

芳香族ジカルボン酸無水物モノマーのアシル化自己縮合反応によるカルボキシル化ポリエーテルケトンの合成

(東京工業大学 物質理工学院)

○山本健太 田鎖暢浩 水野淳 史穎 難波江裕太 早川晃鏡 柿本雅明

【要旨】

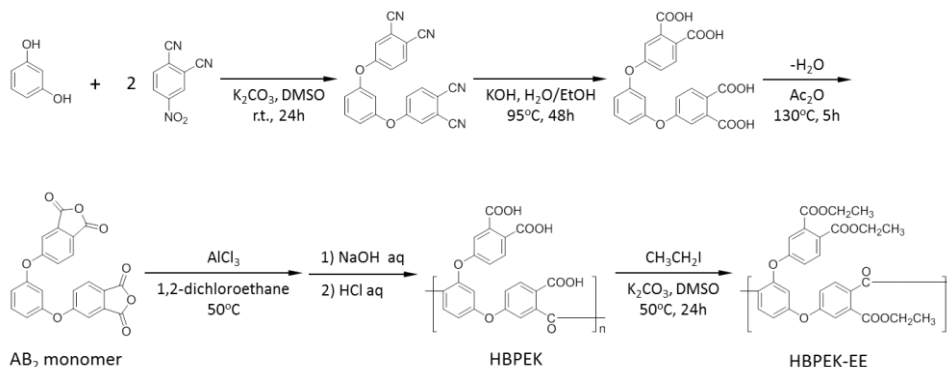
芳香族ジカルボン酸無水物モノマーのアシル化縮合反応による、リニアおよびハイパーブランチのカルボキシル化ポリエーテルケトンの合成を行った。得られた化合物のそれぞれの分子量は 13000-37000, 12000-224000, イオン交換容量は 4.2-4.4 mmol/g, 6.4-7.4 mmol/g であった。同程度の分子量のポリマー同士を比較すると、分岐構造の形成によりハイパーブランチの方が粘度が低いことが分かった。

【諸言】

芳香族ポリエーテルケトン^①は熱的・化学的安定性、および機械的強度に優れており、航空宇宙や自動車、電子機器などに広く応用されている。末端および側鎖をカルボキシル化することができれば、ポリエーテルケトンにイオン交換性や触媒活性などの機能を付与できる。これまでのカルボキシル化の報告例では、ポリマー構造が不明瞭^①、分子量が小さい^②、多段階の工程を要する^③といった課題があった。本研究では、芳香族ジカルボン酸無水物モノマーのフリーデル・クラフツアシル化自己縮合反応による、カルボキシル化ポリエーテルケトンの合成を報告する。

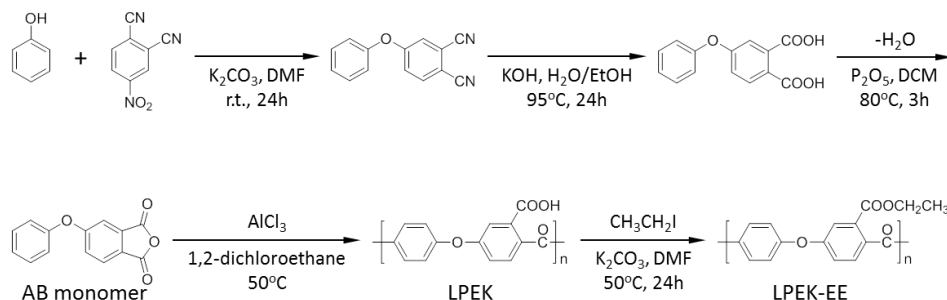
【実験】

ハイパーブランチポリエーテルケトン(HBPEK)の合成経路を以下に示す。レゾルシノールと 4-ニトロフタロニトリルを出発物質とした 3 段階の反応により、無水フタル酸構造を有する AB₂モノマー(1,3-bis(3,4-dicarboxyphenoxy) benzene dianhydride)の合成を行った。続いて、この AB₂モノマーを 1,2-ジクロロエタンを溶媒、塩化アルミニウム(III)を触媒に用いた、フリーデル・クラフツアシル化自己縮合反応を行い、得られた化合物を加水分解処理することで、フタル酸を末端に有する HBPEK を得た。



Scheme 1. Synthesis of HBPEK.

リニアポリエーテルケトン(LPEK)の合成経路を以下に示す。フェノールと 4-ニトロフタロニトリルを出発物質とした 3 段階の反応により、無水フタル酸構造を有する AB モノマー(4-phenoxy phthalic anhydride)の合成を行った。続いて、この AB モノマーを 1,2-ジクロロエタン溶媒、塩化アルミニウム(III)を触媒に用いた、フリーデル・クラフツアシル化自己縮合反応によって、カルボキシル基を有する LPEK を得た。



Scheme 2. Synthesis of LPEK.

HBPEK, LPEK の末端・側鎖のカルボキシル基をヨードエタンとの反応によってエステル化し、HBPEK-EE, LPEK-EE を得た。

【結果と考察】

重合時間を変えて合成した、HBPEK と LPEK の重合時間、収量、イオン交換容量(IEC), 対数粘度, 重量平均分子量(M_w)を下表にまとめた。HBPEK の IEC は 6.4-7.4 mmol/g, M_w は 12000-224000 であった。LPEK の IEC は 4.2-4.4 mmol/g, M_w は 13000-37000 であった。同程度の分子量の HBPEK と LPEK で対数粘度を比較すると、分岐構造の形成により、HBPEK の粘度の方が低いことが明らかとなった。

Table 1 Characterization of HBPEKs and LPEKs.

Polymer	Time (h)	Yield (%)	IEC (mmol/g)	Viscosity (dL/g)	M_w (mol/g)
HBPEK	1	38	7.2	0.08	12000
	3	46	7.3	0.12	29000
	8	63	6.6	—	68000
	12	56	6.4	—	150000
	24	53	7.4	—	224000
LPEK	3	61	4.4	0.22	13000
	8	58	4.3	0.26	25000
	24	41	4.2	0.35	37000
	48	32	—	—	—

NMRによるHBPEKとLPEKの構造解析を行った。以下に、 ^1H NMRスペクトルとDEPTスペクトルを示す。芳香族の ^1H と三級 ^{13}C のシグナルはそれぞれFigure 1, 2に示すように帰属することができた。DEPTスペクトルのeとjのシグナルの積分比からHBPEKのアシル化反応は $n:m \approx 2:1$ 、LPEKのアシル化は $n:m \approx 3:1$ で進行していることが明らかとなった。

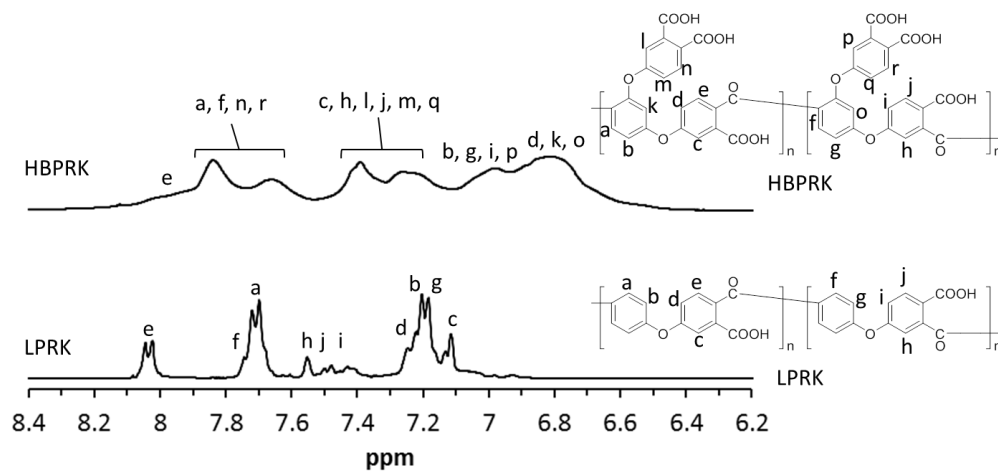


Figure 1. ^1H NMR spectra of HBPEK and LPEK.

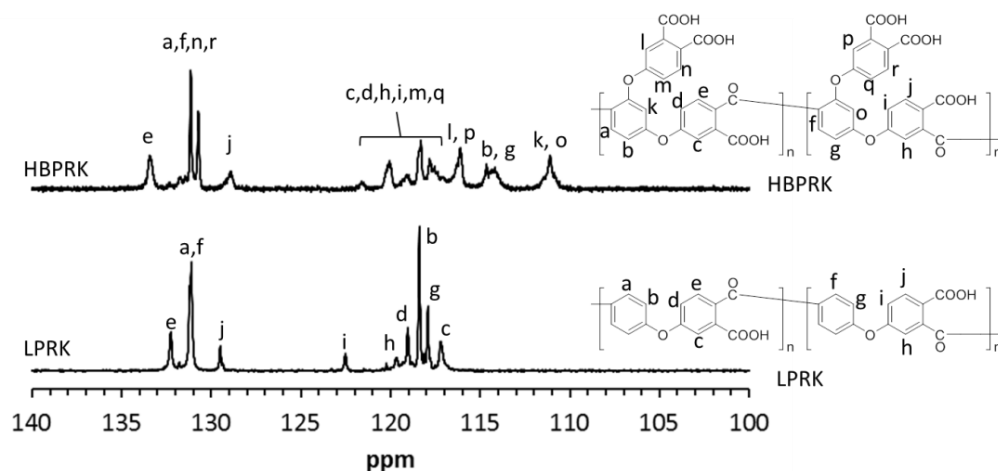


Figure 2. DEPT spectra of HBPEK and LPEK.

得られたHBPEK、LPEK、HBPEK-EE、LPEK-EEの溶解試験の結果を下表に示す。HBPEKとLPEKとの溶解性には、大きな違いが見られなかったが、HBPEK-EEとLPEK-EEでは違いが見られた。この溶解性の違いは、ハイパーブランチポリマーの分岐構造により溶媒への親和性が向上したであると考えられる。

Table 2 Solubility of Polymers

Solvent	HBPEK	LPEK	HBPEK-EE	LPEK-EE
THF	○	○	○	△
酢酸エチル	×	×	○	×
ジクロロメタン	×	×	○	△
クロロホルム	×	×	○	△
DMSO	○	○	○	△
DMAc	○	○	○	△
DMF	○	○	○	△
NMP	○	○	○	△
ヘキサン	×	×	×	×
トルエン	×	×	○	×
エーテル	×	×	×	×
アセトン	○	△	○	×
メタノール	×	×	×	×
エタノール	×	×	×	×
H ₂ O	×	×	×	×

○：可溶，△：一部不溶，×：不溶

【まとめ】

無水フタル酸構造を有する AB₂ モノマー(1,3-bis(3,4-dicarboxyphenoxy) benzene dianhydride)のフリーデル・クラフツアシル化自己縮合反応によって、フタル酸を末端に有するハイパーブランチポリエーテルケトン(HBPEK)を合成した。同様に AB モノマー(4-phenoxyphthalic anhydride)から、カルボキシル基を有するポリエーテルケトン(LPEK)を合成した。得られた HBPEK と LPEK の分子量はそれぞれ 12000-224000, 13000-37000, IEC は 6.4-7.4 mmol/g, 4.2-4.4 mmol/g であった。¹H NMR スペクトル, DEPT スペクトルによる HBPEK と LPEK の構造解析を行った。

【参考文献】

- 1) Y. Shi *et al.*, *Polym J.*, **2014**, *46*, 722.
- 2) C. F. Shu, C. M. Leu, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 100.
- 3) Fei. Wang *et al.*, *Macromolecules*, **1993**, *26*, 3826.

【謝辞】

本研究は JSPS 科研費 26870183, 17K17709 の助成を受けたものです。