

芳香族ジカルボン酸無水物モノマーの Friedel-Crafts 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一段合成

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
(東京工業大学 物質理工学院 材料系)

要旨

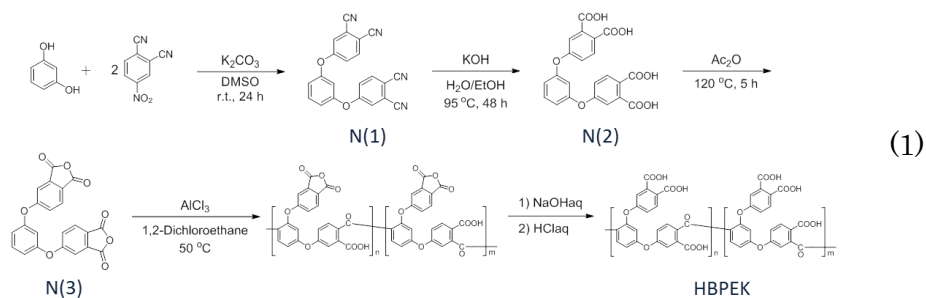
芳香族ジカルボン酸無水物モノマーの Friedel-Crafts アシル化自己縮合反応による一段合成によって、ハイパーブランチ型および直鎖型のカルボキシル化ポリエーテルケトン合成した。

1. 諸言

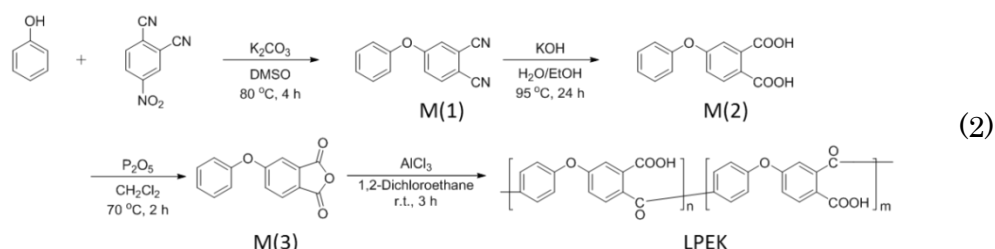
芳香族ポリエーテルケトンは主鎖が剛直であり、熱的・化学的安定性、および機械的強度に優れるといった特性を持つことから、航空宇宙や自動車、電子機器などに広く応用されている。ポリエーテルケトン類の側鎖のカルボキシル化はこれまでにいくつか報告例があるが、合成に多段階の工程を必要とする¹⁾、高分子量体が得られない²⁾といった課題があった。本研究では、芳香族ジカルボン酸無水物モノマーの Friedel-Crafts アシル化自己縮合反応による、カルボキシル化ポリエーテルケトンの一段合成を報告する。ポリマー末端および側鎖をカルボキシル化することにより、ポリマーの機能化が期待できる。

2. 実験

ハイパーブランチポリエーテルケトンの合成経路を式 1 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 段階の反応で AB₂ 型モノマー N(3) を合成し、このモノマーを 1,2-ジクロロエタンを溶媒、塩化アルミニウムを触媒に用いた Friedel-Crafts 反応によって重合した。得られた化合物を加水分解処理することで、カルボキシル化ハイパーブランチポリエーテルケトン(HBPEK)を得た。



直鎖型ポリエーテルケトンの合成経路を式 2 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 段階の反応によりモノマー M(3) を得た。1,2-ジクロロエタンを溶媒、塩化アルミニウムを触媒に用いた Friedel-Crafts 反応によって重合反応を行い、LPEK を得た。



得られた HBPEK および LPEK のカルボキシル基をヨードエタンとの反応によってエチルエステルとし、HBPEK-EE および LPEK-EE を合成した。

3. 結果と考察

HBPEK-EE および LPEK-EE の重量分子量 M_w 、HBPEK および LPEK の対数粘度の測定結果を Table 1 に示す。 M_w は、DMF 溶媒、TSK-GEL α -M カラムを用いた GPC によって測定した。エステル化率は $^1\text{H NMR}$ から算出した。対数粘度は 95 % 硫酸を用いて、30 °C、0.5 g/dL の条件で測定を行った。

Table 1 Synthesis of Polymers in Different Conditions

Polymer	Time (h)	Yield (%)	対数粘度 (dL/g)	エステル化率(%)	M_w (mol/g)
HBPEK	1	38	0.082	100	12,000
	3	46	0.119	100	29,000
	8	63	—	100	68,000
	24	53	—	96	224,000
LPEK	1	61	0.283	—	—
	3	58	0.310	93	25,000

HBPEK、LPEK とともに反応時間を長くすることにより対数粘度、平均分子量が増加した。また同程度の分子量の LPEK と HBPEK の粘度を比較すると、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。

4. 参考文献

- 1) Fei. Wang et al., *Macromolecules*, 1993, **26**, 3826-3832
- 2) C. F. Shu, C. M. Leu, *Macromolecules*, 1999, **32**, 100-105