

逐次重合による硫黄含有ポリケトン合成とその分解性

阪大院理¹・ICS-OTRI² ○橋本駿¹・小林裕一郎^{1,2}・山口浩靖^{1,2}

<緒言>

硫黄含有ポリマーは毎年 700 万トン廃棄されている硫黄を安価な原料として用いて作製でき、持続可能な開発目標(SDGs)の観点から注目されている。さらに、高い静電容量や高屈折率、再加工性などの特異な性質を示すため、電池の正極材料やレンズ、リサイクル可能な材料への応用が期待されている。硫黄単体を原料とした硫黄含有ポリマーの合成法はラジカルを発生させて行う連鎖重合が一般的で数多く報告されているが(図 1)、反応を高温で行う必要があり、かつ硫化水素が副生成

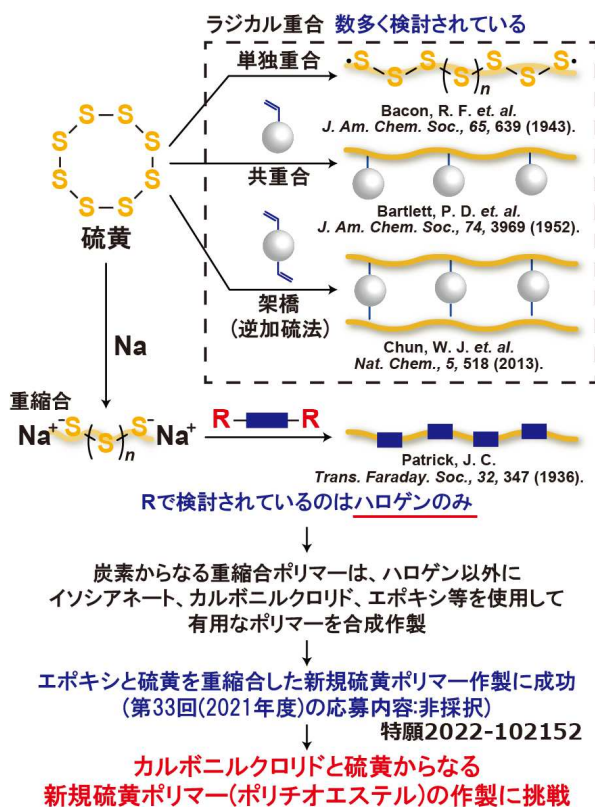
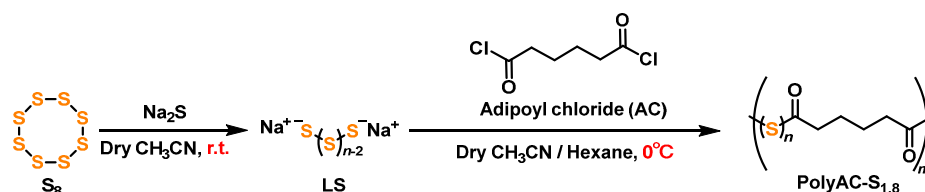


図 1. 本研究の目標

物として大量に生じるという欠点がある。一方、逐次重合の報告例は少ないが、室温で合成可能であり、硫化水素がほとんど発生しないことから安全で低環境負荷な合成が可能である。本研究では、新規硫黄含有ポリマーの室温合成を目的に、単体硫黄から合成した直鎖硫黄とジカルボン酸ジクロリドモノマーを用いて逐次重合にて、硫黄含有ポリケトン合成し、その分解性を評価した(図 2)。

<実験>



Scheme 1. Synthesis of PolyAC-S_{1.8}.

硫黄(S₈)と硫化ナトリウム(Na₂S)を窒素雰囲気下、脱水アセトニトリル中で2時間、室温で攪拌し、LS 溶液を得た。アジポイルクロリド(AC)を溶解させたヘキサン溶液とLS 溶液を0℃で30分攪拌し、逐次重合を行った。析出した生成物を二硫化炭素と水で洗浄した後に50℃で減圧乾燥し、白色粉末のPolyAC-S_{1.8}を得た (Scheme 1)。

<結果・考察>

GPC 測定の結果、 $M_n = 4.5 \times 10^3$, $M_w = 12.8 \times 10^3$ ($M_w/M_n = 2.8$)であり、高分子量体の生成が観測された。¹H NMR 測定を行ったところ、モノマーのークの消失、ピークのシフトとブロード化が見られ、ポリマーを合成できた。PolyAC-S_{1.8}は主鎖に複数硫黄を持ち、硫黄に隣接する炭素に結合しているプロトンが硫黄数によって異なる化学シフト値を示した(図2)。ラマンスペクトル測定の結果、PolyAC-S_{1.8}はS-S結合由来のピークとC-S結合由来のピークが観測された。元素分析の結果、ポリマー中への導入硫黄原子数は1.8であり、主鎖に複数硫黄を導入できたことがわかった。

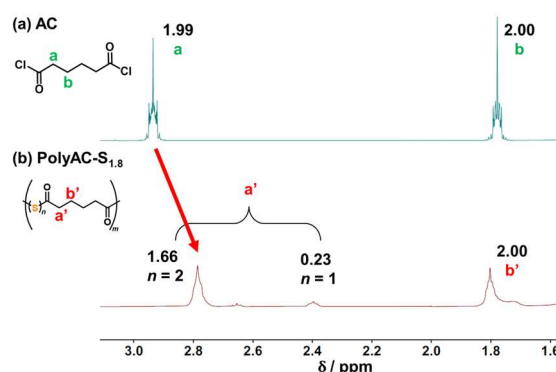


図 2. AC (a)と polyAC-S_{1.8} (b)の ¹H NMR スペクトル(500 MHz, CDCl₃, 25 °C)。

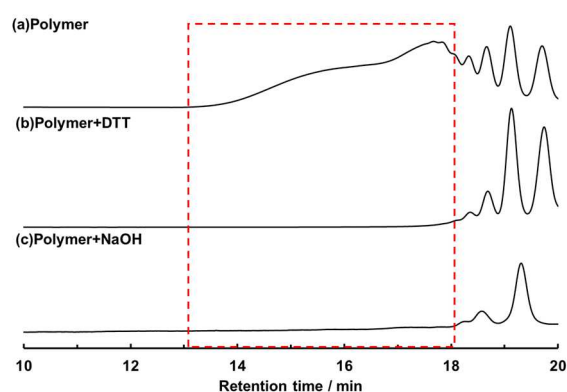


図 3. PolyAC-S_{1.8} (a)、DTT 添加系 (b)、NaOH 添加系 (c)の GPC チャート (CHCl₃, 40 °C)。

PolyAC-S_{1.8} にジスルフィド結合を切断可能な ジチオスレイトール(DTT)を加え室温で攪拌したところ、高分子量体のピークが消失した(Fig. 2b)。チオエステル結合を切断可能な水酸化ナトリウム(NaOH)を加えた場合においても、同様に高分子量体のピークが消失した(Fig. 2c)。これらの結果から、PolyAC-S_{1.8}は DTT や NaOH により分解することがわかった。