

ハイパーブランチポリエーテルケトンの架橋ビーズの合成と評価

(東工大物質理工) [○]中田颯弥, 石原智美, 畠山敏, 早川晃鏡, 難波江裕太

【要旨】

フタル酸末端を有するハイパーブランチポリエーテルケトン在水熱条件下で固体酸触媒として利用するため、ポリマーの架橋ビーズ化を試みた。ジフェニルエーテルを架橋剤とすることにより、水熱条件下で固体酸触媒として作用する架橋ビーズの合成に成功した。

【緒言】

再生可能なバイオマスから付加価値の高い化学物質への変換において、セルロースの加水分解によるグルコースの生成が注目されている。セルロースの加水分解には酸触媒が有効である。また、生成物との分離の容易さから、硫酸などの液体酸よりも固体酸触媒の利用が望ましい。Kobayashi らは、フタル酸のような隣接置換基を有するカルボン酸が、グリコシド結合の加水分解に対し高い触媒活性を示すことを報告している^[1]。そこで、フタル酸構造を活性点とした固体酸触媒が開発できれば、セルロースの加水分解に有効であると考えられる。我々研究グループでは、末端官能基の数が多い、溶媒との親和性が高いなどの、ハイパーブランチポリマーとしての特長、および化学的、熱的安定性が高いという芳香族ポリエーテルケトンの特長が、触媒反応で有効に作用すると考え、研究を行なってきた^[2, 3]。既に、フタル酸末端を有するハイパーブランチポリエーテルケトン(HBPEK-(COOH)₃)の合成を報告している^[4]。本研究では、ジフェニルエーテルを架橋剤として用いた架橋反応を検討し、水熱条件下で固体酸触媒として作用する架橋ビーズの合成を検討した。

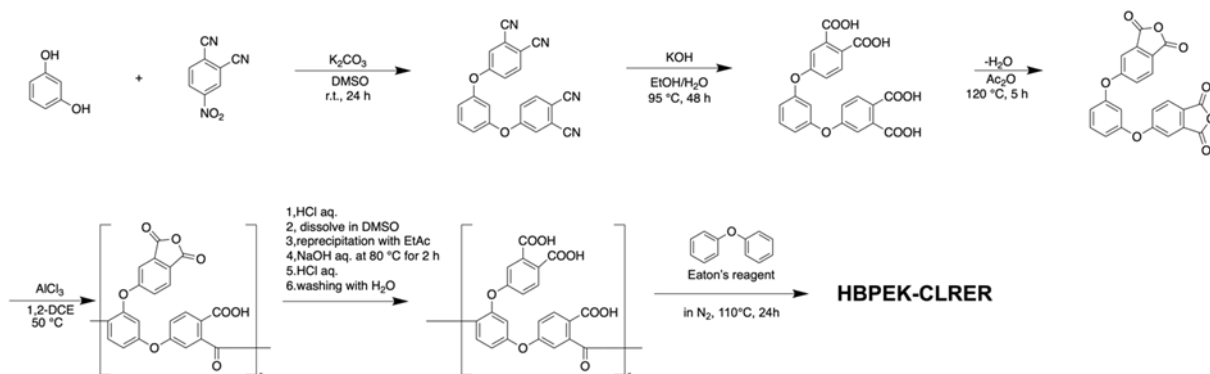


Fig. 1. Synthetic scheme.

【実験】

・HBPEK-CLRER の合成

既報^[2]に従い、(HBPEK-(COOH)₃)の合成を行なった。ボールミル (Dry → WetBM)で粉碎した(HBPEK-(COOH)₃)、ジフェニルエーテルおよびイートン試薬を加え、系内を窒素置換後、110℃で24時間攪拌した。反応終了後、水に反応溶液を注ぎ、水中に分散させて洗浄後、吸引濾過により濃茶色固体を回収した。次に、その個体をDMFに分散

させて洗浄後、吸引濾過により濃茶色固体を回収し、70°Cで一晩真空乾燥させ、濃茶色固体を得た。得られた固体を6 Mの水酸化ナトリウム水溶液に分散させ、80°Cで2時間攪拌した。反応終了後、1 Mの塩酸水溶液で再沈殿し、吸引濾過により濃茶色固体を回収した。続いて、H₂O/IPA(1/1)混合溶液中に分散させて洗浄後、吸引濾過により固体を回収、80°Cで一晩真空乾燥したのち、濃茶色固体(HBPEK-CLRER)を得た。

・IEC 測定

得られた試料約30 mgを4.0 mlの0.1 M水酸化ナトリウム水溶液中で24時間攪拌し、超純水16.0 mlを加えて希釈した。得られた水溶液を0.01 M塩酸水溶液で滴定し、イオン交換容量(IEC)を算出した。

・熱水条件における耐熱評価

ACE GLASS 社製耐圧チューブ15 mlに各種試料20 mgと超純水15 mlを加えて、150°Cで30分間攪拌した。室温まで冷却後濾過し、水不溶物と水可溶物とを回収、80°Cで一晩真空乾燥することにより、熱水条件における耐熱評価を行った。

【結果と考察】

Figure 2にHBPEK-(COOH)₃の¹H NMRの結果を示す。既報と良い一致を示したことから、架橋ポリマー(HBPEK-CLRER)が得られたことが示唆された。Table 1にポリマーのイオン交換容量を示す。架橋前のポリマーHBPEK-(COOH)₃に比べ、IECの減少が見られた。しかし、セルロース加水分解時の反応条件(水熱条件)時の不溶化に成功した。

Figure 3及び4にそれぞれのポリマーにおけるTG, DTGの結果を示す。DTG曲線のピークを基にそれぞれのポリマーにおける熱分解の段階(Stage)を分類し、ピークの温度と重量減少をもとに分岐明日官能基を特定した。2つの曲線を比較したとき、Stage IIIに見られるカルボキシル基の脱炭酸が架橋ポリマーHBPEK-CLRERでは見られなかった。この結果から、モノカルボン酸を介した架橋構造の形成が示唆された。

合成したHBPEK-CLRERをセルロースの加水分解反応の触媒として評価したところ触媒活性を示すことが示唆された。

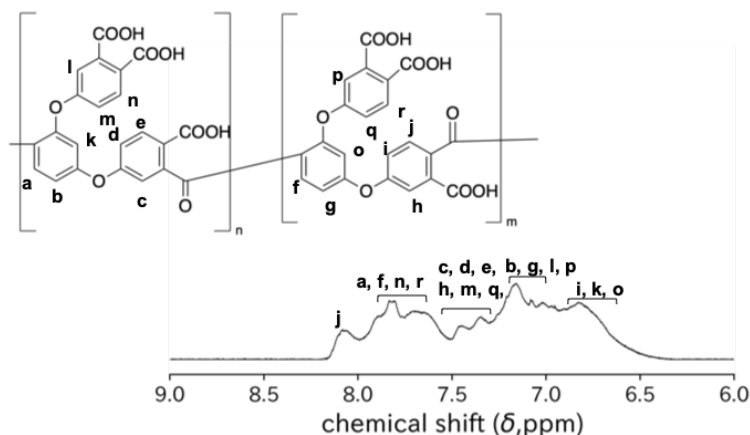
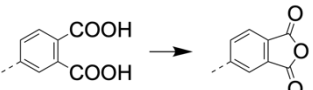
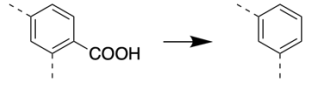
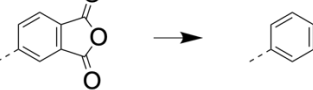


Fig. 2. ¹H NMR spectrum of HBPEK-(COOH)₃.

Table 1. ポリマーのイオン交換容量

	イオン交換容量 (mmol/g)
HBPEK-(COOH) ₃	8.08
HBPEK-CLRER	5.10

Table 2. TG で分解した官能基の Stage 分類.

Stage	
I	Moisture
II	
III	
IV	
V	Carbonization

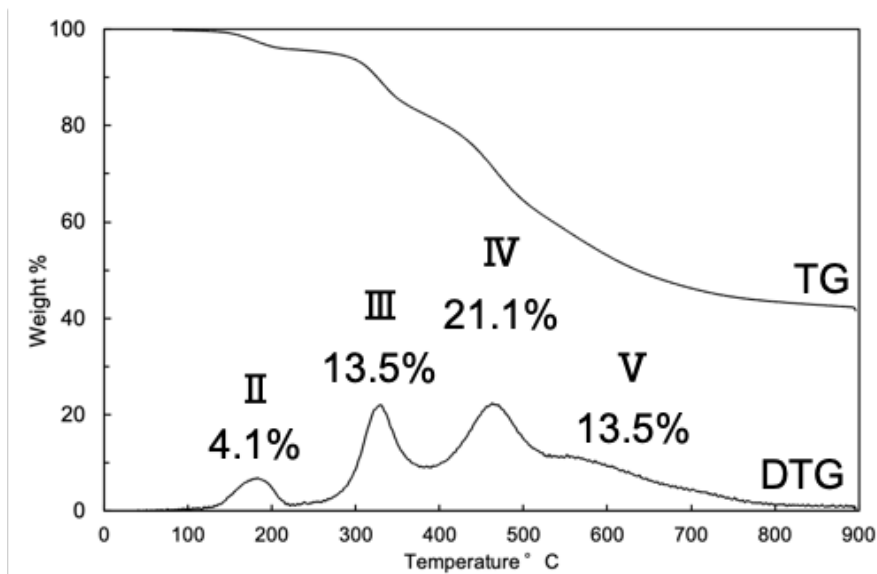


Fig. 3. TG and DTG curve of HBPEK-(COOH)₃.

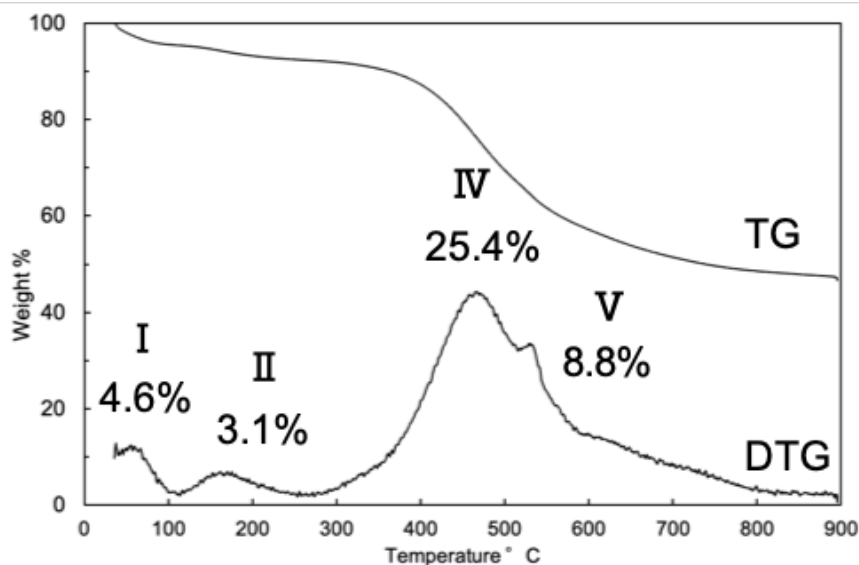


Fig. 4. TG and DTG curve of HBPEK-CLRER.

【結論】

HBPEK-(COOH)₃を架橋することで、水熱条件下において不溶である HBPEK-CLRER が得られた。ジフェニルエーテルを架橋剤、イートン試薬を縮合剤に用いることで、末端フタル酸ユニットを介することなく、モノカルボン酸を介した架橋反応が進行することが明らかになった。合成した HBPEK-CLRER はセルロースの加水分解反応において触媒活性を示した。

【謝辞】

セルロースの加水分解反応は小林広和先生（東京大学）のご指導をいただきました。

【参考文献】

- [1] H.Kobayashi et al., *J. Phys. Chem. C* (2015) 119, 20993.
- [2] Y.Nabae et al, *Polymer* (2018) 137, 324.
- [3] Y. Nabae et al, *High Perform. Polym.* (2017) 29, 646.
- [4] Y. Nabae et al., *Polym J* (2018), 50, 1149.