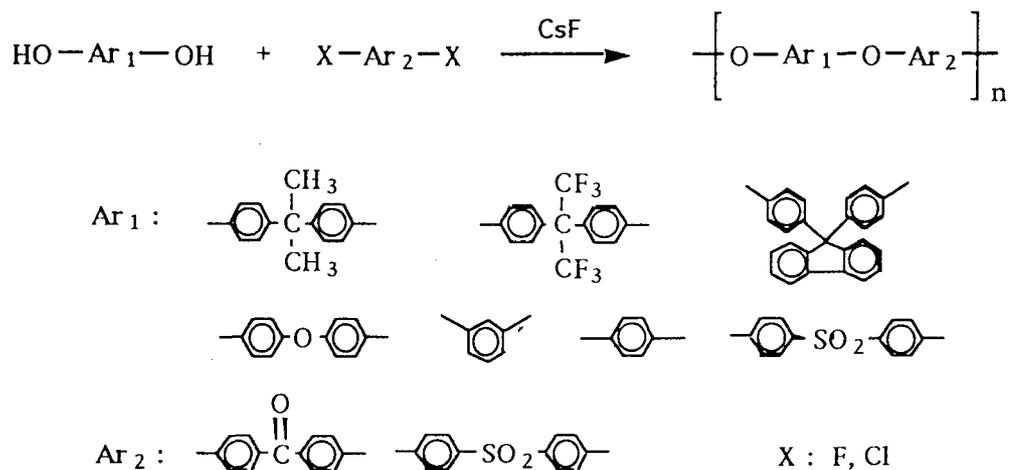


フッ化セシウムを用いる芳香族ジハロゲン化物とビスフェノールからの芳香族ポリエーテルの簡便な合成法

東工大 今井 淑夫・○石川 広宣・柿本 雅明

1. 目的

芳香族ポリエーテルを合成する際に、炭酸カリウムを酸受容剤として用いる方法はすでに確立されており、工業的にも採用されている。この方法では、縮合の際に副生する水を除去する必要があり、また反応温度は200～300℃と比較的高温であった。一方、KFを酸受容剤として用いる水の副生しない系での芳香族ポリエーテルの合成が報告されている。しかし、その重合反応の温度や時間などの条件が厳しいものであった。その一因としてKFの溶解性が悪いことが挙げられる。我々は、酸受容剤として溶解性の比較的高いCsFを用いることにより、水の副生しない系で、温和な条件下で芳香族ポリエーテルが合成できることを見出したので、ここに報告する。



Scheme Polycondensation of Aromatic Polyethers from Aromatic Dihalides and Bisphenols

2. 実験

窒素気流下、芳香族ジハライドとビスフェノールの両モノマーとCsFをNMPに溶解させ攪拌しながら加熱する事により重合を行った。それを水に投入し、得られたポリマーを熱水で、ついで熱メタノールで洗浄した後、減圧加熱乾燥した。

3、結果と考察

まずCsF量の重合に対する影響を調べた。4,4'-ジフルオロベンゾフェノンとビスフェノールAの反応において、160℃3時間でCsF2当量以上、200℃なら1当量以上で高重合度のポリマーができ、また活性の低い4,4'-ジクロロジフェニルスルホンとビスフェノールAからも200℃5時間の反応においてCsF3当量以上用いることによって中程度の分子量のポリマーが得られることが分かった。

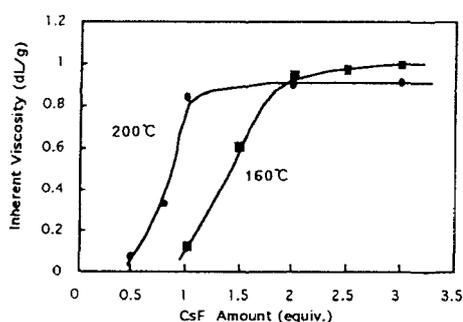


Fig. 1 Influence of CsF Amount on Polycondensation of 4,4'-Difluorobenzophenone with Bisphenol A
Polymerization Conditions : reaction time 3h, NMP solvent

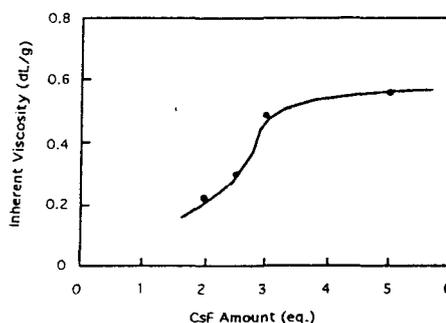


Fig. 2 Influence of CsF Amount on Polycondensation of 4,4'-Dichlorodiphenyl sulfone with Bisphenol A
Polymerization Conditions : 200°C, 5h, NMP solvent

官能基に対して2当量と過剰量のCsFを用いることにより、4,4'-ジフルオロベンゾフェノンとビスフェノールAから、160℃、3時間で固有粘度が1.0 dL/gの芳香族ポリエーテルが得られた。また、活性の低い4,4'-ジクロロジフェニルスルホンとビスフェノールAからも、CsF3当量、反応温度200℃で高分子量体を得られた。

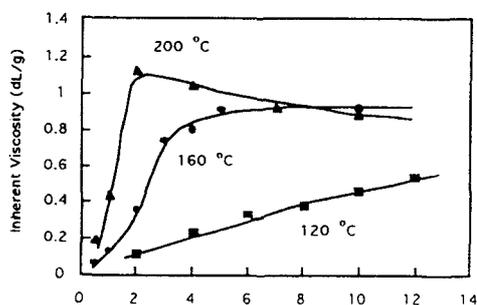


Fig. 3 Reaction Temperature Dependence of Polycondensation of 4,4'-Difluorobenzophenone with Bisphenol A
Polymerization Conditions : CsF amount 2eq., NMP solvent

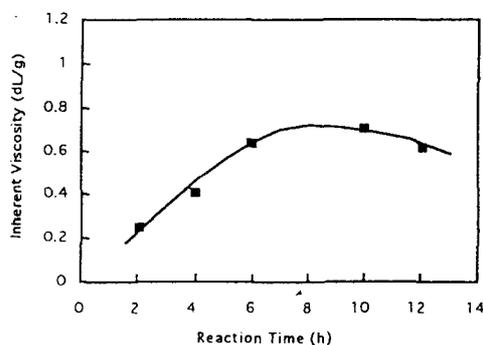
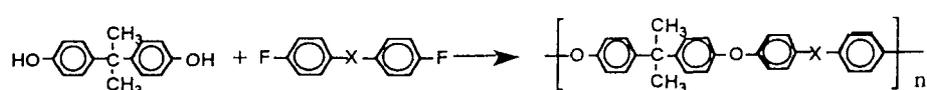


Fig. 4 Inherent Viscosity of Polyether from 4,4'-Dichlorodiphenyl sulfone and Bisphenol A
Polymerization Conditions : CsF amount 3eq., 200°C, NMP solvent

溶媒による影響を調べた。4,4'-ジフルオロベンゾフェノンとビスフェノール A からの重合では、NMPが一番重合度が上がったがポリマーが溶解しないものも見られた。そこで、より溶解性の高い4,4'-ジフルオロジフェニルスルホンを用いたところ、DMAc, DMFにおいて重合度の高いポリマーが得られた。

Table 1 Solvent Effect on Polycondensation of Aromatic Difluorides with Bisphenol A ^{a)}



| Solvent | X = -CO- | | | X = -SO ₂ - | | |
|---------|--------------------------|--------------|-----------------------|--------------------------|--------------|-----------------------|
| | η_{inh}^b (dL/g) | Yield (%) | Remarks ^{c)} | η_{inh}^b (dL/g) | Yield (%) | Remarks ^{c)} |
| NMP | 1.00 | 100 | H | 0.83 | 94 | H |
| DMAc | 0.60 | 97 | H | 1.35 | 97 | H |
| DMF | 0.59 | 96 | P | 1.36 | 100 | H |
| DMI | 0.44 | 96 | H | 0.75 | 100 | H |
| DMSO | 0.77 | 100 | P | 0.53 | 95 | (P) |

a) Polymerization was carried out with 5 mmol of each monomer and 20 mmol of CsF in 12 mL of the solvent at 160°C for 3 h under nitrogen.

b) Measured at a concentration of 0.5 g/dL in NMP at 30 °C.

c) Appearance of the polymerization mixture :

H, homogeneous solution throughout the reaction ; P, precipitation during the reaction ; and (P), precipitation at room temperature after the reaction.

さらに、様々なビスフェノールと芳香族ジハライドとの反応により芳香族ポリエーテルの合成を行った。芳香族ジフルオリドを用いた場合、条件を CsF 2 当量 160 °C 3 時間、芳香族ジクロリドを用いた場合 CsF 3 当量 200 °C 6 時間に固定して行った。その結果、ビスフェノールに電子供与性基を持つ求核性の高いものを用いた場合に高重合度のポリマーが得られた。また溶解性が悪く重合中にポリマーが析出してしまふものは重合度が上がらなかった。

従来の方法とくらべて、水の副生がなく簡便に、また実用的な条件下で芳香族ポリエーテルが合成できるこの方法は極めて有用な方法である。

Table 2 Synthesis of Aromatic Polyethers from Aromatic Difluorides and Various Bisphenols^{a)}

$$\text{HO-Ar-OH} + \text{F-C}_6\text{H}_3\text{-X-C}_6\text{H}_3\text{-F} \xrightarrow[-\text{C}_2\text{HF}_2]{\text{CsF}} \left[\text{O-Ar-O-C}_6\text{H}_3\text{-X-C}_6\text{H}_3 \right]_n$$

| | Ar | X | η (dL/g) ^{b)} | Yield (%) | Remarks ^{d)} |
|----|----|-----------------|-----------------------------|-----------|-----------------------|
| 3a | | CO | 1.00 | 100 | H |
| 4a | | SO ₂ | 0.83 | 94 | H |
| 3b | | CO | 0.49 | 98 | H |
| 4b | | SO ₂ | 0.52 | 99 | H |
| 3c | | CO | 0.62 | 100 | H |
| 4c | | SO ₂ | 0.80 | 100 | H |
| 3d | | CO | 0.24 ^{c)} | 99 | P |
| 4d | | SO ₂ | 1.26 | 98 | H |
| 3e | | CO | 0.32 | 87 | H |
| 4e | | SO ₂ | 0.38 | 95 | H |
| 3f | | CO | 0.13 ^{c)} | 88 | P |
| 4f | | SO ₂ | 0.23 ^{c)} | 72 | H |
| 3g | | CO | 0.17 | 97 | H |
| 4g | | SO ₂ | 0.19 | 98 | H |

a) Polymerization was carried out with 3mmol of each monomer and 12mmol of CsF in 7mL NMP at 160°C for 2h under nitrogen.

b) Measured at a concentration of 0.5 g/dL in NMP at 30°C.

c) Measured at a concentration of 0.5 g/dL in H₂SO₄ at 30°C.

d) Appearance of the polymerization mixture:

H, homogeneous solution throughout the reaction; and P, precipitation during the reaction.

Table 3 Synthesis of Aromatic Polyethers from 4,4'-Dichlorodiphenyl sulfone and Various Bisphenols^{a)}

$$\text{HO-Ar-OH} + \text{Cl-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-Cl} \xrightarrow{\text{CsF}} \left[\text{O-Ar-O-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4 \right]_n$$

| entry | Ar | η_{inh} (dL/g) ^{b)} |
|-------|----|-----------------------------------|
| 5a | | 0.64 |
| 5b | | 0.33 |
| 5c | | 0.65 |
| 5e | | 0.26 |

a) Polymerization was carried out with 5mmol of each monomer and 30mmol of CsF in 12mL NMP at 200°C for 6h under nitrogen.

b) Measured at a concentration of 0.5 g/dL in NMP at 30°C.

Table 4 Thermal Properties of Aromatic Polyetherketone from Aromatic Difluoride

$$\text{F-C}_6\text{H}_3\text{-C(=O)-C}_6\text{H}_3\text{-F} + \text{HO-Ar-OH} \xrightarrow[-\text{C}_2\text{HF}_2]{\text{CsF}} \left[\text{C}_6\text{H}_3\text{-C(=O)-C}_6\text{H}_3\text{-O-Ar-O} \right]_n$$

| Ar | η_{sp} (dL/g) | T _g (T _m) (°C) | |
|----|--------------------|---------------------------------------|------------------------|
| | | Exp. ^{a)} | Ref. |
| 3a | 1.00 | 155 | 155 |
| 3b | 0.49 | 160 | 175 |
| 3c | 0.62 | 244 | 252 |
| 3d | 0.24 | — | 150 (322) (315) |
| 3e | 0.32 | 118 | |
| 3f | 0.13 | — | 144 (318, 332)(335) |
| 3g | 0.17 | 176 | 184-6 |

a) Determined by DSC at a heating rate of 20 °C/min in nitrogen.

Table 5 Thermal Properties of Aromatic Polyethersulfones from Aromatic Difluoride

$$\text{F-C}_6\text{H}_3\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{-F} + \text{HO-Ar-OH} \xrightarrow[-\text{C}_2\text{HF}_2]{\text{CsF}} \left[\text{C}_6\text{H}_3\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{-O-Ar-O} \right]_n$$

| Ar | η_{sp} (dL/g) | T _g (T _m) (°C) | |
|----|--------------------|---------------------------------------|--------------|
| | | Exp. ^{a)} | Ref. |
| 4a | 0.83 | 194 | 195 |
| 4b | 0.52 | 199 | 205 |
| 4c | 0.80 | 279 | 280 |
| 4d | 1.26 | 185 | 180 |
| 4e | 0.38 | 164 | |
| 4f | 0.23 | 184 | 210 (310) |
| 4g | 0.19 | 209 | 245 |

a) Determined by DSC at a heating rate of 20 °C/min in nitrogen.