

# イオン液体を用いたフラン環含有ポリエーテルケトンの合成と評価

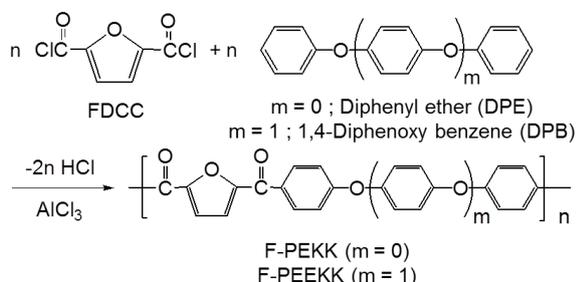
岡山大院環境 ○兼高 悠輔・山崎 慎一・木村 邦生

## 《要旨》

バイオマス由来である 2,5-フランジカルボン酸ジクロリドとジフェニルエーテルや 1,4-ジフェノキシベンゼンなどの芳香族エーテルとの 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しか生成しなかった。一方、重合溶媒に特定のイオン液体を用いることで、反応性及び重合中に生じるゲルの膨潤度が 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った。

## 《緒言》

Victrex®や Vestakeep®などの芳香族ポリエーテルケトン (PEK)は、力学的特性、耐薬品性、耐熱性、耐摩耗性及び寸法安定性などに優れた結晶性の熱可塑性樹脂であり、過酷環境でも利用できるスーパーエンブラとして工業用材料に広く使用されている。しかし、既存の PEK 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、原料のバイオマス化が希求されている。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<sup>[1]</sup>、FDCA からの PEK 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 PEK 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)、ならびに 1,4-ジフェノキシベンゼン (DPB) との芳香族求電子置換 (Friedel-Crafts)重合によるハーフバイオマス PEK (F-PEEK, F-PEEKK)調製の可能性について検討した。



Synthesis of F-PKEK and F-PEEKK via  
Friedel-Crafts polycondensation

## 《実験》

### 重合方法 I

三口フラスコに等モル量の FDCC、DPE 或いは DPB、1,2-ジクロロエタン (DCE)或いはニトロベンゼン (NB) を仕込み、窒素雰囲気下で $-10^{\circ}\text{C}$ まで冷却した。その後、塩化アルミニウム ( $\text{AlCl}_3$ )を所定量添加し、 $-10^{\circ}\text{C}$ で 30 分間攪拌し、反応温度を 2 時間かけて $20^{\circ}\text{C}$ まで昇温した。その後攪拌しながら窒素雰囲気下かつ $20^{\circ}\text{C}$ 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 24 時間洗浄した。

### 重合方法 II

ナスフラスコに 1-アルキル-3-メチルイミダゾリウムクロリド ( $[\text{C}_n\text{mim}]\text{Cl}$ )、或いはそのトリフルオロメタンスルホネート ( $[\text{C}_n\text{mim}]\text{OTf}$ )またはヨウダイド ( $[\text{C}_n\text{mim}]\text{I}$ )と  $\text{AlCl}_3$ を所定の割合で仕込み、窒素雰囲気下かつ室温で 24 時間混合した。その後、等モ

ル量の FDCC 及び DPE 或いは DPB を仕込んだ三口フラスコに、 $\text{AlCl}_3$  含有イオン液体を添加した。これらの混合物を、窒素雰囲気下で所定時間攪拌した。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 24 時間洗浄した。

### 《結果と考察》

芳香族ポリエーテルケトンの合成は芳香族求電子置換 (Friedel-Crafts) 重合と、芳香族求核置換重合の二通りの手法に大別される。本研究では、ジカルボン酸である 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量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することとした。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<sup>2)</sup>を参考にして FDCC と DPE 或いは DPB との重合を行なった。しかし、 $\text{AlCl}_3$  の添加量及び重合濃度を変化

させて重合を行ったが、生成物の収率及び濃硫酸中での還元粘度の値が非常に低く (Fig. 1)、FT-IR 測定によりケトンのカルボニル伸縮 ( $1644\text{cm}^{-1}$ ) の他に、末端基のメチルエステルのカルボニル基由来の伸縮 ( $1722\text{cm}^{-1}$ ) が強く見られたことから、高分子量は調製できなかった。また、芳香族求電子置換反応による低分子化合物合成において溶媒として良く用いられる NB を重合溶媒に用いて重合を行ったが、高分子量体を得ることはできなかった。FDCC 分子内のエーテル基の影響によって、反応活性種であるアシリウムカチオンの反応性が低いことを考慮して、重合時間を延ばして重合を行ったところ、収率及び還元粘度の値は重合時間とともに増大した。しかしながら、同様に末端基のカルボニル基の伸縮が見られること、重合時間が長くなると架橋構造が生成し濃硫酸に溶解しないことから、分子性溶媒中では目的とするポリマーを高分子量体で得られないことが分かった。得られた生成物に末端が見られたことから、直鎖状オリゴマーが生成していると考えられるが、FDCC がキック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。しかし、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、重合初期にオリゴマーと  $\text{AlCl}_3$  の複合錯体が物理ゲルとして析出し、この析出したゲル中でさらなる重合が進行する特異的な沈殿重合である<sup>12,3)</sup>。析出したゲルの膨潤度と生成するポリマーの分子量には相関があり、テレフタル酸ジクロリド或いはイソフタル酸ジクロリドと DPE との重合系においては、溶媒に DCE を用いた場合にはゲルの膨潤度が高く、高分子量体を得られる。FDCC の場合では、オリゴマーの分子性溶媒への親和性が低いため、膨潤度の非常に低い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、イオン液体 ( $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ ) 中での Friedel-Crafts 重合による、芳香族ジカルボン酸由来の PEK の調製が報告された<sup>14)</sup>。この場合は、DCE 中

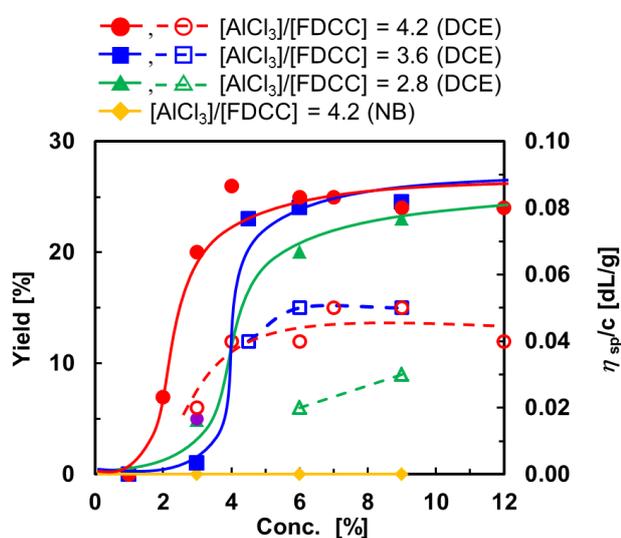


Fig. 1 Plots of yield and reduced viscosity of F-PEKK as a function of polymerization conc. in DCE and NB

で得られるポリマーよりイオン液体中で合成したポリマーの方が低分子量体であるが、イオン液体にはセルロースやキチン等の多糖類を溶解させるものも存在することが知られており、通常の分子性溶媒とは異なる性質を有することで知られている。イオン液体中で FDCC の重合を行うことで、生成するオリゴマーと溶媒との親和性が増大し、重合過程で析出するゲルの膨潤度を上げることができると考えられる。そこで、構造の異なる 1-アルキル-3-メチルイミダゾリウム型イオン液体 [C<sub>2</sub>mim]Cl、[C<sub>4</sub>mim]Cl、[C<sub>8</sub>mim]Cl、[C<sub>2</sub>mim]I、[C<sub>4</sub>mim]I、ならびに[C<sub>4</sub>mim]OTf を溶媒として重合を行った。その結果、[C<sub>4</sub>mim]Cl 中、AlCl<sub>3</sub> と [C<sub>4</sub>mim]Cl の混合モル比率 ( $\chi$ ) が 2.0 以上、重合濃度 7%、重合温度 60°C で 24 h 重合を行うと高分子量体の F-PEKK ( $M_n = 7.2 \times 10^3$ ) と F-PEEKK ( $M_n = 1.3 \times 10^4$ ) が生成した (Fig. 2)。また、 $\chi$  の値が 1.0 以下では、重合は進行しないことが分かった。 $\chi$  が 1.0 以下では、強い Lewis 酸である Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>-</sup>アニオンが生成しないために<sup>[5,6]</sup>、重合反応が進行しなかったと考えられる。DPE ならびに DPB は、エーテル結合位に対して *p*-位のみでなく *o*-位の炭素も求電子置換反応活性を有している。NMR による構造解析の結果、DPE の場合では 4%、DPB の場合では 7% と *o*-位での反応も僅かに確認できた。

FDCC の重合系では、DCE よりもイオン液体を溶媒に用いた場合に高分子量体のポリマーが生成する。この重合挙動を明らかにするため、FDCC とアニソールのモデル反応を使って反応速度に与える溶媒の効果を調べた。その結果、いずれの溶媒においても 2 次の反応速度式に従い、60°C での 2 次反応速度定数はイオン液体中の方が DCE 中より 3 倍程度大きく、イオン液体中ではより重合が進行しやすいことが分かった。次に、重合過程で生成するゲルの膨潤度 (Ds) の経時変化を調べた。その結果、いずれの溶媒においても重合が進行するにつれて Ds は減少するが、重合中期から後期にかけてイオン液体中で生成するゲルは、イソフタル酸ジクロリドと DPE を DCE 中で重合したときに生成するゲルの Ds と同程度であった

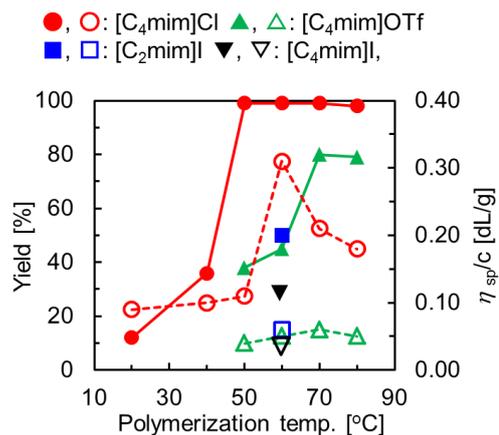


Fig. 2 Influence of structure of ionic liquid on yield and reduced viscosity of F-PEKK at a conc. of 7% for 24h

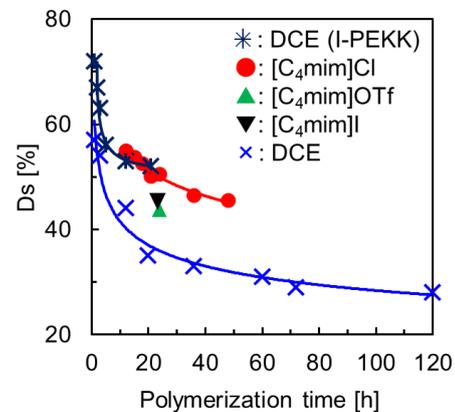


Fig. 3 Polymerization time dependencies of degree of swelling (Ds) of precipitates of F-PEKK. Ds values of I-PEKK (\*) were cited from reference [3]

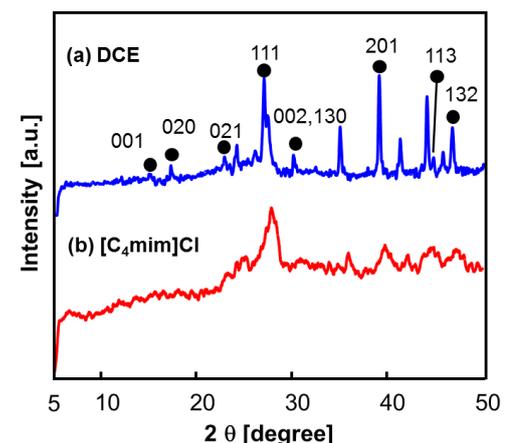


Fig. 4 WAXS intensity profiles of gel as formed in (a) DCE and (b) [C<sub>4</sub>mim]Cl. Peaks are indexed according to the crystal unit cell of AlCl<sub>3</sub>.

(Fig. 3)。更に、各溶媒中で生成したゲルの広角X線回折測定を行ったところ、DCE中で生成したゲルにはAlCl<sub>3</sub>結晶及びその他の結晶に由来する回折ピークが見られた (Fig. 4(a))。これに対して、イオン液体中で生成したゲルにはこれらの回折ピークが見られないことから (Fig. 4(b))、AlCl<sub>3</sub>、オリゴマー並びに溶媒が効率的に混和していると考えられる。以上から、イオン液体を重合媒体に用いると、反応速度及びゲルの膨潤度の向上によって高分子量が生成すると考えられる。溶媒とするイオン液体の構造と生成するポリマーの分子量の関係については、カチオン種の変化による誘電率及びカウンターアニオン種のLewis塩基性を用いて整理した。その結果、誘電率が最も高くカウンターアニオンのLewis塩基性が最も高い[C<sub>4</sub>mim]Cl中で高分子量のポリマーが生成することが分かった。上述した通り、イオン液体中でのFriedel-Crafts反応は、Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>-</sup>イオンがLewis酸として働き重合が進行すると考えられる。アニオンのLewis塩基性の低いOTf<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>イオンでは、この活性種を生成しづらく、高分子量化しなかったと考えられる。

**Table 1** Thermal properties of PEKs

Polymer code	Solvent	$M_n^a$ (-)	$T_g^b$ (°C)	$T_m^b$ (°C)	$T_{d10}^c$ (°C)
F-PEKK	[C <sub>4</sub> mim]Cl	7.2X10 <sup>3</sup>	161	236	470
F-PEEKK	[C <sub>4</sub> mim]Cl	1.3X10 <sup>4</sup>	154	215	458
T-PEKK	DCE	1.7X10 <sup>4</sup>	155	384	527
I-PEKK	DCE	2.0X10 <sup>4</sup>	153	271	522

<sup>a</sup> Number average molecular weight calculated based on end-group analysis <sup>b</sup> Glass transition temperature and melting temperature were recorded on a DSC. <sup>c</sup> Temperature at which 10 % weight loss recorded on a TGA at a heating rate of 10°C/min in nitrogen.

調製したF-PEKK、F-PEEKK、並びにテレフタル酸及びイソフタル酸由来のPEK (T-PEKK, I-PEKK)の熱的特性をTable 1に示す。F-PEKKとF-PEEKKはともに結晶性ポリマーであり、ガラス転移温度 ( $T_g$ )がそれぞれ161°Cと154°Cであり、同じジフェニルエーテル骨格を有するT-PEKKやI-PEKKの $T_g$ と同程度であった。一方、F-PEKKの融点 ( $T_m$ )は、T-PEKKやI-PEKKの $T_m$ に比べると低い。また、F-PEKKとF-PEEKKは窒素雰囲気中での10%重量減少温度 ( $T_{d10}$ )は450°C以上、室温では濃硫酸とトリフルオロ酢酸などの強酸以外の汎用溶媒には不溶であり、良好な耐熱性と化学安定性を示した。

#### 《結論》

FDCCとDPEやDPB等の芳香族エーテルとのFriedel-Crafts重合を[C<sub>4</sub>mim]Cl中で行うことにより、反応性と析出するゲルの膨潤度が向上し、高分子量のF-PEKKとF-PEEKKを調製することができた。F-PEKKとF-PEEKK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, et al., *Prog Polym. Sci.*, **22**, 1203, 1997 [2] M. G. Zolotukhin, et al., *Polymer*, **38**, 1471, 1997 [3] M. Ohmori, et al., *SEN'I GAKKAISHI*, **62**, 141, 2006 [4] M. Yoneyama, et al., *Polymer Preprints SPSJ*, **61**, 394, 2012 [5] J. S. Wikes, et al., *Inorg. Chem.*, **21**, 1263, 1982 [6] C. J. Adams, et al., *Chem. Commun.*, **11**, 1043, 1999

### Synthesis of Poly(ether ketone)s Containing Furan-Ring in Ionic Liquids and their Characterization

Yusuke Kanetaka, Shinichi Yamazaki and Kunio Kimura (Graduate School of Environmental and Life Science, Okayama University, 3-1-1 Tsushima-naka, Kita-ku, Okayama 700-8530, JAPAN), Tel & Fax: +81-86-251-8902, E-mail: polykim@cc.okayama-u.ac.jp