

ポリ (*p*-オキシベンゾイル) の成分分別重縮合 —フッ素モノマーが成分分別効果に及ぼす影響—

岡山大院環境 ○檜垣 泰士・山崎 慎一・木村 邦生

[要旨]

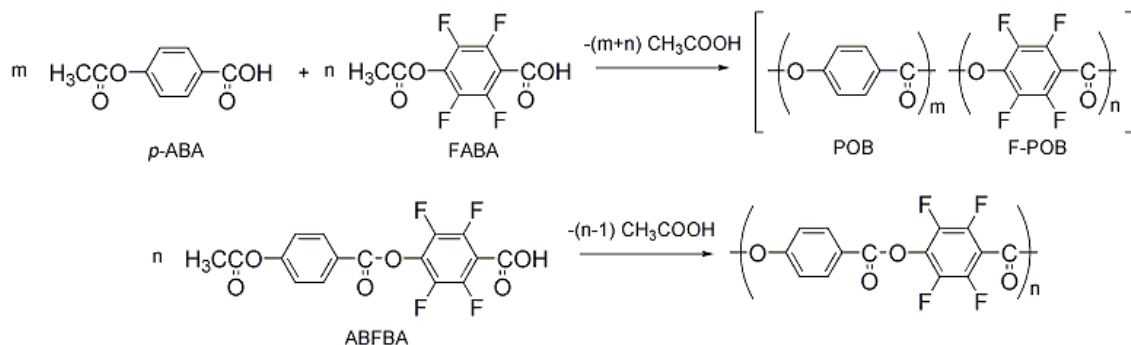
流動パラフィン(LPF)中で、*p*-アセトキシ安息香酸(*p*-ABA)と2,3,5,6-テトラフルオロ-4-アセトキシ安息香酸(FABA)のランダム共重合、並びに4-(4-アセトキシベンゾイルオキシ)-2,3,5,6-テトラフルオロ安息香酸(ABFBA)の重合を行うことでフッ素モノマーが成分分別効果に及ぼす影響を検討した。ランダム共重合では、ABAとFABAの仕込みモル比($\chi_f = [ABA]/([ABA]+[FABA])$)が50 mol%以上でポリマーの針状結晶が生成し、組成分析の結果、析出結晶中のオキシベンゾイル(OB)成分組成($\chi_p = [OB]/([OB]+[F-OB])$)は χ_f より著しく高く、ポリ(*p*-オキシベンゾイル)POBが選択的に生成することが分かった。2,3,5,6-テトラフルオロ-4-オキシベンゾイル(F-OB)成分を含む共重合オリゴマーは溶媒との相溶性が高いために析出し難く、相溶性の低いOBホモオリゴマーが選択的に結晶化したためと考えられる。ABFBAをモノマーとし、330°Cで重合を行うと針状結晶が得られ、その χ_p は97 mol%であった。液相中でのエステル交換反応によってオリゴマーの組成に偏りが生じた後、OBホモオリゴマーのみが選択的に結晶化したためであると考えられる。また、280°Cで重合を行うと χ_p は84 mol%となりF-OB成分含有量が増加した。

[緒言]

一般に、二成分のモノマーが共存する系で均一重縮合を行うと、モノマーの仕込みモル比に対応した組成を持つランダム共重合体が生成する。しかし、*p*-アセトキシ安息香酸(*p*-ABA)と*m*-アセトキシ安息香酸(*m*-ABA)の共重合を流動パラフィン中で行うと、*m*-ABAの仕込むモル比が30 mol%までは*p*-OBのみから成るPOB針状結晶が選択的に調製できることを見出した[1-4]。*p*-ABAの方が*m*-ABAよりも反応速度が速く、*p*-OBオリゴマーの方が溶媒に対する相溶性が低いことから、重合過程で誘起されるオリゴマーの結晶化過程で*m*-OB成分を含むオリゴマーが分別されたためである。このような結晶化過程での成分選択を伴う成分分別重縮合は、モノマーの反応性と相分離現象とを組み合わせさせた特異的な重合方法といえる。

FABAを脱酢酸重合して得られるポリ(2,3,5,6-テトラフルオロ-4-オキシベンゾイル)(F-POB)[5]は、芳香族ポリエステルが持つ優れた諸特性に加え、フッ素原子が置換しているために高い耐熱性、低誘電率、撥水性や可溶性が期待され、高性能高分子材料として注目される。また、オリゴマーと溶媒との相溶性が高いことが考えられ、*p*-ABAとの共重合により成分分別効果が期待できる。

そこで本研究では、*p*-ABAとFABAのランダム共重合、並びに*p*-ABAとFABAの交互ダイマーであるABFBAの重合を行い、フッ素モノマーが成分分別効果に及ぼす影響について検討した。

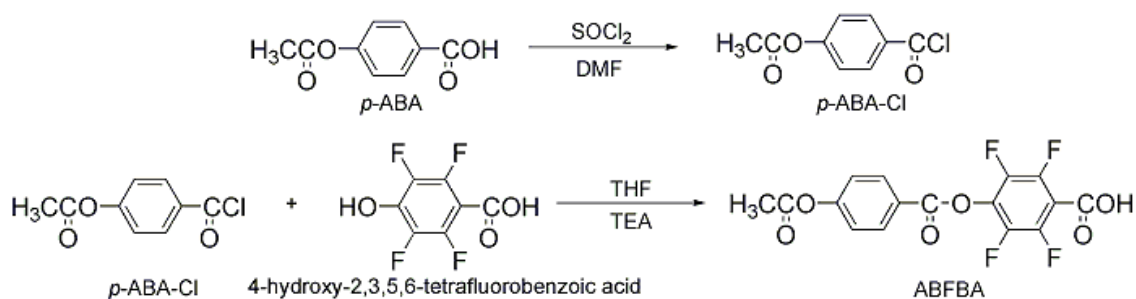


[実験]

・ ABFBA の合成

p-アセトキシ安息香酸クロライド (*p*-ABA-Cl) の合成：*p*-ABA を塩化チオニルに溶解させ、*N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) を数滴加え室温で攪拌し、均一溶液にした後、そのまま一晩反応させた。反応終了後、塩化チオニルを減圧留去した後、残存する反応物に *n*-ヘキサンを加え溶液を加熱し、濾過により DMF 塩酸塩を濾別した。濾液を冷凍庫内で一晩再結晶させ、白色固体の *p*-ABA-Cl を得た。

ABFBA の合成：4-ヒドロキシ-2,3,5,6-テトラフルオロ安息香酸とトリエチルアミン (TEA) を THF に溶解した。窒素雰囲気下この溶液を 0°C に冷却した後、*p*-ABA-Cl の THF 溶液を 30 分かけて滴下した。0°C で 2 時間攪拌した後、室温で 12 時間攪拌し、反応を完結させた。TEA の塩酸塩を取り除いた濾液に希塩酸を加えた後、THF を減圧留去し白色固体を得た。得られた固体を水洗した後、一晩減圧乾燥させて粗生成物を得た。ベンゼンと *n*-ヘキサンの混合溶媒から再結晶を行い、収率 70 % で ABFBA の白色固体を得た。



・ 重合

重合管に所定量の LPF とモノマーを仕込み、窒素雰囲気下で加熱した。昇温過程で攪拌によりモノマーを完全に溶解させた後、静置下で 6 時間重合した。析出したポリマーは熱時吸引濾過により回収した。得られたポリマーは加水分解後、液体クロマトグラフィーによる共重合組成分析を行い、 χ_p を算出した。

・ 反応速度測定

重合管に LPF と ABA または FAB A を仕込み、窒素雰囲気下で、重合温度まで昇温した。重合により発生する酢酸量を 0.1N の NaOH 水溶液で滴定し、それぞれのモノマーの反応速度を測定した。

[結果と考察]

ABA と FAB A

のランダム共重合の結果を Table 1 に示す。Run No. 1, 2 の χ_f が 30 mol% 以下の条件ではポリマーは析出なかった。Run No. 3, 4 の χ_f が 50 mol% 以上の条件でポリマー

Run No.	Monomer	Temp. (°C)	$\chi_f^{(b)}$ (mol%)	Yield (%)	$\chi_p^{(c)}$ (mol%)	Morphology
1	FABA	280	0	0		
2	ABA+FABA	280	30	0		
3	ABA+FABA	280	50	15	92	Needle
4	ABA+FABA	280	70	20	96	Needle
5	ABA	280	100	62	100	Needle

(a) Polymerizations were carried out in LPF at a conc. of 3% for 6h.

(b) χ_f stands for the content of *p*-oxybenzoyl moiety in feed.

(c) χ_p stands for the content of *p*-oxybenzoyl moiety in precipitates.

が析出したが、 χ_p は χ_f よりも著しく高く、得られたポリマーは POB であった。Figure 1

に ABA と FABA の反応速度測定の結果を示す。いずれの反応も 2 次反応速度式に従い、重合初期における反応速度定数 k_2 を算出したところ ABA は $1.8 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 、FABA は $1.4 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ であり、FABA の方が反応速度が速いことが分かった。この結果から、重合初期においては F-OB オリゴマーが優先的に生成するが、F-OB 成分を含む共重合オリゴマーは溶媒との相溶性が高いために析出し難く、相溶性の低い OB ホモオリゴマーが選択的に結晶化したことで成分分別効果が見られたと考えられる。Figure 2 には得られたポリマーの形態を示す。いずれの場合も POB と同様に針状の形態が観察された。このことから高次構造を形成する析出オリゴマー中に F-OB 成分が含まれていないことが示唆される。

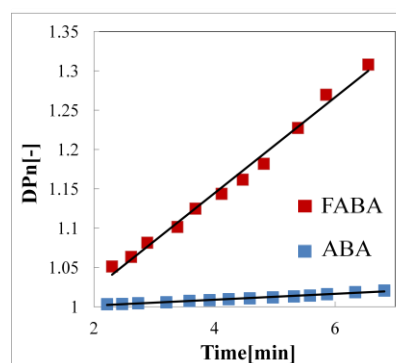


Figure 1 Kinetic plots of DPn as a function of time in polymerization of ABA and FAB A.

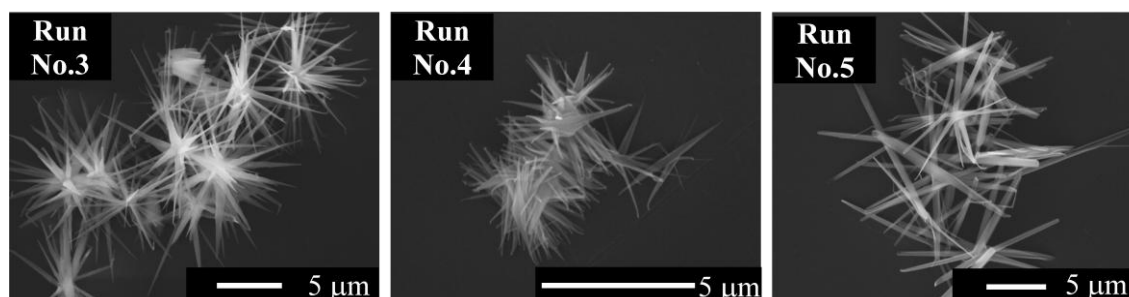


Figure 2 Morphology of precipitated polymers in Run No. 3, Run No. 4 and Run No. 5.

Run No.	Monomer	Temp. (°C)	Time (h)	$\chi_f^{(b)}$ (mol%)	Yield (%)	$\chi_p^{(c)}$ (mol%)	Morphology
6	ABFBA	330	6	50	10	97	Needle
7	ABFBA	280	6	50	6	84	Needle
8	ABFBA	330	0.5	50	>1	97	
9	ABFBA	280	0.5	50	>1	84	
10	ABA+ABFBA	280	6	66	10	98	Needle

(a) Polymerizations were carried out in LPF at a conc. of 3% for 6h.

(b) χ_f stands for the content of *p*-oxybenzoyl moiety in feed.

(c) χ_p stands for the content of *p*-oxybenzoyl moiety in precipitates.

ABFBA の重合結果を Table 2 に示す。収率は低いですが、Run No. 6 と Run No. 7 の条件でポリマーが析出し、その χ_p はそれぞれ 97 mol% と 84 mol% であった。同条件の重合初期である Run No. 8 と Run No. 9 の χ_p も同じ値であったことから、オリゴマーの析出が起こる前に組成の偏りが生じていることが示唆される。ポリ(エステル-チオエステル)の重合系ではこのような交互ダイマーを用いて重合した場合は交互共重合体の結晶が生成するが[6-8]、本重合系では成分分別効果が見られた。電気陰性のフッ素原子が置換した FAB A は $pK_a=1.51$ と酸性度が增大しており、エステル交換反応速度が増加すると考えられる。液相内でのエステル交換反応を介した後、OB ホモオリゴマーのみが選択的に結晶化したため成分分別効果が見られたと考えられる。また、重合温度を下げることで χ_p は減少した。これは F-OB 成分を含むオリゴマーの相溶性が下がり、高温での条件

と比較して析出しやすくなったためであると考えられる。Run No. 10 の ABA と ABFBA の共重合では χp が 98 % と高い成分分別効果が見られた。Figure 3 に得られたポリマーの形態を示す。ランダム共重合の結果同様、いずれの条件においても針状の形態が観察された。

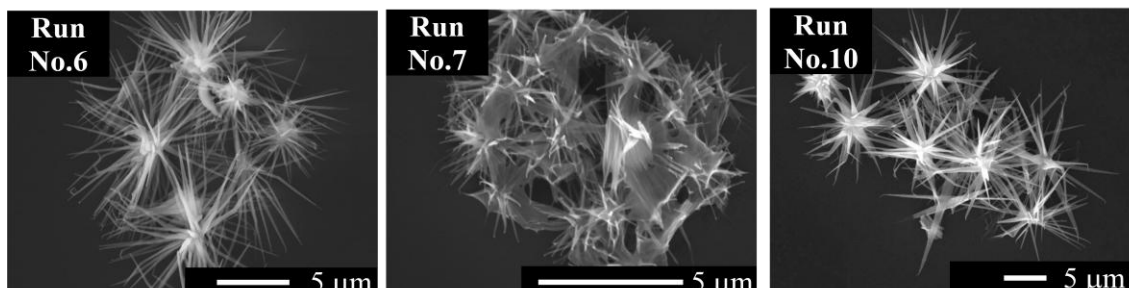


Figure 3 Morphology of precipitated polymers in Run No. 6, Run No. 7 and Run No. 10.

[結論]

ABA と FABFA のランダム共重合を LPF 中で行うと、POB の針状結晶が選択的に得られた。ABFBA をモノマーとした重合では、液相中でのエステル交換反応を介し、組成の偏りが生じた後、OB ホモオリゴマーのみが選択的に結晶化ため POB の針状結晶が選択的に得られた。

[参考文献]

- [1] K. Kimura, Y. Yamashita, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **34**, 739, 1996
- [2] K. Kimura, S. Kohama, J. Kuroda, Y. Shimizu, T. Ichimori, Y. Yamashita, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **44**, 2732, 2006.
- [3] K. Kimura, T. Ichimori, S. Kohama, Y. Yamashita, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **46**, 1598, 2008
- [4] T. Ichimori, K. Wakabayashi, S. Kohama, S. Yamazaki, *Macromolecules*, **41**, 4193, 2008
- [5] M. Ueda, Y. Noguchi, J. Sugiyama, K. Yonetake, T. Masuko, *Macromolecules*, **25**, 7086, 2003
- [6] K. Kimura, D. Nakajima, K. Kobashi, Y. Yamashita, F. Yokoyama, T. Uchida, Y. Sakaguchi, *Polym. Adv. Tech.*, **11**, 747, 2000.
- [7] K. Kobashi, K. Kimura, Y. Yamashita, T. Uchida, Y. Sakaguchi, *Macromolecules*, **36**, 4268, 2003.
- [8] K. Kobashi, K. Kimura, Y. Yamashita, *Macromolecules*, **37**, 7570, 2004