

ペルフルオロアルキレン構造を有する熱可塑性エラストマーの開発

兵庫県立大学 大学院理学研究科 吾郷 友宏

【背景】熱可塑性エラストマー (thermoplastic elastomer, TPE) は、熱可塑性プラスチックの持つ加工性の良さとエラストマー特性を併せ持ち、成型時に加硫を必要としない等、古典的なゴムには無い魅力的な性質を数多く備えている。TPE の中でも多数の C-F 結合を有するフルオロエラストマーは、有機フッ素化合物の特徴である耐熱性、耐薬品性、撥水撥油性、非粘着性といった性質から、日用品から工業用途に至る幅広い分野で利用されている。実用化されているフルオロエラストマーのほとんどは、フッ化ビニリデン、ペルフルオロプロペンやテトラフルオロエチレンなどのペルフルオロアルケンとの共重合で得られており、高分子鎖中に膨大な数の C-F 結合を持つ。

一方、ペルフルオロ化合物に対する環境規制が世界的に進んでいることに加え、フッ素資源である螢石の偏在に起因してフッ素化合物の供給不安定性が懸念されていることから、現在利用されているペルフルオロ化合物を、よりフッ素含有率が少なく、かつリサイクル性の高いフッ素化合物で代替することが進められている。フルオロエラストマーに関しても、現行の高度フッ素化されたエラストマーに代わり、必要最小限のフッ素で機能を生み出すことの出来る新しいフルオロエラストマーの開発が持続可能かつ環境調和的な社会実現の観点から重要と考えられる。

【目的】本研究では、フルオロエラストマーの耐熱性や撥水・撥油性等の物性を維持しつつ、フッ素含有率を低減化した新規エラストマー材料の開発を行う。具体的には、図 1 に示すようにペルフルオロアルキレン構造を主鎖に導入し、芳香族ユニットを介してポリエーテルまたはアルカンユニットと複合した共重合体を目的分子とする。ペルフルオロアルキレン構造はポリテトラフルオロエチレンと同様に剛直な直線構造を持ち、さらにフルオラス性に起因して固体中で自己集合する。一方、ポリエーテルやアルカン部位は柔軟であり、加えてポリフルオロ化合物とは相溶性が低いため、目的分子においては、ペルフルオロアルキレン部位がエラストマーのハードセグメント (HS)、ポリエーテル・アルカン部位がソフトセグメント (SS) としてはたらくと考えられる。

ペルフルオロアルキレン部位とポリエーテル・アルカン部位の連結は、代表研究者が報告した溝呂木-Heck 反応によるペルフルオロアルキルアルケンと芳香環のカップリングにより行う。HS および SS 部位の構造や、両者をつなぐ芳香環の種類を変更した高

分子を系統的に合成し、耐熱性、撥水・撥油性を調査することで、フルオロエラストマーに求められる物性発現に必要なフッ素導入量を明らかにする。また、合成したフルオロエラストマーを解重合することで、ペルフルオロアルキレンユニットの回収再利用についても検討を行う。

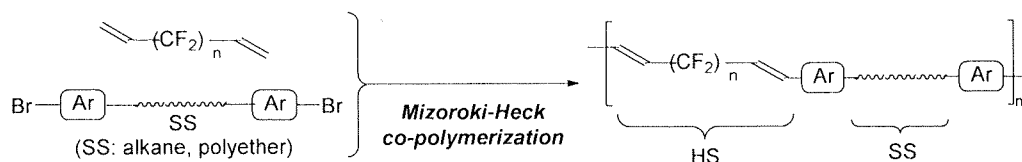


図1 目的とするフルオロエラストマー

【研究結果】市販のジビニルオクタフルオロブタン ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CF}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}_2$) を HS モノマーとし、図2に示したアルカンまたはポリエーテルリンカーを有する SS モノマーとの溝呂木—Heck 反応を行った。重合触媒としては、以前にビニルペルフルオロアルカンとハロベンゼンのカップリングに良好な成績を示した Herrman 触媒または Jeffrey 条件を用い、Pd 触媒は 5 mol%、酢酸ナトリウム (300 mol%) を塩基、*N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) を溶媒とし、125 °Cで1日間反応させた。

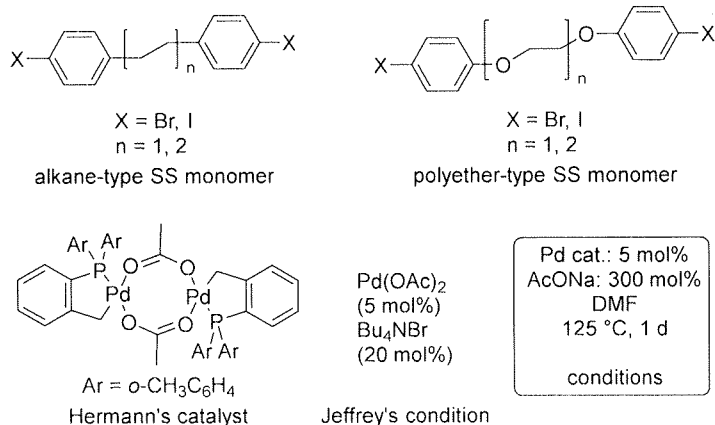


図2 検討したモノマーと触媒

上記のとおりアルカンまたはポリエーテルリンカーの長さや反応点であるハロゲン置換基の種類 (Br または I) を変更して検討を行ったが、いずれの場合も目的のポリマーは得られず、ジビニルオクタフルオロブタンに対し 1 つまたは 2 つの Ar 基がカップリングしたオリゴマーで反応が停止した。この原因については明らかではないが、用いた SS モノマーが芳香環に対し電子供与基として振る舞うアルキルまたはオリゴエーテル構造であるため、ハロゲン基の求電子性が低下しクロスカップリング反応の活性が落

ちたと考えている。なお、DMF 中で還流条件、あるいはより高沸点の *N,N*-ジメチルアセトアミド (DMA) を用いて 165 °C まで温度をあげて反応を行ってみたが、やはり目的のポリマーを得るには至らなかった。