芳香族ポリエーテルの合成

田辺 恒彰

Tsuneaki Tanabe

4,4'-ジクロロベンゾフェノン 125 g (0.498 mol)
 Na₂CO₃ 59.2 g (0.584 mol) Aerosil 300 (SiO₂) 12 g
 Cu₂O 0.3 g ジフェニルスルホン (重合溶媒) 250 g
 重合温度 280~320°C

図1 4,4'-ジクロロベンゾフェノンと炭酸ナトリウムの重合

芳香族ポリエーテルケトンエンジニアリングプラスチックとして注目されている材料である。その代表的な合成法は芳香族ハライドとフェノラートとの親核置換反応であるが、芳香族塩素化合物はカルボニル基で活性化されてはいるものの、反応性が低いため高分子量のポリエーテルケトンを得るためには高価なフッ素化合物を用いる必要がある^{1),2)}(式1)。われわれは偶然に新規な芳香族エーテルの合成法を発見し、さらにこの反応に対する触媒系を見だし^{3)~6)}、これを用いて芳香族クロリドから高分子量ポリエーテルケトンを得ることに成功したのでここで紹介する。

この反応は、電子吸引基で活性化された芳香族ハライドが高温下でアルカリ金属炭酸塩と式2のように反応してエーテルが生成するものである。このエーテル化反応にはフェノールは使われず、エーテル結合の酸素は炭酸塩に由来するものである。表1に反応例を示す。この反応はシリカ、アルミニウムシリケートなどの触媒によって加速され、さらに銅化合物が助触媒と

して作用し、エーテル収率をさらに増加させる。

この反応を4,4'-ジクロロベンゾフェノンに応用すると式3の反応により、ポリエーテルケトンが得られる。

得られるポリエーテルケトンの濃硫酸中での還元粘度を重合時間に対してプロットしたのが図1である。図1の反応条件では5時間で高分子量体が得られ、これを射出成形することによって強靱な成形体が得られる。また生成物の¹³C-NMRはジフロロベンゾフェノンとジヒドロキシベンゾフェノンから従来法によって得られたポリエーテルケトンのものと完全に一致する。この反応を他のモノマーに応用することにより、種々の芳香族ポリエーテルが得られる(式4, 5)。

文 献

- 1) T.E. Attwood *et al.*: *Polymer*, **22**, 1096 (1981)
- 2) R.N. Johnson *et al.*: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **5**, 2375 (1967)
- 3) I. Fukawa, T. Tanabe, T. Dozono: *Macromolecules*, **24**, 3838 (1991)
- 4) USP 4,931,530 5) 特開昭 62-85708 6) 特開昭 62-85709

(旭化成工業(株)特殊化学品技術第3部・主任研究員, 工博, 専門=高分子合成, 構造解析)

表1 芳香族ハライドと炭酸カリウムの反応

芳香族ハライド	触媒	温度 (°C)	時間 (hr)	エーテル収率 (%)
p-フルオロベンゾニトリル	なし	200	2	2
〃	SiO ₂	200	2	78
p-クロロベンゾフェノン	なし	300	1	1
〃	SiO ₂	300	1	51
〃	SiO ₂ /Cu ₂ O	300	1	90

芳香族ハライド: 1.0 g 溶媒(ジフェニルスルホン): 1.0 g [K₂CO₃]/[芳香族ハライド]=0.6
 SiO₂(Aerosil 300): 0.1 g Cu₂O: 1 mg