

2,3,4,5,6-Pentafluorobenzoic acid を原料とする フッ素含有ポリエーテルオキサジアゾールの合成

岡山大 環境理工 佐藤奈津子・田中 健・山崎慎一・木村邦生

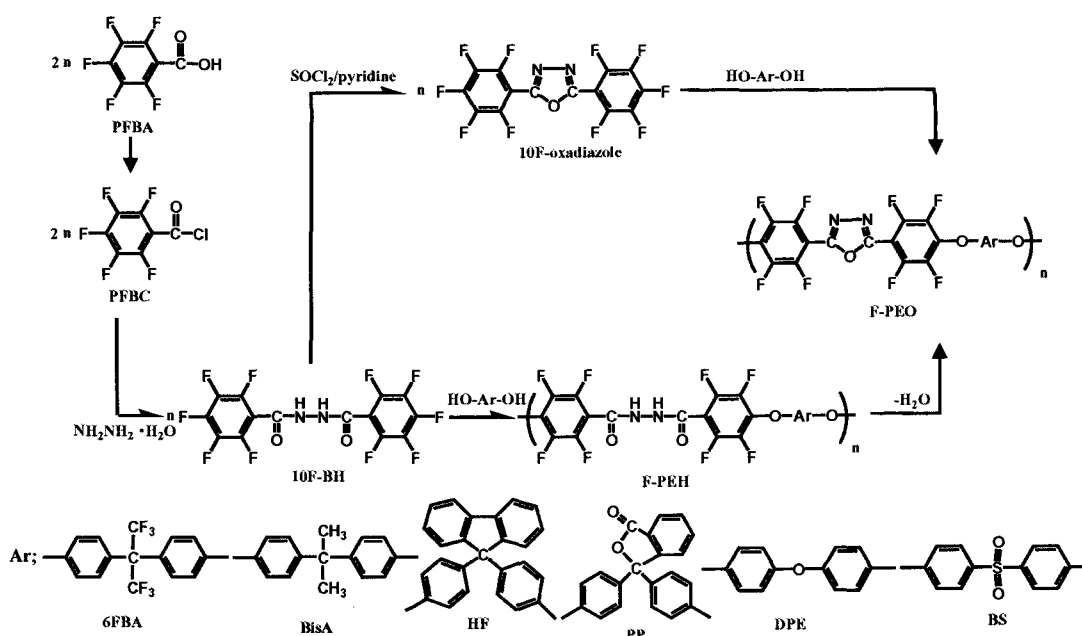
ABSTRACT: Novel fluorine-containing poly(arylether 1,3,4-oxadiazole)s (F-PEO) were synthesized by nucleophilic aromatic substitution reaction of 2,5-bis(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)-1,3,4-oxadiazole (10F-oxadiazole) and various bisphenols in the presence of potassium carbonate. The polymerizations were carried out at 30°C in 1-methyl-2-pyrrolidinone to avoid the gelation by cross-linking reaction at *para* and *ortho* carbons to 1,3,4-oxadiazole ring of 10F-oxadiazole. The polymers obtained by stopping just before the gelation were all *para* connected linear structures confirmed by NMR. The obtained F-PEOs showed excellent solubility and afforded tough transparent films by solution casting method. They also exhibited high Tg depending on the molecular structure and it was tunable with the bisphenols in the range of 157 to 257°C. They showed good thermal stability and excellent hydrophobicity due to the incorporation of 2,3,5,6-tetrafluoro-1,4-phenylene moiety.

1. 緒言

剛直性高分子であるポリオキサジアゾールはその複素環を含む構造に由来して、優れた機械特性、熱特性を発現するため、原子炉や宇宙空間のような極限環境材料や電気電子材料などとして次世代の高性能高分子として期待されている。しかし、剛直構造であるために、不溶不融であり成型加工が困難であるという欠点を併せ持っている。一般に、芳香族高分子にフッ素原子を導入すると主鎖間の凝集力を弱めることで可溶性が付与でき、成型加工性を向上させることができる。

本研究室では、これまでに医薬や農薬の中間体として工業的に廉価な 2,3,4,5,6-pentafluorobenzoic acid (PFBA) を原料として用い、2,3,5,6-tetrafluoro-1,4-phenylene 構造を含有するポリエーテルケトン¹⁾、ポリエーテルアミド²⁾ を合成し、フッ素導入により、芳香族高分子に耐熱性、透明性、可溶性が付与できることを見いだしてきた。

そこで本研究では、PFBA を原料とした、新規フッ素含有ポリエーテルオキサジアゾール (F-PEO) を合成し、その特性評価を行った。



Scheme Synthesis of F-PEO

2. 実験

(1)モノマー合成 1：PFBA と塩化チオニルから合成した 2,3,4,5,6-pentafluorobenzoyl chloride(PFBC)を NMP に溶解した。溶液を-10℃に冷却後ゆっくりヒドラジン水和物を滴下し-10℃で 5 時間反応した。生成物を水中に投入後、ろ過、乾燥した。生成物をメタノール、水で再結晶し 10F-BH を合成した。

モノマー合成 2：10F-BHをピリジンを溶解した塩化チオニルに加え 2 時間還流後、過剰の塩化チオニルを蒸留し、2 時間減圧乾燥した³⁾。生成物をメタノールで再結晶して 10F-oxadiazole を合成した。

(2)ポリマー合成 1：ビスフェノールと等モル量の炭酸カリウムを加え、NMP 中トルエンを用いた共沸脱水によりカリウム塩とした。溶媒の温度が 30℃になってから等量の 10F-BH または 10F-oxadiazole を加え、所定の時間重合した。重合終了後、反応溶液を 5%酢酸水溶液に投入し、水、メタノールで洗浄後、沈澱したポリマーを濾別し、50℃で一晩減圧乾燥した。

ポリマー合成 2：50ml の三口フラスコにモーターつき攪拌翼をとりつけ、1.0M の水酸化ナトリウム水溶液にビスフェノールと塩化ベンジルトリエチルアンモニウムを溶解した。溶液を激しく攪拌しながら、10F-oxadiazole を溶かしたニトロベンゼンを室温で一度に加え、20 時間反応した。反応溶液を水中に投入、沈澱したポリマーを濾別し、50℃で一晩減圧乾燥した。

3. 結果と考察

モノマー合成:PFBCとヒドラジン水和物との反応により収率 66.9%で 10F-BHを合成した。10F-BHを塩化チオニル、ピリジンをを用いた環化反応により 10F-oxadiazole を収率 48.5%で合成した。合成した 10F-BHおよび 10F-oxadiazoleはIRおよび¹H-NMR、¹⁹F-NMRにより構造確認を行った。DSCで測定した融点は 10F-BHが 273℃、10F-oxadiazoleが 160℃であった。

ポリマー合成：

PFBAから芳香族求核置換反応を用いてポリエーテルオキサジアゾール(F-PEO)を合成する際、二つの合成経路が考えられる。一つはヒドラジド内包モノマーである 10F-BHを合成し、ビスフェノキッドとの芳香族求核置換反応によりポリエーテルヒドラジド(F-PEH)を合成後、脱水環化によりF-PEOを合成する方法である。一般的な芳香族求核置換反応は塩基性条件下、高温で重合が行われるため、ヒドラジド骨格が加水分解する可能性がある。しかし、本研究においては芳香族炭素にフッ素原子が高度に置換され、芳香族求核置換反応に対する反応性が高く、比較的低温で重合が可能であること、および、フッ素原子がヒドラジド骨格を保護し加水分解を抑制することでF-PEHの合成が可能であると考えた。10F-BHはフェノキッドの求核置換反応に対し pentafluorophenyl基のヒドラジド骨格に対して*ortho*位と*para*位の芳香族炭素がともに反応性を有しているため、*ortho*位で反応が起こると架橋ゲル化反応により生成ポリマーが不溶化してしまう。したがって、ヒドラジド骨格に対して*ortho*位で反応が起こらず、*para*位の炭素のみで選択的に求核置換反応を起こさせる必要がある。そこで 6FBAを用いて重合条件の検討を行った。

150℃、1 時間重合したところ、生成物は粘調な茶色い固体となった。IR測定により重合反応のエーテル結合に基づくピークは確認できたが、ヒドラジド骨格に由来するピークが減少しており、高温のため加水分解が起こったと考えた。そこで、温度を 80℃にして重合条件を検討したが、加水分解が抑制できず高分子量体を得ることはできなかった。そこで、二つ目の合成経路である、オキサジアゾール内包モノマーである 10F-oxadiazoleとビスフェノキッドとの芳香族求核置換反応を用いたF-PEOの合成を検討した。10F-BH同様、6FBAを用いて重合条件の検討を行った。10F-oxadiazoleは芳香族求核置換反応の反応性が著しく高く、80℃で重合を行うと*ortho*位でも反応が起こり、5 分で架橋が進行し得られた生成物はDMAcに全く不溶となった。そこで 30℃という低温で重合を行ったところ、重合時間 2 時間までは架橋反応は見られなかったが、3 時間で架橋反応が起こった。そこで、重合を 2 時間で止め得られたポリマーの¹⁹F-NMR測定したところ 6FBAに基づく -58.6ppm、ベンゼン環のフッ素に基づく -132.0ppm、および -148.2ppmの三本ピークが検出され、*para*位でつながった直線構造であることを確認した。ま

Table 1. Polymerization results of 10F-BH with 6FBA^a

Run No.	Polymerization condition		Yield (%)	η_{sp}/c (dL/g) ^b
	Temp (°C)	Time (h)		
1	30	20	0	-
2	80	5	57.4	0.14
3	80	10	68.7	0.10
4	80	20	27.4	-
5	150	1	70.3	0.18

a: Polymerizations were carried out in NMP at a concentration of 25% in the presence of potassium carbonate.

b: measured in DMAc at a concentration of 0.5g·dL⁻¹ and 25°C.

c: not measured.

た、IR測定によりオキサジアゾール基に由来する 1500cm^{-1} 、 1000cm^{-1} のピークおよび重合反応に基づくエーテル基に由来する 1230cm^{-1} のピークを確認し、オキサジアゾールが加水分解することなく重合反応が進行していることが分かった。他のモノマーについても同様に架橋反応が起こる前に重合を終了し、DMAcに可溶性直鎖状F-PEOを得た。 η_{sp}/C は $0.34\text{--}0.72\text{dL/g}$ であり、溶液キャスト法により無色透明で強靱なフィルムを調製することができた。また、界面重縮合でのF-PEOの合成も検討した。溶媒にニトロベンゼン、水酸化ナトリウム水溶液、相関移動触媒として塩化ベンジルトリエチルアンモニウムを使うことにより、 $\eta_{\text{sp}}/C=0.24\text{dL/g}$ のF-PEOを得ることができた。10F-oxadiazoleの芳香族求核置換反応における反応性の高さから界面重縮合によってもポリマー合成が可能であることがわかった。

Table 2. Results of polymerization of 10F-oxadiazole and various bisphenols

Polymer codes ^a	Polymerization conditions					Yield (%)	η_{sp}/c (dL/g) ^c
	Procedure ^b	Solvent	Base	Temp (°C)	Time (h)		
F-PEO(6FBA)	S	NMP	K ₂ CO ₃	80	5 min	gelation	- ^d
F-PEO(6FBA)	S	NMP	K ₂ CO ₃	30	1	63.2	0.25
F-PEO(6FBA)	S	NMP	K ₂ CO ₃	30	2	95.0	0.67
F-PEO(6FBA)	S	NMP	K ₂ CO ₃	30	3	gelation	-
F-PEO(BisA)	S	NMP	K ₂ CO ₃	30	6	97.2	0.44
F-PEO(HF)	S	NMP	K ₂ CO ₃	30	3.5	97.7	0.34
F-PEO(PP)	S	NMP	K ₂ CO ₃	30	6	92.2	0.36
F-PEO(DPE)	S	NMP	K ₂ CO ₃	30	2	88.8	0.70
F-PEO(BS)	S	NMP	K ₂ CO ₃	30	4	88.6	0.72
F-PEO(BisA)	I	NB ^e / water	NaOH	25	24	67.5	0.24
PEO(6FBA)	S	NMP	K ₂ CO ₃	180	20	98.3	0.30
PEO(BisA)	S	NMP	K ₂ CO ₃	180	20	87.3	0.17 ^f

a: Polymer codes are shown in Scheme . b: S: Solution polymerization carried out at a concentration of 25 %. I: Interfacial solution polymerization carried out with 0.5 mmol 10F-oxadiazole and 0.5 mmol BisA in the presence of 2.2×10^{-5} mol benzyltriethylammonium chloride in 5 ml of nitrobenzene and 4ml of 1mol/l aqueous NaOH solution. c: measured in DMAc at concentration of 0.5g/dl and 25°C. d: not measured. e: NB: nitrobenzene f: measured in conc. H₂SO₄ at concentration of 0.5g/dL and 25°C.

特性評価：合成したF-PEOのキャラクターゼーションを行った。結果をTable 2に示す。比較のためフッ素を含まないポリエーテルオキサジアゾール(non-F-PEO)も合成し⁴⁾、同様に評価した。DSCを測定したところ、F-PEOは非晶性であり、融点は示さなかった。また、ガラス点移転は157 - 257°Cと高い値を示した。TGAで評価した10%重量減少温度が494-521°Cと良好な値を示した。また、F-PEO(6FBA,BisA)はnon-F-PEO(6FBA,BisA)より耐熱性は劣ったものの、芳香族高分子として優れた耐熱性を保持していることが分かった。特にビスフェノールにバルキーな部位を持

Table 3. Characterization of F-PEOs

Polymer codes	Tg (°C) ^a	TGA (°C) ^b			Water contact angle (degree)
		5% wt loss	10% wt loss	Char yield (%) ^c	
F-PEO(6FBA)	196	460	501	51	91.5
F-PEO(BisA)	173	476	497	61	93.9
F-PEO(HF)	257	493	521	73	90.2
F-PEO(PP)	236	462	494	64	88.4
F-PEO(DPE)	157	488	507	60	91.6
F-PEO(BS)	227	484	507	60	90.2
PEOz-6FBA	198	518	542	656	86.1
PEOz-BisA	197	495	519	54	- ^d

a: Tg was measured by DSC with a heating of $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ in nitrogen.

b: TG was performed with a heating rate of $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ in nitrogen.

c: Char yield at 600°C in nitrogen.

d: not measured.

Table 4. Solubility of polymers^a

Polymer codes	Solvent						
	H ₂ SO ₄	NMP	DMAc	THF	CHCl ₃	Ethyl acetate	Toluene
F-PEO(6FBA)	+	+	+	+	+	+	+
F-PEO(BisA)	+	+	+	+	+	+	+
F-PEO(HF)	+	+	+	+	+	+	+
F-PEO(PP)	+	+	+	+	+	+	+
F-PEO(DPE)	+	+	+	+-	+-	-	+-
F-PEO(BS)	+	+	+	+	-	-	-
PEO-6FBA	+	+	+	+	+	+-	+
PEO-BisA	-	-	-	-	-	-	-

a: +:soluble +- :partially soluble - :insoluble

つ PP, BS においては 200°C 以上の高い Tg を示し、カルド型ビスフェノールである HF は Tg、10% 重量減少温度だけでなく、600°C における重量残存率も 73.1% という高い値を示した。

溶媒キャスト法によりフィルムを作製し、水との接触角を測定した。比較のために合成した芳香環にフッ素が置換されていない non-F-PEO(6FBA) では 86.1° であるのに対し、F-PEO(6FBA) は 91.5° の値を示した。その他の F-PEO においても 90° 以上の高い値を示し、フッ素導入による撥水性の向上を確認した。

溶解性試験を行った。結果を Table3 に示す。合成した F-PEO は NMP や DMAc などの非プロトン性極性溶媒に加え THF にも良好な可溶性を示した。特に、F-PEO(6FBA)、F-PEO(BisA)、F-PEO(HF) においては、THF のみならず、クロロホルム、トルエン、酢酸エチルと言った揮発性有機溶媒にも良好な可溶性を示した。

次に、F-PEO(6FBA) を用いて動的粘弾性を測定した。non-F-PEO(6FBA) のフィルムはもろく測定することができなかつた。Fig.1 に測定結果を示す。測定条件は測定周波数 110Hz、振幅 16 μm 、静的張力 10gf で行った。-100°C 付近に現れる γ 分散は芳香族ポリマーに特徴的なジフェニルエーテル骨格のフェニレン環のねじれ振動に起因すると考えられる。また、Tg に対応する α 分散が 180°C 付近に現れ、180°C までは約 1000MPa の弾性率を保持することがわかった。

合成したポリマーをクロロホルムまたは THF を用いた溶媒キャスト法により製膜したところ、F-PEO は良好な透明性を示した。しかし、non-F-PEO(6FBA) は失透した。F-PEO(6FBA)、non-F-PEO(6FBA) を THF に溶解し、吸収スペクトルを測定した。結果を Fig.2 に示す。non-F-PEO(6FBA) の $\pi-\pi^*$ 遷移の吸収極大 λ_{Max} に比べ分極率の大きいフッ素原子導入により、F-PEO(6FBA) の λ_{Max} は低波長側に青色移動していた。また可視光領域に吸収がないことから、F-PEO(6FBA) の透明性の高さを確認した。

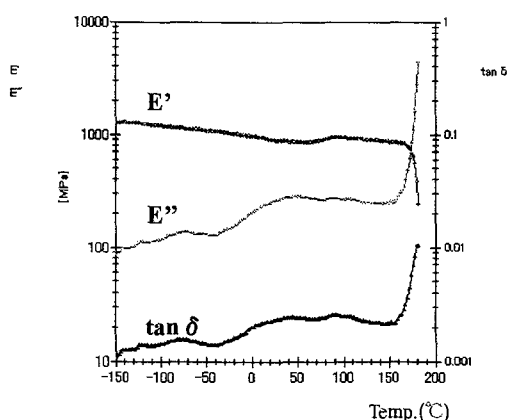


Fig. 1 Dynamic mechanical scan of F-PEO(6FBA)

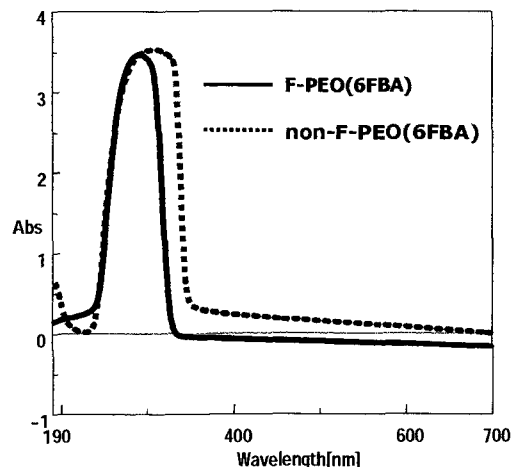


Fig. 2 Absorption spectrum
Absorption spectrum was measured in THF

4. 結論

ペンタフルオロ安息香酸を原料として、新規フッ素含有芳香族ポリエーテルオキサジアゾール (F-PEO) を合成することができた。また、合成した F-PEO は良好な熱特性を示し、フッ素原子導入により可溶性、撥水性ならびに透明性が向上した。

5. 参考文献

- 1) Kunio Kimura, Yumi Tabuchi, Yuhiko Yamashita, Patrick E. Cassidy, John W. Fitch and Yasunori Okumura, *Polymer for Advanced Technology*, **11**, 757-765, 2000
- 2) 木村邦生, 田中健, 佐藤奈津子, 山下祐彦, 第 53 回 高分子学会年次大会 *Polymer Preprints, Japan*, **53**(1), 531, 2004
- 3) Erwin Klingsberg, *Journal of the American Chemical Society*, **80**, 5786-5789, 1958
- 4) J.L.Hedrick, R.Twing, *Macromolecules*, **25**, 2021-2025, 1992

6. 謝辞

原料であるペンタフルオロ安息香酸を提供して下さった日本触媒株式会社に心より感謝申し上げます。