

1. はじめに

フェノール誘導体を原料として様々なエンブラ・スーパーエンブラが作られています(表1)。これらのうち、主鎖にジフェニルスルホニル基を含むポリアリールエーテルスルホン (PSU、PESU、PPSU) は、耐熱性、耐熱水性、耐酸化性、透明性、2次加工性等に優れた非晶性のスーパーエンブラとして、医療、電気-電子、自動車、食品用途で利用されています。

世界の年間需要はポリアリールエーテルスルホン全体で3万トン程度とみられますが、用途が拡大傾向にあり、BASFなどの重合メーカーでは生産設備の増設が進められています。

表1 フェノール誘導体を原料とする重縮合系ポリマー

ポリマーの名称	略称	代表的なモノマー		重合方法	
		フェノール誘導体	モノマー②	重合形式	重合様式
ポリフェニレンエーテル	PPE	2,5-ジメチルフェノール	-	酸化重合	
ポリアリレート	PAR	ビスフェノールA	テレフタル酸クロリド	脱塩	界面
ポリカーボネート	PC	ビスフェノールA	炭酸ジフェニル	脱フェノール	溶融
ポリスルホン	PSU	ビスフェノールA	4,4'-ジクロロジフェニルスルホン	脱塩	溶液
ポリエーテルスルホン	PESU	ビスフェノールS	同上	脱塩	溶液
ポリアリールスルホン	PPSU	ビフェニルジオール	同上	脱塩	溶液
ポリエーテルケトン	PEK	4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン	4,4'-ジフルオロベンゾフェノン	脱塩	溶液
ポリエーテルエーテルケトン	PEEK	ハイドロキノン	同上	脱塩	溶液
液晶ポリマー	LCP	ビフェニルジオール	テレフタル酸 P-ヒドロキシ安息香酸	脱酢酸	溶融

ポリアリールエーテルスルホンは、芳香族ジハロゲン化合物(4,4'-ジクロロジフェニルスルホン DCDPS等)と芳香族ジヒドロキシ化合物(各種ビスフェノール類)を重縮合させて得られますが、ビスフェノール類の違いによりPSU、PESU、PPSUなど各種のポリスルホン系樹脂となります。表2に耐熱性、吸水率、誘電特性など、各種特性を比較して纏めました。耐熱性の点ではPESUが最も優れていますが、PSUに比べて吸水率や誘電率はやや高くなります。他の非晶性ポリマーと同様、多くの有機溶剤に溶解します。

表2 ポリアリールエーテルスルホンの性能比較^{注)}

	単位	PSU	PESU	PPSU
ガラス転移温度 Tg	℃	190	225	220
MVR (360℃,10kgf)	cm ³ /10min	30~90	40~150	20
成形温度	℃	330~390	340~390	350~390
吸水率(23℃, 水中平衡)	%	0.8	2.2	1.2
難燃性(3.2t UL)	クラス	V-2	V-0	V-0
引張弾性率	MPa	2550	2650	2270
HDT	℃	176~177	203~207	198
誘電率(1MHz)		3.1	3.8	3.7
誘電正接		0.006~0.007	0.014	0.009
屈折率		1.63	1.65	-
光線透過率	%	89	88	-

注) BASF社製「ウルトラゾーン」カタログデータを引用

PSU 及び PESU の特性と用途について以下に纏めました。

●ポリスルホン (PSU) 注)

PSU は 1965 年に UCC が開発した琥珀色透明の非晶性スーパーエンブラです。構造単位は 3 種類の異なる官能基 (イソプロピリデン基, エーテル基, スルホニル基) を介して結合したフェニレン基から構成され、耐酸化性を示すジフェニルスルホニル基を主鎖に含むことが最大の特徴です。高温域にわたる優れた高剛性、耐クリープ性、耐熱水性、透明性などの特長があり、耐酸化性と熱安定性を有することから長期間に亘る高温域での使用にも耐え、特に過熱水蒸気や耐沸水性に優れています。一方、耐紫外線性は劣ります。こうした特長を生かして、各種医療用トレイ、外科医用・歯科用医療器具、人工臓器、各種配管器具及び人工腎臓の中空糸など医療関連が多く、これら医療がほぼ半分を占めています。このほか、食品容器や調理器部品などの用途、電気的特性、耐熱性などを活かしコネクタ、プリント基板などの電子機器部品にも使用されています。2 次加工 (切削、塗装や各種接合、超音波接合、ホットプレート溶接、溶媒接合、スピンドル溶接、接着剤等) も可能です。射出成形の条件としては、十分な事前乾燥が必要 (0.05%以下)、乾燥条件としては 160~180℃で 5~24 時間、金型温度は 120~180℃、シリンダ温度は 300~380℃が目安です。

注) エンブラ技術連合会 HP

●ポリエーテルスルホン (PESU) 注)

PES は、1972 年にイギリスの ICI 社によって開発されたやや黄褐色を帯びた透明の非晶性スーパーエンブラです。構造単位がエーテル基とスルホニル基を介したフェニレン基で構成され、PSU と比較してジフェニルスルホニル基の比率が高くなっていることから耐酸化性や耐熱性はさらに向上しています。耐熱性はガラス転移温度が 225℃と熱可塑性透明樹脂の中で最高レベルの耐熱性を持ち、エステル基などの加水分解性の結合を持たないため耐熱水性は特に優れています。このほか、強靱な機械特性などの特長を活かし、自動車、電気・電子、医療-食品といった幅広い分野で利用されています。

代表的な用途の一つとして PSU とともに中空状多孔質分離膜 (中空糸膜) が挙げられます。その他、電気・電子では耐熱性、電気特性などを生かしてコネクタ、コイルボビン、ブッシング、コンデンサフィルムなど、耐熱水性の特徴から医療関連では耐スチーム滅菌性などの特長を生かして各種医療関係用具・器具など (高温スチーム雰囲気中でも使用可能)、食品分野では電子レンジ用食器・部品、コーヒーメーカーなど、寸法安定性、耐クリープ性などの特長を生かして熱水用バルブ、配管継ぎ手部品、防蝕電極の絶縁材、温度センサーのセル、温水ポンプ部品などの用途があります。

PESU は一般的な射出成形機が適用できますが、PSU に比べて吸水性が高くなるため成形時の事前乾燥は十分に行う必要があります (乾燥条件: 180℃で 5 時間以上)。金型温度は PSU と同じ 120~180℃、樹脂温度は 330~380℃が目安となります。

注) エンブラ技術連合会 HP

表 3 ポリスルホン系樹脂のグレードとメーカー

樹脂分類	グレード (メーカー)	
ポリスルホン (PSU)	ウルトラゾーン S (BASF) ユーデル PSU (Solvay)	医療分野、メンブレン、食品、自動車、電気 電子、精密、熱水継手
ポリエーテルスルホン (PESU)	ウルトラゾーン E (BASF) ベラデル PESU (Solvay) スミカエクセル PES (住友化学) 三井 PES (三井化学ファイン) ¹⁾	自動車、電気・電子、医療、食品
ポリアリールスルホン (PPSU)	ウルトラゾーン P (BASF) レーデル PPSU (Solvay)	

1) BASF との販売提携のみ

現在の主な重合メーカーは海外も含めて 3 社ですが、需要は年々伸びており、ポリスルホン系樹脂全体の世界の年間需要は 30,000 トン程度とみられます。

2. ポリアリールエーテルスルホンの合成

ポリアリールエーテルスルホンの合成方法としては、いわゆる水酸化物法 (NaOH 等を使用) 又は炭酸塩法 (炭酸カリウム等を使用) があり、高分子量体が安定して得られるなどの優位性から主として炭酸塩法で作られています。

原料としては、前述の通り芳香族ジハロゲン化合物（4,4'-ジクロロジフェニルスルホン DCDPS など）と芳香族ジヒドロキシ化合物（各種ビスフェノール類）を用い、非プロトン性極性溶媒中、炭酸カリウムの存在下で脱塩重縮合させます。

通常は、芳香族ジヒドロキシ化合物に対して芳香族ジハロゲン化合物（DCDPS）を若干過剰（1~2mol%程度）に仕込み、触媒となる炭酸カリウム K_2CO_3 も同様に芳香族ジヒドロキシ化合物に対して 2~5mol%程度、過剰に加えます。

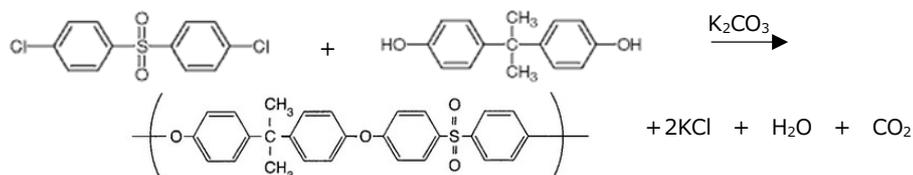
反応は図 1 に示したように、芳香族ジヒドロキシ化合物をカリウム塩（フェノレートジアニオン）とし、DCDPS と脱塩（KCl）重縮合反応を行います。DCDPS の 1mol に対して 2mol の塩（KCl）、1mol の CO_2 と H_2O が副生します。副生する H_2O は重合を阻害することがあるので、一般的にはトルエン等の共沸溶媒で系外に留去させながら重合を進めます。

また、重合溶媒はポリマーを溶解できる非プロトン性の極性溶媒が用いられます。

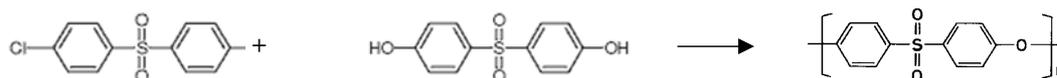
表 4 ポリアリールエーテルスルホンの合成に使用される原材料（例）

	材料名	分子量 (g/mol)	融点 (°C)	沸点 (°C)
原料	4,4'-ジクロロジフェニルスルホン (DCDPS)	287.15	148-151	-
	2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン (ビスフェノール A)	228.29	158	220
	4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン (ビスフェノール S/DHGPS)	250.27	247	-
	4,4'-ジヒドロキシビフェニル (ビフェニジオール)	186.21	281	-
溶媒	N-メチル-2-ピロリドン (NMP)	99.13	-24	202
	N,N-ジメチルアセトアミド (DMAC)	87.12	-	165
	ジフェニルスルホン (DPS)	218.27	125-130	-
	ジメチルスルホキシド (DMSO)	78.13	-	189
	1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン (DMI) (比重 1.057~1.059)	114.15	8	108/17mmHg
触媒	炭酸カリウム K_2CO_3	138.21	891	-
	水酸化カリウム KOH	56.11	360	-
	18-クラウン-6-エーテル	264.32	39.0~43.0	190/0.7mmHg
共沸溶媒	トルエン			

ポリスルホン (PSU)



ポリエーテルスルホン (PESU)



ポリアリールスルホン (PPSU)

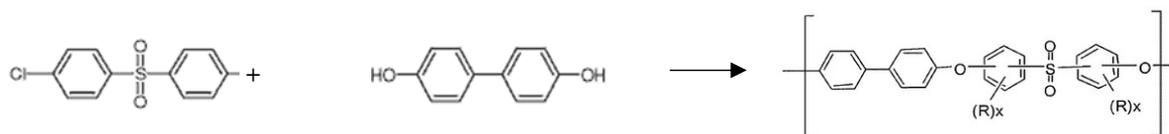


図 1 ポリスルホン系樹脂の合成フロー

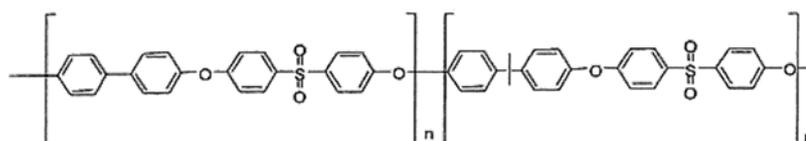


図 2 ポリアリールエーテルスルホン共重合体の構造

●PESU 合成実施例

1) ポリエーテルスルホン PESU の合成例 (特開 2016-516876)

PESU は疎水性ポリマーのため、分離膜などに利用する場合、ポリビニルピロリドン (PVP) などの親水性ポリマーをブレンドして親水性を付与していますが、下記の例はポリエチレングリコールが組み込まれたブロックポリマーの製法に関する特許です。本特許の実施例ではプロセスを短縮するため共沸溶媒のトルエンは使用せず、1段階で 190℃に昇温して反応させています。なお、[下表](#)には参考例として示された従来法 (共沸溶媒使用) による合成手順を示しました。

表 5 特開 2016-516876 比較例 1

	材料名	仕込み量	モル比
組成	4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン (DHDPS)	490.33 g (1.96mol)	1.00
	4,4'-ジクロロジフェニルスル (DCDPS)	574.16 g (2.0 mol)	1.02
	PEG-2050 (Mn=2050)	82g (0.04 mol)	0.02
	炭酸カリウム (無水, 平均粒子径 32.4μm)	290.24g (2.1 mol)	1.07
	トルエン	250 mL	-
	N-メチル-2-ピロリドン (NMP)	1053 mL	-
反応装置	攪拌機、温度計、冷却器、留出物分液器および窒素導入管を備えた 4 L の反応器		
重合方法	DCDPS、DHDPS、PEG2050 及び炭酸カリウムを窒素雰囲気下に NMP 中に懸濁させ、共沸添加剤としてトルエンを添加した。このバッチを 160℃に加熱し、1 時間維持しトルエンと水とからの共沸混合物を留去 (トルエン留去量: 約 100mL)。次いで、175℃に加熱し 1 時間維持し、さらに 190℃に高めた (さらなるトルエン留去)。190℃で 6 時間経過した後、冷 NMP(1947mL)で希釈し、窒素を導入し(20L/h)、このバッチを冷却する。生じた塩化カリウムをろ別する。		

2) ヒドロキシフェニル末端基を有する PESU の合成

ポリマーアロイ用として、ヒドロキシフェニル末端基を有する PESU の合成を目的とした事例です。通常と異なり、DCDPS に対する DHDPS の仕込みモル比を若干高めにしました。

表 5 ヒドロキシフェニル末端基を有する PESU の合成

	材料名	仕込み質量部	モル比
組成	4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン (DHDPS)	51.06	1.02
	4,4'-ジクロロジフェニルスル (DCDPS)	57.44	1.00
	炭酸カリウム	22.90	1.25
	トルエン	15	
	1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン (DMI)	300	
反応装置	攪拌機、温度計、冷却器、留出物分液器および窒素導入管を備えた 1 L の四つ口フラスコ		
重合方法 ¹⁾	DHDPS、DCDPS、炭酸カリウム及び溶媒 (DMI, トルエン) を仕込み、窒素を導入しながら 150℃のオイルバスに浸漬し、トルエンを還流させながら 6 時間反応、さらに 170℃に昇温し反応を続けた。重合物は希塩酸に再沈殿させた後、N-メチル-2-ピロリジノンに溶解させメタノール中に再沈殿させて精製した。		

3) PESU の合成 (特開 2010-222506)

ポリマーアロイ用のヒドロキシフェニル末端基を有する PESU の製造に関する特許で、高分子量 PESU を合成し、次いで二価フェノール(DHDPS)と触媒を反応させて低分子量化と同時に末端ヒドロキシル基体とする内容です。

下記は高分子量 PESU の合成例ですが、触媒の KOH は水溶液で添加し、水分は DCDPS を加える前に 130℃でトルエンと共沸留去させています。

表 5 PESU の合成 (特開 2010-222506 参考例 1/KOH 水溶液,トルエン共沸)

	材料名	仕込み質量部	モル比
組成	4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン (DHDPS)	50.56 (0.202mol)	1.0
	4,4'-ジクロロジフェニルスル (DCDPS)	57.43 (0.200 mol)	1.01
	40%水酸化カリウム水溶液 (KOHaq)	56.0 (0.399 mol)	1.98
	トルエン	86.6 + 40	
	1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン (DMI)	250.8	
反応装置	攪拌機、温度計、冷却器、留出物分液器および窒素導入管を備えた 1 L の四口フラスコ		
重合方法 ¹⁾	DHDPS、DMI、トルエン、KOHaq を仕込み、窒素置換後 130℃に昇温。トルエン還流下で系内の水分をトルエンとの共沸で除去(130℃×4 時間)。その後、DCDPS をトルエン 40g とともに添加し、150℃に昇温。トルエンを留出させながら 4 時間反応。室温に冷却しメタノール 1kg で再沈、ポリマー粉を回収。水 1kg、スラリー溶液が pH3~4 になるまで 1N の塩酸を加えた。ろ過後、水 1kg で 2 回洗浄、更にメタノール 1kg で洗浄し、150℃で 12 時間真空乾燥。収量 88.3g (収率 95.0%)、Tg=234℃、10%重量減量温度=510℃、還元粘度=0.58 であった。400MHz ¹ H-NMR により測定したクロロフェニル末端基/ヒドロキシフェニル末端基 = 50/50(mol%)		

1) 【参考文献】特開平 5-86186

4) PESU の合成 (特開 2013-47331)

重合の際、時間の経過に伴う解重合の進行やゲル化物の生成を抑制するため、重合溶液が一定の粘度に達した段階で速やかに重合槽からの抜き取りを開始し、その際、溶媒で希釈し、攪拌停止、抜き出し時間などを一定の条件で行うという特許の実施例を以下に示します。

表 PESU 合成 (特開 2013-47331 実施例 1)

	材料名	仕込み質量部	モル比
組成	4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン (ビスフェノール S/DHDPS)	100 質量部 (0.3996 mol)	1.0
	4,4'-ジクロロジフェニルスルホン (DCDPS)	117 質量部 (0.4075 mol)	1.019
	無水炭酸カリウム	57.7 質量部 (0.4175 mol)	1.045
	ジフェニルスルホン (DPS)	116.2(70%)+49.8(30%) (計 166 質量部)	
重合方法	上記の原料を重合槽に仕込み、熱媒ジャケットを 290℃に設定し、攪拌動力数 3.2~5.6 で攪拌しながら重縮合反応させた。GPC-RV が 0.670 となった時点で、145℃に予備加熱した DPS の 49.8 質量部(溶剤使用量の 30 質量%)を重合槽に添加し、さらに熱媒ジャケットの設定温度を 250℃とし、攪拌動力数 3.2~5.6 で 1 時間攪拌しながらポリエーテルスルホンの重合槽からの抜き出しを行った。その後、攪拌を停止させた状態でポリエーテルスルホンの重合槽からの抜き出しを行った。なお抜き出し開始から終了までの総時間は 5.0 時間。		

以上