[bmim][Cl]/AlCl₃ 溶媒系 Friedel-Crafts 反応による ポリ(エーテルケトン)ブロック共重合体の合成とその性質 群馬大院理工 [○]斎藤瑞樹・山延健・米山賢

Abstract : Commercial PEKK copolymers have only random structure, because of their poor solubility. PEKK block copolymers would be expected to exhibit various physical properties. In this study, PEKK block copolymers (η_{inh} : 0.23~0.43 dLg⁻¹) with different chain lengths using different block components consisted of terephthalic acid and isophthalic acid with diphenyl ether would be prepared by two-pot two-step methods using Friedel-Crafts reaction in ionic liquid / AlCl₃ solvent system via each oligomer (η_{inh} : 0.17~0.18 dLg⁻¹). Obtained PEKK block copolymers are conformed by two analytical methods such as NMR spectroscopy and DSC measurement. Block copolymer exhibited glass transition temperature, crystallization temperature, and melting point, originated from each oligomers.

1. 諸言

ブロック共重合体は、熱可塑性エラストマー、接着剤などとして数十年前から工業的に利用されている¹⁻²⁾。このブロック共重合体の逐次重合による合成では、1段階目に各ブロック成分を合成し、2段階目でそれらブロック成分同士を連結させる2段階法が適している。 その際、2段階目での反応をスムーズに進行させるためには、均一な重合溶液とする必要が ある。イオン液体/AlCl₃溶媒を溶媒兼触媒とするポリエーテルケトンの合成では、これまで の有機溶媒を用いる合成方法とは異なり、均一な高分子溶液を得る事ができる。本研究で は、このイオン液体/AlCl₃溶媒を用いる合成方法を活用して、2段階法により様々な鎖長の ポリエーテルケトンケトン(PEKK)ブロック共重合体を合成した(Fig 1)。さらに、得られた PEKK ブロック共重合体の物性について、ブロック単独との比較や鎖長の異なる PEKK ブ ロック共重合体を比較することで詳細に調べた。

2. 実験

1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロ リド([bmim][Cl]) (12 mmol) と AlCl₃(18 mmol) を窒素雰囲気下 60°C で一晩撹拌することで作成した重合溶 媒 2 つに対して、1 つにテレフタル酸 クロリド (0.5 mmol) とジフェニルエ ーテル (0.5+ α mmol) を、もう1つに イソフタル酸クロリド (0.5 mmol) と ジフェニルエーテル (0.5- α mmol) を 加えて、それぞれ窒素雰囲気下 60°Cで



Fig 1. Two-step polymerization to synthesize PEKK multiblock copolymers

1時間撹拌し両オリゴマー溶液を作成した。その後両オリゴマー溶液を混合し、60℃でさら に6時間撹拌した。重合後、反応溶液を希塩酸に投入し、析出物を熱メタノールで洗浄・減 圧乾燥して目的のブロック共重合体を得た。

100

80

8 60

Yield

20

0

3. 結果と考察

1 段階目のオリゴマー溶液作成時に両モノ マーを当量用いないことで、末端構造が明確 で分子量が異なるオリゴマー溶液を作成した (DPE 0.5± α mmol(α :0.005~0.05)/ジ カルボン酸 0.5 mmol)。得られた 2 種類のオ リゴマーを混合してオリゴマー末端を反応さ せることでブロック共重合体を合成した。こ の際に得られたブロック共重合体の名称は、 ジカルボン酸(テレフタル酸:T、イソフタ



こく、十分に反応が進んたためと考えられ る。また、いずれの共重合体の固有粘度 も、モノマー同士の比率が 10:9 で合成し たオリゴマー自体 (T10 あるいは I10)の 固有粘度約 0.20 dLg⁻¹ (Fig. 2 中の破線) よりも高くなっており、各ブロック成分を 構成するオリゴマー同士が反応して結合し ていることが推察される。

合成した TXIY(%%)(X or Y=10)の DSC
測定を行った(Fig 3)。なお、Fig. 3 では、
中央の T10I10 の DSC 曲線(青線)に対し
て、上下に離れる DSC 曲線ほど X あるいは Y の値
が小さくなっている。すなわち、各ブロック鎖長の
差が大きくなっており、①140~200℃、②
240~310℃、③310~390℃の 3 つの領域で、ピーク
が観測された。

Fig 4 に、①140~200℃の温度範囲の DSC 曲線を示す。T10I10 では、T-PEKK のガラス転移点
(174℃)と I-PEKK の結晶化温度付近(210℃)に他の



T10I1 T10I3 T10I5 T10I10 T5I10 T3I10 T1I10 TXIY (% %)

Fig. 2. Synthesis of TXIY(%%) (fix X or Y = 10).

0.6

0.5

0.4

0.3

0.2

0.1

0

Viscosity of T10, I10

qL

Fig 3. DSC curve for TXIY(%%)



Fig 4. DSC curve for TXIY(%%) from 140 to 200°C.

日本ポリイミド・芳香族系高分子会議

共重合体とは異なるピーク(160~195℃)が観測さ れた。これは、T10I10の固有粘度が 0.43 dLg⁻¹ と最も高く、1本の鎖に両ブロック成分が十分組 み込まれ、ガラス転移点 (T-PEKK 由来, 170℃ 付近)と結晶化温度(I-PEKK, 200℃付近)が他の共 重合体比べて顕著に観測されたためである。

Fig 5 に、②240~310℃の温度範囲の DSC 曲線 を示す。Fig.5 では、各ブロック鎖長の差が大きく なるにつれ、ブロック成分の結晶化に起因するピ ークが高温側にシフトしていく事が観測された。 ただし、T1I10 と T10I1 では、分子量が小さいた め結晶化温度が低温側に観測される事となった。

Fig 6 に、③310~390℃の温度範囲の DSC 曲線 を、T-PEKK オリゴマーの測定結果と共に示す。 T10I10 は、他の共重合体よりも明らかに融解温度 が低温側に観測された(330~340℃)。それに対し て、その他の共重合体では、高い温度で融解が観 察され、さらに、Fig.5 と同様に、各ブロック鎖長 の差が大きくなるにつれ、高温側にシフトしてい



Fig 5. DSC curve for TXIY(%%) from 240 to 310°C.



Fig 6. DSC curve for TXIY(%%) from 310 to 390°C.

った。T1I10 と T10I1 では、T-PEKK オリゴマーと同程度の温度範囲で融解温度が観測さ れた。

7 種類の PEKK ブロック共重合体の重合後の後処理で得られた粉末試料の WAXD 測定を 行ったところ、いずれも回折ピークが観測されず、非晶であることがわかった。そこで、結 晶化度を高めるために粉末試料をホットプレス(210℃, 1h)した。結晶化度を高めた 7 種類の 試料の WAXD 像を Fig 8 に示す。



Fig 7. Thermal treatment of PEKK block copolymers powder.



Fig 8. WAXD patterns of PEKK block copolymer.

全ての試料で円環状の反射が観察され、非晶部分がランダムに結晶化したことがわかった。これらの測定データをより詳しく解析するために、得られた WAXD 像を赤道方向への 2 次元プロファイルを切り出して、20 プロファイルを作成した(Fig 9)。さらに、結晶・非

日本ポリイミド・芳香族系高分子会議

晶のピーク分離を行い、非晶成分のピークを Fig 10 に示す。

Fig 9 では、いずれの試料でも低角側から[010]、 [110]、[111]、[200]に相当する4つの回折ピークが 観察された。T10I10 では、各ブロック成分が最も短 いことから、ピーク強度が弱く、X.Yの数値が小さく なるに従い、すなわち、各ブロック成分が増加するに 従い、ピーク強度が強くなった。Fig 9, 10 から、 T10I3 では、他の共重合体よりも明らかに回折ピーク および非晶晶成分の積分強度が大きくなった。T10I1 と T10I3 が共に I-PEKK 鎖長が長くて非晶となりや すく、T10I1の方が非晶晶成分の積分強度が大きく なるはずである。しかし、DSC 測定(Fig 5)の結果 から、T10I1の結晶化温度(277℃)はT10I3の結晶 化温度(294℃)よりも低く、T10I1の方がT10I3よ りも結晶化しやすく非晶成分がより結晶化したた め、その非晶成分の積分強度が減少し、この様な結 果になったものと考えられる。



Fig 9. WAXD profile of PEKK block copolymers.



Fig 10. WAXD profile of amorphous peak separation

4. 結論

テレフタル酸クロリドおよびイソフタル酸クロリドを使用した2段階重合法により高分子 鎖長の異なる7種類のブロック共重合体 TXIY(X or Y=10)の合成を行った。X,Y の値が10 に近いオリゴマー溶液を混合するほど固有粘度は高くなり、T10I10 で 0.43 dLg⁻¹となっ た。得られたブロック共重合体の固有粘度は、各オリゴマーで成分ある T10,I10 の固有粘 度約 0.20 dLg⁻¹よりも高く、各ブロック成分が連結していることが示唆された。DSC 測定 では、X あるいは Y の値が小さく、すなわち、各ブロック鎖長が異なるにつれ、結晶化およ び融解に起因するピークが高温側にシフトしていく事が観測された。得られた粉末試料の WAXD 測定では、PEKK マルチブロック共重合体のブロック鎖長の違いにより、回折ピー クの強度が異なった。T10I3 では、他の共重合体よりも明らかに非晶成分の積分強度が大き く、非晶成分の割合が大きいことが観測された。

5. 参考文献

1) 斎藤瑞樹,山延健,米山賢,「イオン液体/AlCl₃溶媒系での Friedel-Crafts 反応による各 種ポリ(エーテルケトン)ブロック共重合体の合成」,令和3年度日本化学会関東支部群馬地 区研究交流発表会, P040 (2021).

 2)斎藤瑞樹,山延健,米山賢,「[bmim][Cl]/AlCl₃溶媒系 Friedel-Crafts 反応による各種ポリ (エーテルケトン)ブロック共重合体の合成とその性質」,第 71 回高分子学会年次大会, 1D24 (2022).