

2,5-フランジカルボン酸を原料とするポリエーテルケトンのイオン液体中での合成

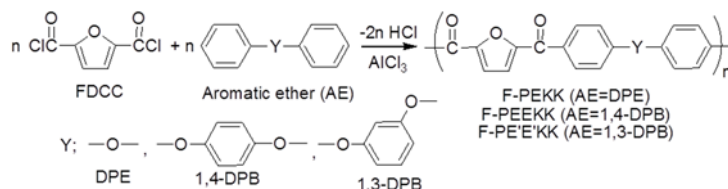
岡山大院環境 ○兼高 悠輔・山崎 慎一・木村 邦生

《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、ならびに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® などに代表される芳香族ポリエーテルケトン (PEKs) 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 PEKs 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 及びその誘導體から石油由来の汎用樹脂代替として、種々の樹脂が調製されているが^[1]、FDCA からの PEKs 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 PEKs 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 PEKs 調製の可能性について検討した。



Scheme Synthesis of half bio-based PEKs 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°C まで冷却した。その後、塩化アルミニウム (AlCl_3) 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 20°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°C で 20 時間重合した。反応溶液を冷メタノールに加えた。得られた析出物をソックスレー抽出器によって熱メタノールで 24 時間洗浄した。

重合方法 II: ナスフラスコに 1-*n*-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 ($[\text{C}_n\text{mim}]\text{OTf}$) またはヨウダイト ($[\text{C}_n\text{mim}]\text{I}$) 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、 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。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》

Friedel-Crafts 重合は、重合初期にオリゴマーと 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。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 との一般的な重合系においては、DCE 中で重合することでゲルと溶媒との親和性が良く、高分子量体の PEKs が生成することが知られている^[2,3]。そこで、DCE を溶媒とし、従来報告されている条件^[2]を参考にして FDCC と DPE 或いは DPB との重合を行なった。 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、FT-IR 測定によりケトンのカルボニル伸縮 (1644cm^{-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 (1722cm^{-1})が強く見られたことから、高分子量体は調製できなかった。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 がキル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ことから、直鎖状の低分子オリゴマーしか生成していないことが分かった。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、生成物の収率が高々5%程度であり、高分子量体を得ることはできなかった。FDCC 分子内の π 電子過剰なフラン環の影響によって、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。FDCC の芳香族エーテルの DCE 中での重合では、溶媒との親和性の低いオリゴマーゲルが析出したために、重合が進行しなかったと考えられる。そこで、本重合系においては、オリゴマーと溶媒との親和性を向上出来る溶媒を用いる必要があると考えられた。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 PEKs の調製が報告された^[4]。この場合は、DCE 中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オリゴマー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 $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$ 、 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ 、 $[\text{C}_8\text{mim}]\text{Cl}$ 、 $[\text{C}_2\text{mim}]\text{I}$ 、 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{I}$ 、ならびに $[\text{C}_4\text{mim}]\text{OTf}$ を溶媒として重合を行った。その結果、 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ 中、 AlCl_3 と $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ の混合モル比率 (χ)が 2.0 以上、重合濃度 7-10%、重合温度 60°C で 24h 重合を行うと反応が定量的に進行し、還元粘度の値も最も高くなった (Fig. 1)。得られた PEKs の数平均分子量 (M_n)は DPE 骨格の F-PEKK では $M_n = 7.2 \times 10^3$ と 1,4-DPB 骨格の F-PEKK では $M_n = 1.3 \times 10^4$ であった。また、 χ の値が 1.0 以下では、重合は進行しない

ことが分かった。 χ が1.0以下では、強いLewis酸である Al_2Cl_7 アニオンが生成せず^[5]、FDCCからのアシリウムカチオンの生成が起らないために、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5%、1,4-DPBの場合では11%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。この特異的な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での速度定数は $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ 中の方がDCE中より3倍程度大きく、 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ 中では反応性の向上が見られた。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. 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_3 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が (Fig. 3(a))、 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ 中で生成したゲルにはこれらの回折ピークが見られなかった (Fig. 3(b))。これらの結果から、 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ 中では AlCl_3 、オリゴマー並びに溶媒が効率的に混和していることが分かった。以上から、イオン液体を重合媒体に用いると、反応速度の増大及びゲルの膨潤度の向上によって高分子量体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 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ 中で高分子量体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

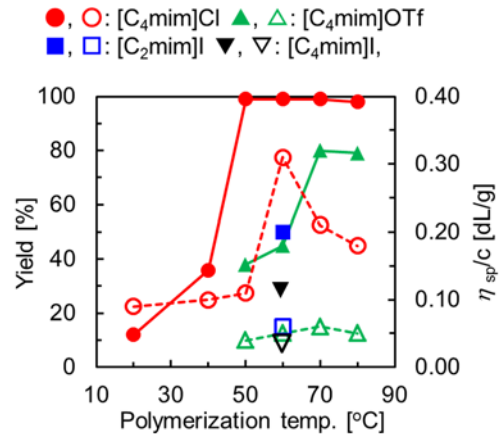


Fig. 1 Influence of structure of ionic liquid on yield and reduced viscosity of F-PEKK at a conc. of 7% for 24h; Solid marks: yield, open marks: reduced viscosity in 97% H_2SO_4 at a concentration of 0.10 g/dL and 25°C.

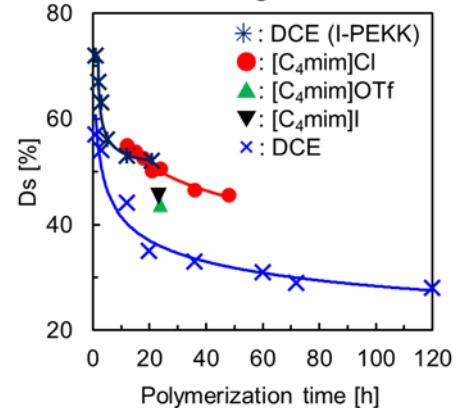


Fig. 2 Polymerization time dependencies of degree of swelling (Ds) of precipitates of F-PEKK; Ds values of I-PEKK (*) were cited from reference [3].

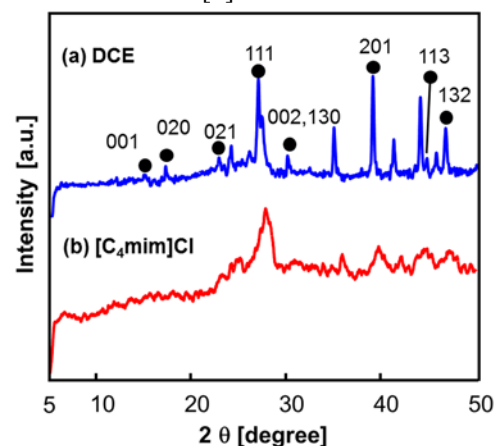


Fig. 3 WAXS intensity profiles of gel as formed in (a) DCE and (b) $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$. Peaks are indexed according to the crystal unit cell of AlCl_3 .

のFriedel-Crafts反応は、 Al_2Cl_7 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、I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。

調製したF-PEKK、F-PEEKK、F-PE'E'KK、並びに比較のため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に示す。F-PEKKとF-PEEKKはともに結晶性高分子であり、室温では濃硫酸とトリフルオロ酢酸などの強酸やヘキサフルオロ

Table 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 ₄ mim]Cl	7.2×10^3	161	236	470
F-PEEKK	[C ₄ mim]Cl	1.3×10^4	154	215	458
F-PE'E'KK	[C ₄ mim]Cl	- ^d	163	ND ^e	403
T-PEKK	DCE	1.7×10^4	155	384	527
I-PEKK	DCE	2.0×10^4	153	271	522

^a Number average molecular weight calculated based on end-group analysis in $CDCl_3/CF_3CO_2H$ ^b Glass transition temperature and melting temperature were recorded on a DSC with a scanning rate of 20 °C/min. ^c Temperature at which 10 % weight loss recorded on a TGA at a heating rate of 10 °C/min in nitrogen. ^d Polymer didn't dissolve in $CDCl_3/CF_3CO_2H$ ^e Not detected

イソプロパノール等のフッ素系溶媒以外の汎用有機溶媒には不溶であった。一方、F-PE'E'KKは非晶性高分子で上述の溶媒に加えてアミド系溶媒にも可溶性を示した。F-PEKKのガラス転移温度 (T_g)は161°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。同様の挙動がポリエステルにおいても報告されている^[6]。ガラス転移に代表される緩和挙動は、芳香環の環反転やカルボニル基等の極性基との協同運動に由来するものである。フラン骨格が主鎖骨格中に導入されることで、環反転がフェニレン環と比較して阻害され、分子鎖の易動性が低下し T_g が上昇する。今回調製したF-PEKKの高い T_g は、フラン環構造に起因した特徴であると考えられる。更に主鎖骨格中のエーテル基とケト基の割合を変化させることで物性のチューニングが可能であることが分かった。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、良好な耐熱性を示した。

《結論》

FDCC と DPE や DPB との Friedel-Crafts 重合を[C₄mim]Cl 中で行うことにより、反応性と重合過程におけるオリゴマーと溶媒との親和性が向上し、高分子量の F-PEKK、F-PEEKK 並びに F-PE'E'KK 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の熱可塑性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, et al., *Polymer*, **38**, 1471, 1997 [3] M. Ohmori, et al., *Sen'i Gakkaishi*, **62**, 141, 2006 [4] M. Yoneyama, M. Yoshida, *Polymer Preprints SPSJ*, **61**, 394, 2012 [5] J. S. Wikes, *Inorg. Chem.*, **21**, 1263, 1982 [6] S. K. Burgessl, et al., *Macromolecules*, **47**, 1383, 2014

Synthesis of Poly(ether ketone)s from 2,5-Furandicarboxylic Acid in Ionic Liquid

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@okayama-u.ac.jp