

2,5-フランジカルボン酸を原料としたハーフバイオマス 新規ポリエーテルケトンの調製

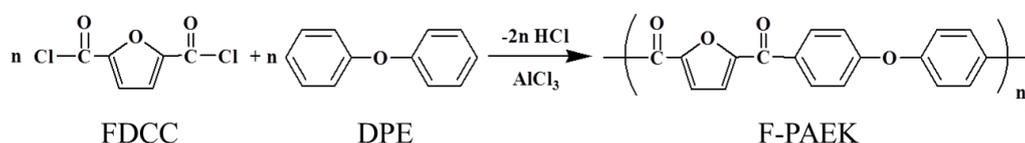
岡山大院環境 ○兼高悠輔・山崎慎一・木村邦生

<要旨>

バイオマス由来である 2,5-フランジカルボン酸クロリドとジフェニルエーテルとの Friedel-Crafts 重合を 1,2-ジクロロエタン(DCE)中で行うと、低分子量体のポリエーテルケトンが生成した。一方、重合溶媒にイオン液体を用いることで、反応性、ならびにゲルの膨潤度が DCE に比べ向上し、高分子量のポリエーテルケトンが調製できることを見出した。得られたポリマーは、熱及び化学安定性に優れた結晶性の熱可塑性樹脂であることが分かった。

<緒言>

過酷環境でも利用できる高性能プラスチックはスーパーエンジニアリングプラスチック(スーパーエンプラ)と呼ばれ、近年、構造材料のみならず、電気電子材料や航空宇宙材料など様々な分野に用途が拡大している。その中でも、Victrex®や Vestakeep®などの芳香族ポリエーテルケトン(PAEK)は、力学的特性、耐薬品性、耐熱性、耐磨耗性や寸法安定性などに優れた結晶性熱可塑性樹脂であり、スーパーエンプラとして工業用材料に広く使用されている。これらの PAEK は石油由来の原料から調製されており、環境問題や石油枯渇化問題といった社会的課題を考慮すると、バイオマスからの PAEK の調製が希求されている。セルロースやフルクトースから誘導できる 2,5-フランジカルボン酸(FDCA)は、高性能プラスチックの原料として利用できる数少ないバイオマス由来の化合物である。これまでに、FDCA 及びその誘導体から石油由来の汎用樹脂代替として、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタンなどの樹脂が調製されているが^[1]、FDCA からの PAEK への合成例はない。FDCA を必須成分とし、非バイオマス系原料との組み合わせによってハーフバイオマス PAEK を調製することができれば、上記問題を低減できる。そこで本研究では、FDCA から誘導される 2,5-フランジカルボン酸ジクロリド(FDCC)とジフェニルエーテル(DPE)の芳香族求電子置換(Friedel-Crafts)重合によるハーフバイオマス PAEK(F-PAEK)調製の可能性について検討した。



Scheme Synthesis of F-PAEK

<実験>

重合方法 I

三口フラスコに等モル量の FDCC、DPE 及び溶媒の 1,2-ジクロロエタン(DCE) を仕込み、窒素雰囲気下で-10°C まで冷却した。その後、触媒である塩化アルミニウム(AlCl₃)を所定量添加し、-10°C で 30 分間攪拌し、反応温度を 2 時間かけて室温まで昇温した。

その後攪拌しながら窒素雰囲気下かつ室温で 20 時間重合した。重合終了後、反応溶液を冷メタノールに加えた。得られた析出物は、ソックスレー抽出器を用いて熱メタノールで 20 時間洗浄した。

重合方法 II

ナスフラスコにイオン液体である 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド ([bmim]Cl) と AlCl_3 を所定の割合で仕込み、窒素雰囲気下かつ室温で 24 時間攪拌した。その後、等モル量の FDCC 及び DPE を仕込んだ三口フラスコに、[bmim]Cl- AlCl_3 混合溶媒を添加した。この混合物を、攪拌しながら窒素雰囲気下かつ 60°C で所定時間重合した。重合終了後、反応溶液を冷メタノールに投入し、得られた析出物は、ソックスレー抽出器を用いて、熱メタノールで 20 時間洗浄した。

分析・評価

ポリマー及びオリゴマーの化学構造は FT-IR 及びマトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析(MALDI-TOF MS)により分析した。窒素雰囲気中での 10% 重量減少温度 (T_{d10}) は TGA を用いて昇温速度 10°C/min で測定した。DSC を用いて 50°C から 300°C まで昇温速度 20°C/min で昇温後、300°C から 50°C まで降温速度 20°C/min で降温し、その後、50°C から 400°C まで昇温速度 10°C/min で昇温した。二回目の昇温過程での融点 (T_m) 及びガラス転移点 (T_g) を評価した。結晶性については、CuK α を線源とする広角 X 線回折装置により分析した。ポリマーの分子量の指標である還元粘度 (η_{sp}/c) は、0.1g/dL 濃硫酸溶液を用いて、25°C で測定した。

<結果と考察>

芳香族ポリエーテルケトン合成には主に二通りの手法が取られている。炭酸塩化合物と芳香族化合物を AlCl_3 存在下で重合する芳香族求電子置換 (Friedel-Crafts) 重合と、金属アルコキシドと芳香族ハロゲン化物との芳香族求核置換重合である。本研究では、FDCA を原料とすること、主鎖構造に多様性を付与できること、並びに比較的温和な条件下で高分子体のポリマー調製が可能なることから、Friedel-Crafts 重合を用いてポリマーを調製した。一般的に用いられる DCE を溶媒とし、従来報告されている条件を参考にして FDCC と DPE の重合を行なった^[2]。しかし、 AlCl_3 の添加量及び重合濃度を変化させて重合を行ったが、ポリマーの収率及び還元粘度の値が低く (Figure 1)、IR 測定により末端基のメチルエステルのカルボニル基由来の伸縮が見られたことから (Figure 2(a))、高分子量体は調製できなかった。得られ

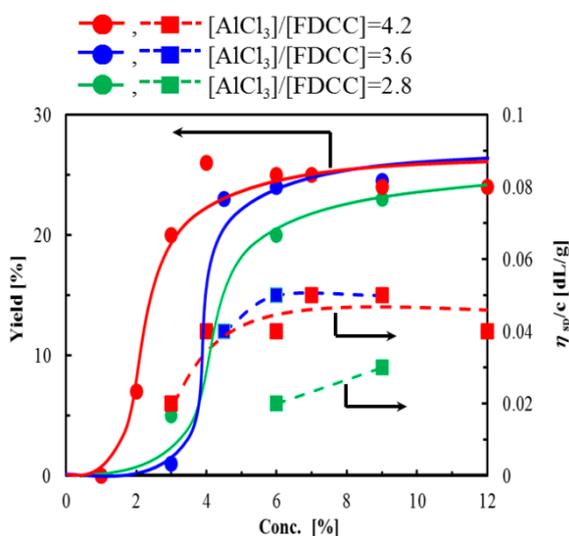


Figure 1 Plots of yield and reduced viscosity of F-PAEK as a function of polymerization concentration in DCE

た生成物にメチルエステル末端が見られたことから、直鎖状ポリマーが生成していると考えられる。しかし、FDCC がキंक構造を有しているため、環状オリゴマーの生成による重合停止の可能性も考えられる。MALDI-TOF MS によって生成物を分析した結果、環状オリゴマーの生成は確認できなかった。

Friedel-Crafts 重合は、重合の進行に伴いオリゴマーと AlCl_3 の複合ゲルが析出し、この膨潤したゲル中でさらなる重合が進行する特異的な重合である^[2]。ゲルの膨潤度と分子量には相関があり、溶媒に DCE を用いた場合にはゲルの膨潤度が高く、高分子量体が得られる。

FDCC の場合では、オリゴマーの DCE への親和性が低いため、膨潤性が非常に低い結晶性のオリゴマーが析出し、重合が進行しなかったと推察された。近年、溶媒にイオン液体 ([bmim]Cl) を用いることで、芳香族ジカルボン酸由来の PAEK の調製例が報告された^[3]。イオン液体中で FDCC を重合することで、オリゴマーの溶媒への高い溶解性によりゲルの膨潤度を上げることができ、高分子量のポリエーテルケトンが調製できると考えられる。そこで、イオン液体中で重合を行なった。重合結果を Figure 3 及び 4 に示す。重合濃度が 7%、重合時間が 24h で最も高分子量のポリエーテルケトンが得られた。IR 測定より、末端基のメチルエステル基が観測されず、ケトン基の生成が確認でき、目的とする高分子量ポリエーテルケトンの生成が確認できた (Figure 2(b))。得られたポリマーは、濃硫酸及びトリフルオロ酢酸以外の汎用溶媒に不溶であり、粉末広角 X 線回折によって結晶性であることが分かった (Figure 5(a))。さらには、 T_{d10} が 470°C と良好な耐熱性を有しており、 T_g 及び T_m がそれぞれ 161°C と 236°C であったことから、熱的特性の点においてはスーパーエンブラとして十分なポテンシャルを有していることが分かった。溶媒による重合挙動の違いを調べるために、イオン液体中と DCE 中での FDCC とアニソールのモデル反応の反応速度と重合終了時におけるゲルの膨潤度を比較した。モデル反応では、反応

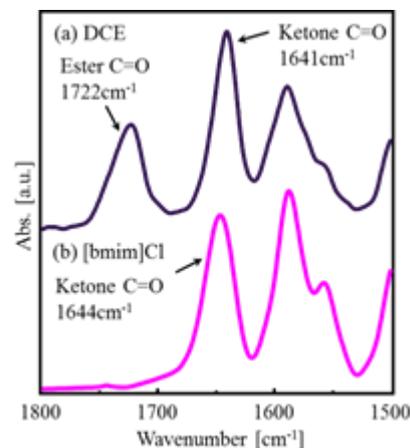


Figure 2 FT-IR spectra of F-PAEK prepared in (a) DCE and (b) [bmim]Cl

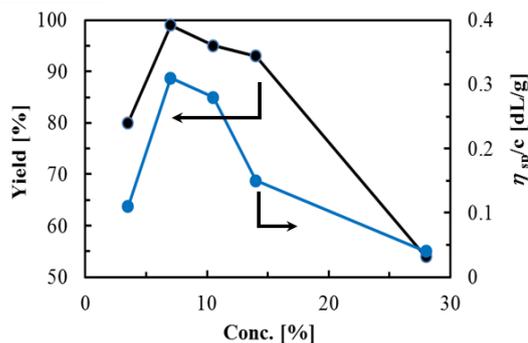


Figure 3 Plots of yield and reduced viscosity of F-PAEK prepared in [bmim]Cl for 24h

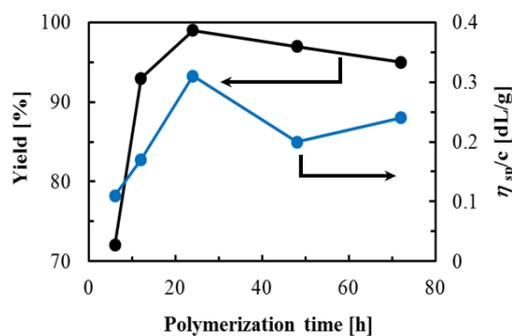


Figure 4 Plots of yield and reduced viscosity of F-PAEK prepared at conc. of 7% in [bmim]Cl as a function of polymerization time

は 2 次の反応速度式に従い、60°C での両溶媒中の 2 次の反応速度定数 (k_2) は、DCE 中では $k_2=9.8 \times 10^{-3}$ [L/(mol · min)] であるのに対し、イオン液体では $k_2=3.1 \times 10^{-2}$ [L/(mol · min)] と約 3 倍大きな値を示した。また、DCE 中で生成するゲルの強度曲線には AlCl_3 の結晶に由来する回折ピークの他に結晶性ピークが見られたのに対して、イオン液体中で生成するゲル内においては、結晶由来のピークがほとんど見られなかった (Figure 5(b)(c))。さらに、重合中期以降において、イオン液体中の方が DCE 中より膨潤したゲルが生成していることが分かった (Figure 6)。従って、イオン液体中で生成するゲル内では、 AlCl_3 によるポリマー末端の活性化が効率的に起きていることが示唆された。

以上の結果より、イオン液体を溶媒に用いることで、反応性、ならびにゲルの膨潤度が DCE に比べ向上するため、高分子量体が生成したと考えられる。従来の芳香族ジカルボン酸と DPE との PAEK では、溶媒にイオン液体より DCE を用いた場合の方が得られる高分子量体が生成し、FDCC の場合とは逆の結果となる。従って、FDCC をモノマーとした場合においては、イオン液体中で重合することが、高分子量体を得るために重要な要素であることが明らかとなった。

<結論>

FDCC と DPE との Friedel-Crafts 重合をイオン液体で行うことにより、反応性の向上とゲル膨潤度が増大し、高分子量の F-PAEK を調製することができた。F-PAEK は耐熱性及び化学安定性に優れた結晶性かつ熱可塑性の樹脂であることが分かった。

<参考文献>

- [1] A. Gandini, M. N. Belgacem, *Prog Polym. Sci.*, **22**, 1203, 1997
- [2] M. G. Zolotukhin, D. R. Rueda, F. J. Balta Calleja, M. E. Cagiao, M. Bruix, *Polymer*, **38**, 1471, 1997
- [3] M. Yoneyama, M. Yoshida, *Polymer Preprints*, **61**, 394, 2012

Preparation of poly(ether ketone) from 2,5-furandicarboxylic acid as Half-biomass Plastics

Yusuke KANETAKA, Shinichi YAMAZAKI and Kunio KIMURA (Graduate School of Environmental Science, Okayama University, 3-1-1 Tsushima-naka, Kita-ku, Okayama 700-8530, JAPAN)

Tel & Fax: 086-251-8902, E-mail: polykim@cc.okayama-u.ac.jp

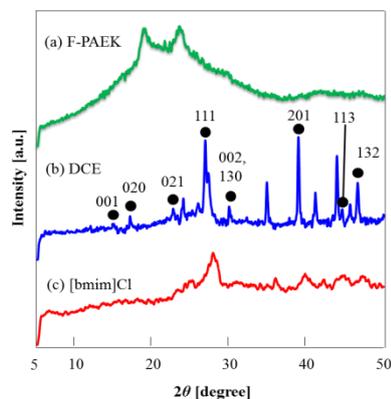


Figure 5 WAXS intensity profiles of (a) purified F-PAEK and gel as formed in (b) DCE and (c) [bmim]Cl. Diffractions were assigned according to the crystal unit cell of AlCl_3 .

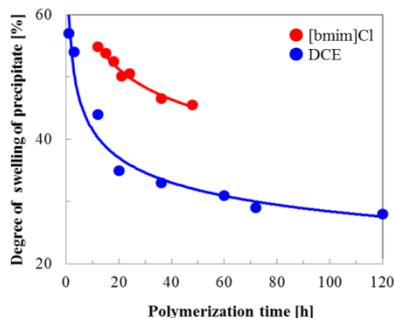


Figure 6 Reaction time dependencies of degree of swelling of precipitates