「エンジニアリングプラスチック」特集

エンジニアリングプラスチックの新しい合成法

今井 淑夫

1. はじめに

エンジニアリングプラスチック(エンブラ)が、電気、電子、自動車などをはじめとする広い産業分野で、製品の高性能化、小型軽量化、高信頼性化などを達するのに大きく寄与しており、高度成長を続けていることは衆知のとおりである。このようなエンブラは、スーパーエンブラを含めて、基本的にはある限られたモノマーの組み合わせから合成・製造されている。すなわち、ポリエステルやポリアミドの場合には、ジオール、ジアミンとジカルボン酸誘導体(エステルや酸クロリドを含む)との重縮合[式(1)と式(2)]によって合成・製造されている。ここで、これらの反応式のRとR'を芳香族核に代えるとポリアリレートやアラミドを得ることができる。また、エンブラの代表格であるポリカーボネートの場合には、式(1)のジカルボン酸の代りに炭酸誘導体(ホスゲン)を用いて重縮合させることによって得られている。スーパーエンブラに属するポリエーテルスルホンやポリエーテルケトンなどの芳香族ポリエーテル類の合成・製造は、ビスフェノールと活性化された芳香族ジハライドの芳香族核置換重合[式(3)]に主としてよっている。

本稿においては、以上のような骨格構造別にエンブラの合成法を取り上げて概観することはしないで(詳細は成書¹⁾を参照されたい)、エンブラの新しい合成法とし

て最近関心の寄せられている二つの話題、すなわち、大環状縮合系オリゴマーの開環重合と遷移金属触媒を用いる重縮合に焦点を絞り、紹介することにする。

2. 大環状縮合系オリゴマーの開環重合

テレフタル酸ジメチルとエチレングリコールから得られる大環状エステル¹²⁾やビスフェノールAとホスゲンの反応により得られる大環状カーボネート²³⁾などの大環状縮合系オリゴマーが開環重合して高分子量のポリエステルやポリカーボネートなどを生成することは1960年頃から断片的に知られていたが[式(4)と式(5)], 最近になり、再登場してきた。すなわち、この種の大環状オリゴマーの開環重合(環状オリゴマーの高効率合成法の確立を含めて)に関する系統的研究が米国GE社から発表されるに及んで、改めて見直され、関心を集めている。さらにこの手法は各種のスーパーエンブラの合成に拡張され、応用範囲の広い新しい技術となり得ることから、特に実用的見地から注目すべき手法と考えられる。

まず、ポリカーボネートの例から見てみよう⁴⁻⁷⁾。一般に、ポリカーボネートはビスフェノールAとホスゲンから製造されているが、これらのモノマーを反応させて得られるビスクロロホーマートを、アミン触媒を用いて塩化メチレン-アルカリ水溶液の界面系で擬高度希釈の条件下で加水分解-縮合を行わせると、相当する環状

New Synthetic Methods for Engineering Plastics

筆者紹介 YOSHIO IMAI

Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology

東京工業大学工学部有機材料工学科 教授, 工学博士

筆者は、高分子合成化学が専門で、特に縮合系高分子の合成を一貫して研究してこられた。エンブラや耐熱性樹脂の方向の研究が多いが、最近ではLB膜、機能性フィルムなどの幅広い分野にも活躍されている。共著書として、「高性能芳香族系高分子材料」(丸善)、「多機能フィルム・膜活用ノート」(工業調査会)他がある。

本稿では、エンジニアリングプラスチックの一般合成法を概説するのではなく、二つの新しい合成法に焦点を絞って紹介していただく。

カーボネート 2 ($x = 2 - 20$) が好収率で得られる[式(6)]。

この環状カーボネートの混合物は200℃で溶解するため、この系に重合触媒としてアニオン開始剤を加えて250℃に加熱すると開環重合が起って高分子量のポリカーボネート($T_g = 149^\circ\text{C}$)を生成する[式(5)]。なお、純粋な環状三量体や四量体は高融点であり、重合させるためには300℃以上の高温を必要とする。開始剤としては、PhLi がもっとも高活性であり、PhOLi がもっとも活性が弱い、これらの中間の開始剤が各種見出されている。このアニオン開環重合はリビング的に進行し、開始剤の量を少なくすると $\overline{M}_w$ が70万にも達する高分子量体を生成する(従来法の場合は6万程度)。かつ、ほとんど環状オリゴマーが残存せず、副生物がなく、また、カーボネート交換反応が急速に起るため、 M_w/M_n 比がおよそ2のポリカーボネートが得られる。この重合の反応熱は非常に小さく、エントロピー支配で重合が起っていることが明かにされた。

本重合法の利点をあげると、重合溶剤が不要なこと、オリゴマーのため溶解粘度が低いこと、副生物がないこと、極めて高分子量のポリマーが得られることなどであり、従来にない新しい加工技術、反応成形技術を可能にするものである。たとえば、複合材料の成形、押出-引抜成形、急速重合-押出成形などへの応用が考えられる。

ビスフェノール A とイソフタル酸クロリドから得られる環状アリレート 3 ($x = 2 - 4$) のうち、純粋な個々の環状物は385℃位で溶融し開環重合するが、これらの混合物はある種のアニオン開始剤を用いると360℃で重合し、 $\overline{M}_n$ が4万程度のポリアリレートを生ずる⁸⁾。Ti(OC₂H₅)₄ を開始剤として用いると、これは触媒としてだけでなく可塑剤としても機能するため、300℃で溶融して容易に重合し、0.2モル%の触媒の存在下、300℃、15分間で $\overline{M}_w$ が55000のポリアリレート($T_g = 190^\circ\text{C}$)を与える[式(7)]。

一般に、環状アリレートに比較して環状カーボネートの方が開環重合しやすい。それ故、環内にアリレートとカーボネート結合を併せもつ環状オリゴマー 4 は、Bu₄NBPh₄ を開始剤として加熱すると容易に重合して $\overline{M}_w$ が45000の相当するポリエステルカーボネート($T_g = 167^\circ\text{C}$)を生成する⁹⁾。

スピロビインダン構造は、剛直さの故に主鎖の分子運動性が抑制されることと、この構造が直交配置をとるために、反応末端基同士の衝突の確率が高く、大環状オリゴマーが生成しやすいという特徴を備えており、実際に、スピロビインダン構造を含む大環状オリゴマーが幾種類か合成されているが、その二、三の例を次に示す¹⁰⁻¹²⁾。

環状エーテルスルホン 5 は、開環重合性にやや劣るが、ビスフェノール A の Na 塩(10モル%)を開始剤として380~400℃に加熱すると重合が起り、 $\overline{M}_w$ が8万程度のポリエーテルスルホンを与える。

環状アラミド 6 ($x = 2 - 13$) は、NaH, BuLi, Bu₄NBPh₄ などのアニオン開始剤の存在下に275~375℃に加熱すると、開環重合して暗褐色のアラミドを与える(熱分解を判っている)。この環状オリゴマーはε-カプロラクタムに熱時溶解するため、これらの混合物(50/50)に開始剤としてNaHを加えて265℃に加熱すると、 $\overline{M}_w$ が47000の共重合体が得られる。

環状イミドシロキサン 7 ($x = 2 - 7$) は、*o*-ジクロロベンゼンに溶解するため、この溶液に触媒量のCsFまたはPhONaを加えて加熱するとアニオン開環重合し

て、 M_w が2万のポリイミドシロキサン($T_g=195^\circ\text{C}$)を生成する。また、別の環状イミドシロキサン8を用い、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ を開始剤として塩化メチレン溶液中で加熱すると、カチオン開環重合が起り、 $\overline{M}_n$ が5万程度のポリイミドシロキサン($T_g=187^\circ\text{C}$)を与える^{13,14)}。

以上とは別に英国 ICI 社からは、芳香族環状エーテルのアニオン開環重合が報告されている¹⁵⁾。環状エーテル9 ($x=1$, $\text{mp}=353^\circ\text{C}$)は、触媒を加えないと 400°C でも重合しないが、 CsF または4-ヒドロキシベンゾフェノンのK塩のようなアニオン開始剤(1~5モル%)の存在下に、その融点以上に加熱すると急速に開環重合が起り(2~5分)、透明で強靱な芳香族ポリエーテル($T_g=225^\circ\text{C}$)を与える。

このほか、ビスフェノールAと塩化メチレンの界面縮合により得られる環状アセタール $10^{16)}$ などが知られているが、これについては開環重合性は明かにされていない。

このような大環状オリゴマーの単純な開環重合に加えて、環状カーボネートは架橋ポリマーやブロック共重合体の合成にも応用されており^{17,18)}、この手法は一層の広がりを見せている。以上のような研究は端緒にすぎたばかりであるが、今後、エンブラならびにスーパーエンブラの合成法として学術的見地のみならず、成形法への応用を含めた実用的見地からも重要性が増すはずであり、この領域は急速に進展するものと思われる。

3. 遷移金属触媒を用いる重縮合

先にもふれたように、スーパーエンブラの合成・製造は、芳香族ポリエーテル類であればビスフェノールと活性化された芳香族ジハライドの芳香族求核置換重合[式(3)]により、また、ポリアリレートやアラミドであればビスフェノール、芳香族ジアミンと芳香族ジカルボン酸クロリドとの重縮合[式(1)と式(2)]によるのが常法である。すなわち、C-OやC-N結合の生成反応を利用してこのようなポリマーを得ている。最近、NiやPdなどの遷移金属触媒を用いることによりC-C結合の生成を介しての芳香族系ポリマーの合成が達せられるようになった。まず、この領域で先鞭をつけたのは、山本らによるp-ジプロモベンゼンのGrignard試薬をNi錯体触媒の存在下に脱臭素重合させてポリ-p-フェニレンを合

成する研究であった[式(8), 1977年]¹⁹⁾。

NiあるいはPdのような遷移金属触媒を用いるとC-C結合生成による高分子の合成が活発化したのは、ごく最近のことである。すでに、かなりの数にのぼる研究が報告されているが、エンブラならびにスーパーエンブラに適した高分子量体の得られた例は比較的少ない。これらの詳細は別の解説^{20,21)}や成書²²⁾を参照していただくことにして、ここでは、このような成功例を中心に紹介する。当然、これらの中には、新しいスーパーエンブラの候補となり得るものやスーパーエンブラの別途合成法として有望とみられるものがいくつか含まれている。

まず、芳香核-芳香核カップリング重合の例を見てみよう[式(9)]。芳香族ジクロリド11をDMAc溶液中でNi錯体触媒($\text{NiCl}_2/\text{PPh}_3/\text{bpy}$)と還元剤Znの存在下に 80°C で加熱すると、容易に脱臭素重合が起って高分子量のビフェニル構造を含む芳香族ポリエーテルスルホン($T_g=215^\circ\text{C}$)を生成する²³⁾。また、別の芳香族ジクロリド12を用いて同様な条件下で反応させると、ビフェニル構造を含む芳香族ポリエーテルケトン($T_g=154^\circ\text{C}$)が得られる²⁴⁾。これらの重縮合では、芳香族ジハライドの中でもっとも安価に入手可能な塩化物を出発原料として使用できることが大きな利点となっている(後述するいくつかの場合にはより高価な臭化物やヨウ化物を必要とする)。

このような芳香族-芳香核カップリングを達するのに、芳香族スズ化合物や芳香族ボロン酸を用いてPd錯体触媒の存在下で重縮合させる方法[式(10)と式(11)]も提案されており、たとえば、後者の方法を利用して高分子量の芳香族ポリケトン13などが合成されている^{25,26)}。しかし、これらの方法では出発原料の入手に手間がかかり、学術的には興味があるが、実用的見地からは有用性は認められない。

Heck 反応は、ビニル化合物やアセチレン化合物と芳香族ジハライドとを Pd 錯体触媒の存在下で C-C カップリングさせる反応として著名なものであるが、これらの反応は C-C 結合ポリマーの合成に広く応用することができる[式(12)と式(13)]。実際に、この種のポリマーの合成が各所で試みられているが、大部分のポリマーが有機溶媒に不溶で重合中に沈殿してくるために、高分子量体の生成した例は非常に少ない。著者らは、ビニル化合物としてビスアクリルアミドを選び、芳香族ジヨージドと組み合わせて DMF 中で Pd(OAc)₂ 触媒の存在下に 100°C で重縮合させることにより、高分子量のポリシナナムアミドを得ている²⁷⁾。一例を式(14)に示す。このポリアミド 14 は T_g が 232°C であり、加熱あるいは光照射により二重結合部が重合・架橋し硬化する性質を備えており、耐熱性熱硬化性ポリマーとみなせるものである。

別に、式(12)を拡張してエチレンと芳香族ジプロミドを Pd 錯体触媒下で重縮合させた場合には高分子量のポリフェニレンビニレン 15 が得られているが²⁸⁾、式(13)によりアセチレン-芳香族カップリングを介して芳香族ポリエーテルケトン 16 を得ようとする試みは低分子量体の生成に留まっている²⁹⁾。

別の C-C カップリング重合の例として、ビス(フェニルジクロロメチル)化合物を酢酸クロム(II)の存在下に脱塩素重合させてフェニル化ポリフェニレンビニレンを得る方法が知られている[式(15)]³⁰⁾。たとえば、ポリマー 17 (T_g = 250°C) は $\bar{M}_n$ が 23000 で、トルエンなどの有機溶媒に可溶であり、透明なフィルムを流延することができる。高い耐熱性ととも、高い光電導性を示す(導電性は示さない)。

著者らはさらに、Heck 反応を拡張することにより、Pd 錯体触媒の存在下に一酸化炭素の挿入を伴うカルボニル化重縮合によりアラミドやポリアリレートを合成する新しい方法を開発した。すなわち、芳香族ジアミンと芳香族ジプロミドと CO ガスを常圧下で DMAc 中、115°C で重縮合させることにより、高分子量のアラミドを得ている[式(16)]^{31,32)}。同様な方法により、ビスフェノールと芳香族ジプロミドと CO ガスの重縮合によりポリアリレートを合成することができる[式(17)]³³⁾。本法は、C₁ 源の有効利用の見地から興味があり、また、芳香族ジプロミドの方が芳香族ジカルボン酸よりも得やすい場合にアラミドやポリアリレートの別途合成法として有用であろう。

以上では、Ni や Pd 錯体触媒を用いる C-C 結合の生成を介しての重縮合を中心に述べてきたが、Ru 錯体を用いると C-N 結合生成反応を利用することによりポリアミドを合成することができる。すなわち、ジアミンとジニトリルと水とをジメトキシエタン中で 160°C で重縮合させることにより、高分子量のポリアミドが得られている[式(18)]³⁴⁾。

以上のような遷移金属触媒を用いる重縮合の研究は端緒についたばかりであり、今後、急速に進歩するものと思われ、学術的のみならず工業の見地からも一層重要性が増すものと考えられる。

4. おわりに

新しい合成化学的手法の開発は、新素材の創製のために重要であるのみならず、エンブラやスーパーエンブラの製造原価に寄与する新しい製造法の開発に関係して重要である。本稿では、エンブラの新しい合成法として上述の二つを紹介してきたが、このほか、シリル化求核剤を用いる重縮合などがあり、これも着々と進歩が続いている。これについては、本誌(1987年)の解説³⁵⁾と成書²²⁾を参照していただくことにするが、これからもこのような新しい手法の基礎的研究への期待は強まるものと思われる。

引用文献

- 1) 今井淑夫, 「高性能芳香族系高分子材料」, 高分子学会編, 丸善, 1990, pp. 119-170
 - 2) I. Goodman and B. F. Nesbitt, *Polymer*, **1**, 384 (1960)
 - 3) H. Schnell and L. Bottenbruch, *Makromol. Chem.*, **57**, 1 (1962)
 - 4) D. J. Brunelle, T. L. Evans, and T. G. Shannon et al., *ACS Polym. Prepr.*, **30**[2], 569 (1989), a) D. J. Brunelle, E. P. Boden, and T. G. Shannon, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2399 (1990)
 - 5) E. P. Boden, D. J. Brunelle, and T. G. Shannon, *ibid.*, **30**[2], 571 (1989)
 - 6) T. L. Evans, C. B. Berman, and J. C. Carpenter et al., *ibid.*, **30**[2], 573 (1989)
 - 7) K. R. Stewart, *ibid.*, **30**[2], 575 (1989)
 - 8) T. L. Guggenheim, S. J. McCormick, and J. J. Kelly et al., *ibid.*, **30**[2], 579 (1989)
 - 9) D. J. Brunelle and T. G. Shannon, *ibid.*, **31**[1], 14 (1990)
 - 10) T. L. Guggenheim, S. J. McCormick, and J. W. Guies et al., *ibid.*, **30**[2], 138 (1989)
 - 11) J. A. Cella, J. Fukuyama, and T. L. Guggenheim, *ibid.*, **30**[2], 142 (1989)
 - 12) J. A. Cella, J. J. Talley, and J. M. Fukuyama, *ibid.*, **30**[2], 581 (1989)
 - 13) M. A. Buese, *Macromolecules*, **23**, 4341 (1990)
 - 14) S. A. Swint and M. A. Buese, *ibid.*, **23**, 4514 (1990)
 - 15) H. M. Colquhoun, C. C. Dudman, and M. Thomas et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 336
 - 16) A. S. Hay, F. J. Williamis, and H. M. Relles et al., *J. Macromol. Sci., Chem.* **A21**, 1065 (1984)
 - 17) N. R. Rosenquist and L. P. Fontana, *ACS Polym. Prepr.* **30**[2], 577 (1989)
 - 18) T. L. Evans and J. C. Carpenter, *ibid.*, **31**[1], 18 (1990)
 - 19) T. Yamamoto and A. Yamamoto, *Chem. Lett.*, **1977**, 353
 - 20) 今井淑夫, 高分子, **37**, 892 (1988)
 - 21) 柿本雅明, 高分子, **38**, 1022 (1989)
 - 22) 今井淑夫, 「高分子の合成と反応, その2」, 高分子学会編, 共立, 1991年5月出版予定
 - 23) I. Colon and G. T. Kwiatkowski, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **28**, 367 (1990)
 - 24) M. Ueda and F. Ichikawa, *Macromolecules*, **23**, 926 (1990)
 - 25) M. Bochmann and K. Kelley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 532
 - 26) M. Rehahn, A. -D. Schlueter, and G. Wegner, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **11**, 535 (1990)
 - 27) M. Yoneyama, M. Kakimoto, and Y. Imai, *Macromolecules*, **22**, 4148 (1989)
 - 28) A. Greiner and W. Heitz, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **9**, 581 (1988)
 - 29) S. J. Havens and P. M. Hergenrother, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **23**, 587 (1985)
 - 30) H. H. Hoerhold and M. Helbig, *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **12**, 229 (1987)
 - 31) M. Yoneyama, M. Kakimoto, and Y. Imai, *Macromolecules*, **21**, 1908 (1988)
 - 32) M. Yoneyama, M. Kakimoto, and Y. Imai, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **27**, 1985 (1989)
 - 33) M. Yoneyama, M. Kakimoto, and Y. Imai, *Macromolecules*, **22**, 2593 (1989)
 - 34) S. Murahashi, T. Naota, and E. Saito, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7846 (1986)
 - 35) 今井淑夫, 大石好行, 織学誌, **43**, P-435 (1987)
(平成3年2月14日受理)
-