と高く, クロロホルムを溶媒に用いたソルベントキャスト法により比較的丈夫な自立膜を調製することができた。ポリマーの収率が22%と低い理由は, 重合時間を延長して重合度が高くなるとポリマーが不溶化してしまうため, 早い段階で重合を終了しオリゴマーが多数生成していたためであると考えられる。

Table 2. Copolymerization of EHO-DIB [M_1] with *p*-DEB [M_2] and PPDA [M_3] ^{a)}

[M_1] ₀ mM	[Et ₃ N] ₀ M	solvent	temp. °C	time h	yield %	M_n	M_w/M_n
48.7	3.08	toluene	90	12	22 ^{b)}	20200	3.97

^{a)} Polymerized by (Ph₃P)₂PdCl₂ and CuI ; [M_1]₀ = 2[M_2]₀ = 2[M_3]₀,

[M_1]₀/[(Ph₃P)₂PdCl₂] = 13.3, [M_1]₀/[CuI] = 3.3

^{b)} Methanol insoluble part.

また, ペンチプチセンを含まない類似のポリマーを得るため, EHO-DEB と *p*-DEB の共重合を行った (Table 3)。得られたポリマー4は有機溶媒に可溶であり, 数平均分子量は10900であった。

Table 3. Copolymerization of EHO-DIB [M_1] with *p*-DEB [M_2] ^{a)}

[M_1] ₀ mM	[Et ₃ N] ₀ M	solvent	temp. °C	time h	yield %	M_n	M_w/M_n
68.2	1.80	CHCl ₃	60	24	18 ^{b)}	10900	2.76

^{a)} Polymerized by (Ph₃P)₂PdCl₂ and CuI ; [M_1]₀ = [M_2]₀, [M_1]₀/[(Ph₃P)₂PdCl₂] = 10, [M_1]₀/[CuI] = 2

^{b)} Methanol insoluble part.

合成した可溶性のポリマーであるポリマー3, 4の¹H-NMRスペクトルをそれぞれ Figure 1, 2 に示す。いずれも, 重合生成物のスペクトルにはモノマー由来のアセチレンプロトンのピークが見られず, その他のピークは2つのコモノマーに対応するピークが観測されたことから, 目的のポリマーが生成してい

ることを確認できた。また、アルコキシ基由来のピークの積分値(図中 b)とペンチプチセン由来のピークの積分値(図中 e)を比較することで、アリール部分の割合は(ベンゼン:ペンチプチセン) = (0.97 : 1.03)であることが分かった。

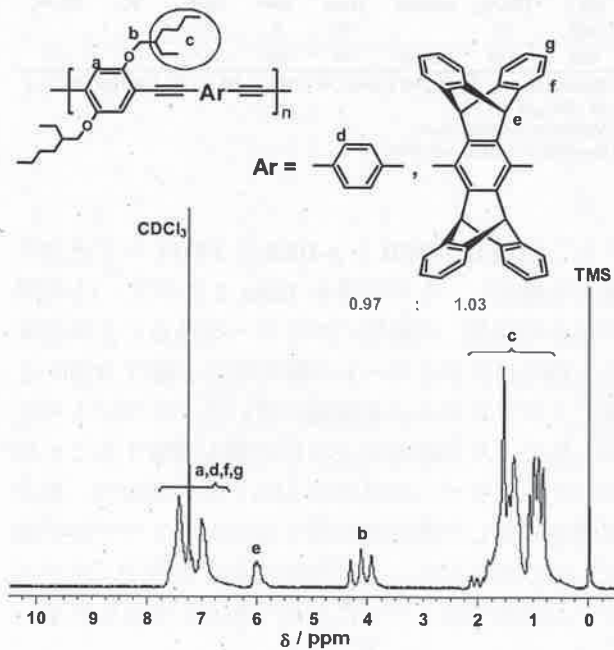


Figure 1 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of polymer 3

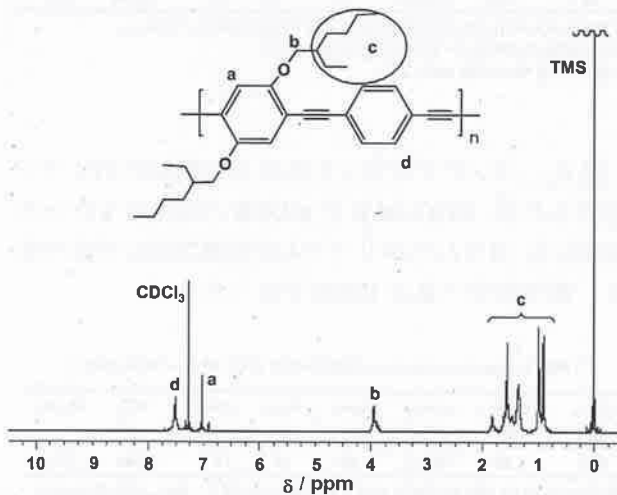


Figure 2 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of polymer 4

3.2 ポリマーの溶解性

すべてのポリマーの溶解度試験の結果を Table 4 に示す。ポリマー2 はあらゆる溶媒に不溶であった。ポリマー3, 4 はクロロホルム, テトラヒドロフランに可溶であり, 一般的な有機溶媒に比較的良好な溶解性を示した。この結果からポリマーのペンチプチセ

ン部分の割合が増加すると, 溶解性が減少する傾向があることが分かる。

Table 4. Solubility of polymers

polymer	hexane	toluene	CHCl_3	THF	CH_2Cl_2	acetone	DMF	DMSO
2	-	-	-	-	-	-	-	-
3	-	+-	+	+	+-	-	-	-
4	-	+	+	+	+	-	-	-

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

3.3 ポリマー3, 4 膜の気体透過性

ポリマー3, 4 膜の気体透過性および膜密度を Table 5 に示す。比較として側鎖に2-エチルヘキソキシ基を有するPPE(EHO-PPE)のデータを示す。表から分かるように, ペンチプチセン部分を有するポリマー3 は最も低い気体透過係数を示した。この原因として, かさ高いペンチプチセン部分がポリマー鎖間の間隙を減少させ, 気体が透過しにくくなった事が考えられる。このことは, ポリマー膜の膜密度の値からも分かる。また, 2-エチルヘキソキシ基の割合が高い EHO-DEB の膜密度が低く, 気体透過性が高いことから, アルコキシ基がPPEを疎な膜にする効果が高いことがわかった。

Table 5. Gas permeability, selectivity, and density of polymers 3, 4

	$P_{\text{N}_2}^{\text{a}}$	$P_{\text{O}_2}^{\text{a}}$	$P_{\text{CO}_2}^{\text{a}}$	$P_{\text{O}_2}/P_{\text{N}_2}$	$P_{\text{CO}_2}/P_{\text{N}_2}$	density(g/cm 3)
3	1.02	4.24	18.5	4.16	18.2	1.10
4	2.19	6.65	29.8	3.04	13.6	1.07
EHO-PPE	4.12	12.7	56.0	3.08	13.6	0.99

^a) In the unit of barrer (1 barrer = $10^{-10}\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/(\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{cmHg})$).

4. 結論

主鎖中にペンチプチセン単位を有するポリ(パラフェニレンエチニレン)誘導体を合成することができた。ペンチプチセン含量の多いコポリマーはあらゆる溶媒に不溶であったが, 三成分の共重合によって比較的分子量の高いポリマーが得られ, クロロホルムを溶媒として用いたソルベントキャスト法により比較的丈夫な自立膜を調製することができた。ポリマー3, 4 膜および側鎖に2-エチルヘキソキシ基を有するPPEのデータを比較すると, ペンチプチセンを有するポリマー膜の気体透過係数が最も低いことが分かり, 主鎖中のペンチプチセン部分がポリマー鎖間の間隙を減少させていると考えられた。

参考文献

- [1] K. Nagai: *Koubunshi Ronbunshu*, **61**, 420 (2004).
- [2] T. Masuda and T. Sakaguchi: *Mirai Zairyo*, **5**, 26 (2006).
- [3] K. Nagai, T. Masuda, T. Nakagawa, BD. Freeman, and I. Pinnau: *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 721 (2001).
- [4] J. Kim and TM. Swager: *Nature*, **411**, 1030 (2001).
- [5] T. Sato, DL. Jiang, and T. Aida: *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 10658 (1999).
- [6] L. Arnt and GN. Tew: *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 7664 (2002).
- [7] V. Francke, T. Mangel, and K. Mullen: *Macromolecules*, **31**, 2447 (1998).
- [8] G. Brizius, NG. Pschirer, W. steffen, K. Stitzer, HC. Zur Loye, and UHF. Bunz: *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12435 (2000).
- [9] L. Kloppenburg, D. Jones, and UHF. Bunz: *Macromolecules*, **32**, 4194 (1999).
- [10] T. Masuda, E. Isobe, T. Higashimura, and K. Takada: *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7473 (1983).
- [11] T. Aoki: *Prog. Polym. Sci.*, **24**, 951 (1990).
- [12] R. L. Burns and W. J. Koros: *Macromolecules*, **36**, 2374 (2003).
- [13] Y. Dai, M. D. Guiver, G. P. Robertson, Y. S. Kang, K. J. Lee, and J. Y. Jho: *Macromolecules*, **37**, 1403 (2004).
- [14] T. Sakaguchi, D. Nojiri, and T. Hashimoto: *Polym. Bull.*, **60**, 271 (2008).
- [15] T. Sakaguchi, K. Sanada, C. Nakasuji, and T. Hashimoto: *Polym. Bull.*, in press.
- [16] J. Yang and T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 11864 (1998).
- [17] T. Sakaguchi, K. Sanada, C. Nakasuji, and T. Hashimoto: *Polym. Bull.*, in press.
- [18] J. Cao, H. Lu, and C. Chen, *Tetrahedron.*, **65**, 8104 (2009).

1. The first part of the document is a letter from the author to the editor, dated 1st January 1950. The letter discusses the author's intention to publish a paper on the subject of the history of the British Empire, and asks the editor to consider it for publication. The author mentions that the paper is based on a large amount of research, and that it is intended to provide a comprehensive overview of the subject.

2. The second part of the document is the text of the letter, which is written in a formal and polite style. The author expresses his appreciation for the editor's work, and asks for the editor's advice on how to proceed with the paper. The author also mentions that he is willing to make any necessary changes to the paper, and that he is confident that it will be of interest to the readers of the journal.

3. The third part of the document is a list of references, which includes a number of books and articles on the history of the British Empire. The references are listed in a standard format, and are intended to provide the reader with a further reading list.

4. The fourth part of the document is a list of footnotes, which provide additional information on the references listed in the previous section. The footnotes are written in a similar style to the main text, and are intended to provide the reader with a more detailed understanding of the sources used in the paper.

5. The fifth part of the document is a list of acknowledgments, which thank the author's family and friends for their support and assistance during the writing of the paper. The acknowledgments are written in a personal and grateful tone, and are intended to express the author's appreciation for the help he has received.

6. The sixth part of the document is a list of appendices, which contain additional material that is related to the main text of the paper. The appendices are written in a similar style to the main text, and are intended to provide the reader with a more complete picture of the subject.

7. The seventh part of the document is a list of indexes, which provide a way for the reader to find specific information in the paper. The indexes are written in a clear and concise manner, and are intended to make it easier for the reader to navigate the document.

8. The eighth part of the document is a list of tables, which contain numerical data that is related to the main text of the paper. The tables are written in a clear and concise manner, and are intended to provide the reader with a more detailed understanding of the data.

9. The ninth part of the document is a list of figures, which contain visual information that is related to the main text of the paper. The figures are written in a clear and concise manner, and are intended to provide the reader with a more detailed understanding of the data.

10. The tenth part of the document is a list of references, which includes a number of books and articles on the history of the British Empire. The references are listed in a standard format, and are intended to provide the reader with a further reading list.