

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 1 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410218

研究課題名(和文) 透明性を有する芳香族ポリケトン耐熱フィルムの開発

研究課題名(英文) Development of thermally stable and transparent aromatic polyketone films

研究代表者

前山 勝也 (Maeyama, Katsuya)

山形大学・大学院有機材料システム研究科・准教授

研究者番号：20311657

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：イートン試薬を酸性媒体兼溶剤に用いる、脂環式ジカルボン酸と電子豊富芳香族化合物との直接重縮合による、半芳香族ポリケトンの合成研究を行った。用いる両モノマーの分子構造と得られたポリケトンの諸物性との相関を明らかにするとともに、耐熱透明材料開発における基本的方向性を提案することができた。中でも、電子豊富芳香族化合物として、2-メトキシフェニルボウ酸と芳香族ジハライドとの鈴木-宮浦カップリング反応により得られる、両末端に2-アニス基を有する芳香族化合物を用いると、溶剤可溶性を維持したまま、高耐熱性を発現できることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We studied the synthesis of semi-aromatic polyketones via Eaton reagent-mediated direct condensation between alicyclic dicarboxylic acids and electron-rich aromatic compounds. We disclosed the relationship between the structures of both monomers and the properties of the resulting polyketones. In particular, a,w-bis(2-anisyl)-substituted aromatic compounds, which were prepared via Suzuki-Miyaura cross coupling reactions of 2-anisyl boronic acid and aromatic dihalides, were suitable to obtain high-performance semi-aromatic polyketones with high organosolubility, high thermal stability, and transparency.

研究分野：高分子材料開発

キーワード：イートン試薬 耐熱性 透明性 溶剤可溶性

## 1. 研究開始当初の背景

光学材料は、光ファイバー・光導波路・電子部品等に広く用いられており、光エレクトロニクス分野における最先端材料の一つである。その中で、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) やポリカーボネート (PC) などは有機高分子透明材料として広く用いられている。しかし、近年の光・電子材料の小型化・高度化に伴い、耐熱性・透明性・成形加工性・低複屈折性・低吸水性などの諸物性でより高性能化された有機高分子透明材料が求められている。

これまで、脂環単位を側鎖に含むシクロオレフィンポリマー (COP) や、脂環単位を高分子主鎖に導入した芳香族ポリイミド (PI) やポリベンゾオキサゾール (PBO) も開発されてきた。その一方で、高耐熱性・優れた接着特性・耐薬品性 (酸・アルカリ耐性) を併せ持つ芳香族ポリケトンへの展開は皆無であった。

申請者らは、これまで芳香族ポリケトンの合成研究を行っており、優れた溶剤可溶性と耐熱性を併せ持つ高分子素材の開発に成功している。

## 2. 研究の目的

本研究では、申請者らがこれまで培ってきた溶剤可溶性芳香族ポリケトンの研究知見を生かし、溶剤可溶性芳香族ポリケトンの主鎖に脂環状構造を適切に配置することで、透明性を付与し、高耐熱性透明材料の開発を行うことを目的とした。

## 3. 研究の方法

(1) 脂環式ジカルボン酸 (および誘導体) と電子豊富芳香族化合物による親電子芳香族置換型重合により、脂環構造を主鎖に有する芳香族ポリケトンを作成し、その諸物性を評価した。

(2) Gilman 試薬や Weinreb アミドを用いた脂

環式ジカルボン酸クロリドと芳香族 Grignard 試薬との付加脱離型重合により重合を行い、芳香族ポリケトンを作成しその評価を行った。

(3) (1) に用いる電子豊富芳香族化合物の新たな分子設計として、芳香環単位の両端に *o*-アニスキを導入し、これを新規アシル受容モノマーとする脂環式ジカルボン酸との親電子芳香族置換型重合を行い、より高性能化された芳香族ポリケトンを得ることを目指した。

## 4. 研究成果

(1) まず、脂環式ジカルボン酸 (および誘導体) として、シクロヘキサンジカルボン酸および酸塩化物を、アシル受容モノマーとして、2,2'-ジメトキシビフェニル (1) を、酸性媒体として、塩化アルミニウム、五酸化二リン-メタンスルホン酸混合物 (以降、Eaton 試薬と記載) および、超強酸であるトリフルオロメタンスルホン酸 (TfOH) をそれぞれ用いて、親電子芳香族置換型重合を行った (Figure 1)。塩化アルミニウムや TfOH を用いた Friedel-Crafts アシル化重合においては、平均分子量が 3000 前後であったのに対し、Eaton 試薬を用いたときはより重合度の高いポリケトン 3 を得ることができたが、一部有機溶媒に不溶であり、また、黄土色の着

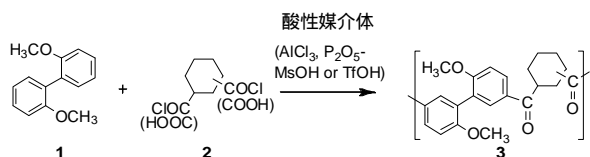


Figure 1 親電子芳香族アシル置換重合によるポリケトン3の合成

色が見られた。

そこで、アシル受容モノマーを 2,2'-ジメトキシビフェニル (1) に固定し、脂環式ジカルボン酸を種々変えて重合検討を行ったところ、脂環式ジカルボン酸に 1,3-アダマンタンジカルボン酸やデカリンジカルボン酸を用いることにより、溶剤可溶性が大きく向上するとともに、生成するポリケトンの着色が

大きく抑制できることを見いだした。その中で、1,3-アダマンタンジカルボン酸を用いると白色度の高い粉末が得られる一方で、成形時にわずかにもろくなること、NMR による解析により一部副反応が進行していることを明らかにした。

(2) 新たな芳香族ポリケトン合成手法として、まず、対応するジ Grignard 試薬(4)から Gilman 試薬を調製し、シクロヘキサン

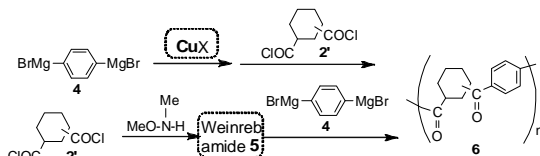


Figure 2 付加脱離型重合によるポリケトン6の合成検討

ジカルボン酸ジクロリド(2')との重合反応を試みた。重合は進行し、芳香族ポリケトン6が生成することは確認できたものの、その重合度は著しく低いものであった。これは、本反応の反応性がかなり低いためと考えられ、Gilman 試薬を利用する重合検討は断念した。

次に、同じ原料、すなわち、ジ Grignard 試薬(4)とシクロヘキサンジカルボン酸ジクロリド(2')から重合を行う方法として、Weinreb のアミドの化学選択的な反応が進行することを生かした重合の可能性を検討した。シクロヘキサンジカルボン酸ジクロリド(2')とアミンを混ぜることで Weinreb アミド(5)へと変換した後、ジ Grignard 試薬(4)との反応を行ったところ、重合初期段階で固体の沈殿が見られ、反応条件を種々検討したものの、その改善は見られず、低分子量のポリケトン6が得られるのみであった。原因として、Weinreb アミド(5)とジ Grignard 試薬(4)の反応により生成するキレート中間体の溶解性が低く、析出が起きたためと考えられる。従って、本ルートによる芳香族ポリケトンの合成も困難であると結論づけた。

(3) 研究方針を(1)に戻し、次にアシル受容モノマーの新たな検討を行った。その結果、高分子量の芳香族ポリケトンを得るには、メ

トキシ基のような強い電子供与基が置換した電子豊富芳香族化合物であることだけでなく、メトキシ基の m, p 位には水素原子が置換しており(水素原子以外の置換基が置換していなくて)、芳香環同士のねじれにより溶解性の付与が期待できるアシル受容モノマーが好適であると考えた。そのための適切なモノマーとして Figure3 に示す、芳香族単位の両端に o-アニス基を導入した芳香族化合物(7)を新たにターゲットとし、その合成および直接重縮合への展開を図った。一連の o-アニス基を導入した芳香族化合物(7)は、対応する芳香族ジブロミドと 2-メトキシフェニルホウ酸との鈴木-宮浦カップリング反応により高収率で得ることができた。得られた一連のモノマー7を用いて、脂環式ジカルボン酸との直接重縮合を行うことにより、いずれも対応する芳香族ポリケトン8を得ることができた。モノマー7の位置選択性については、シクロヘキサンモノカルボン酸(CyCOOH)を用いるモデル実験により、必ず両端の o-アニス基の5位、すなわち、メトキシ基に対し p-位で反応したジアシル体のみが定量的に得られることを確認した。

得られた芳香族ポリケトン8はいずれも高いガラス転移温度を有し、クロロホルムや THF などの汎用有機溶媒に易溶であった。得られた芳香族ポリケトン8は溶液キャスト法

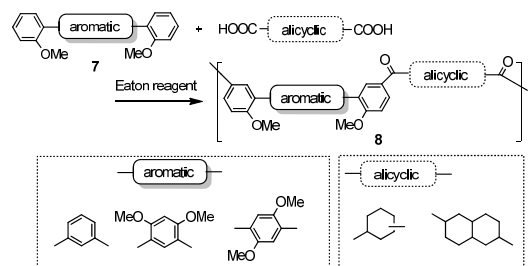


Figure 3 親電子芳香族アシル置換重合によるポリケトン8の合成

により容易に薄膜を得ることができ、その薄膜は無色透明であり、透明性が十分付与されていることも確認できた。この透明性の発現要因として、主鎖に脂環構造を導入したことが挙げられるが、ねじれた芳香環単位の導入

もその一因として考えられる。

(4) (1) (3)の研究を通して、高 Tg (最大 280 )、優れた溶剤可溶性、高透明性 (透過率 99% (1 μm 換算, at 400 nm)) を有する芳香族ポリケトンフィルムを得ることが明らかとなったが、折り曲げると割れるという問題があった。そこで、さらなる研究として、(1)で行ってきた直接重縮合において、第三成分として三官能性アシル受容モノマーを導入し、一部ネットワーク構造を導入することを計画した。

三官能性アシル受容モノマーとして、二官能性アシル受容モノマーと同程度の反応性を有していること、芳香環同士のねじれにより十分な溶解性を有することが求められる。そのため、三官能性アシル受容モノマー9を新たに合成し、重合への展開を行った。モノマーである 1,3,5-トリス(2-メトキシフェニル)ベンゼン(9)は、2,2'-ジメトキシビフェニル(1)同様、メトキシ基により反応性が向上するとともに、その *p*-位での位置選択的な分子鎖伸長が期待できる。

モノマー9は、1,3,5-トリプロモベンゼンと 2-メトキシフェニルホウ酸との鈴木-宮浦カップリング反応により収率よく得ることができた。重合を行う前に、シクロヘキサンモノカルボン酸(CyCOOH)とのモデル実験を行ったところ、期待したとおり、三つのメトキシ基に対し、*p*-位で定量的に、かつ位置選択的にアシル化の進行が確認できた。

得られたトリアシル体は極めて高い溶解性を示した。これは、三つのメトキシ基により、電子的に活性化されているだけでなく、その立体障害により三つのベンゼン環が高いにねじれ、プロペラ状になっているためと考えられる。

そこで、2,2'-ジメトキシビフェニル(1)との直接重縮合への展開を行うこととし、三官能性モノマー(9)を官能基数ベースでCOOH基に対し、2%,4%および6%mol量用いて重合を

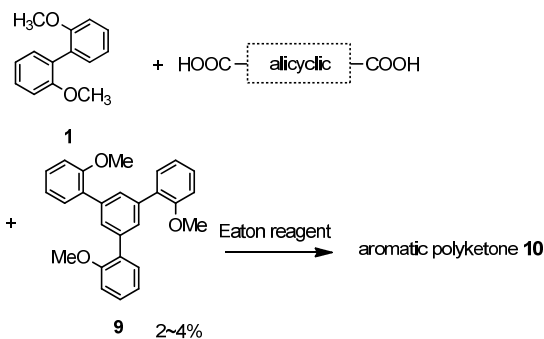


Figure 4 三官能性アシル受容モノマー9を用いるポリケトン10の合成

行った(Figure 4)。

その結果、2%、4%用いた時に得られた芳香族ポリケトン 10 から得られたポリケトン膜は折り曲げても割ることなく十分丈夫なフィルムであった。また、耐熱性や透明性の僅かな向上も見られた。透明性の向上については、予想外の結果であり、さらなる今後の検討を通してその理由を明らかにしたい。

6%用いた場合は溶媒に対し一部不溶化が見られたが、2%,4%用いたときは不溶化は全く見られず、汎用有機溶媒に可溶であった。

得られたポリケトン膜の力学的性質を把握するため、ダンベル試験片を作製し、引っ張り試験を行ったが、むしろ、三官能性アシル受容モノマー9を加えないほうが破断しづらいことが明らかとなり、三官能性アシル受容モノマー導入のデータに基づいた性能向上は現時点では明らかにできていない。

以上本研究において、芳香族ポリケトンの透明性の付与による高耐熱性透明材料の開発を目指し研究を行ってきた。Eaton 試薬を用いる重合では高温条件下での反応を行う必要がないためか、得られた芳香族ポリケトンは黄色度が極めて低く、十分耐熱透明素材として実用可能であることを明らかにすることができた。しかし、重合において、低分子成分が完全に消失しないことから、目的とする分子鎖伸長反応以外に、何かしらの副反応が進行しているものと考えられる。また、当初の研究計画から発展させる形で、三官能

性モノマーを共存させて重合を行うことで、十分な高性能化が行えることも明らかにした。今後のさらなる研究を通して、現時点で解決できないでいる問題の解決を図り、実用化したいと考えている。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

Tadashi Tsukamoto, Katsuya Maeyama, Shuhei Higashibayashi, Hidehiro Sakurai, Thermal stability, solubility, and fluorescence properties of poly(arylene vinylene ketone)s bearing 1,1'-binaphthylene Units, Reactive & Functional Polymers, 査読有、100, 123-129(2016).

DOI

10.1046/j.reactfunctpolym.2016.01.014

Katsuya Maeyama, Ayumu Katada, Nanako Mizuguchi, Hiroshi Matsutani, P205-MSOH-mediated facile synthesis of semi-aromatic polyketones bearing 1,4-cyclohexanediyl units, Chemistry Letters, 査読有、44, 1783-1785(2015).

DOI 10.1246/cl.150837

Tadashi Tsukamoto, Katsuya Maeyama, Shuhei Higashibayashi, Hidehiro Sakurai, Synthesis of Characterization of poly(arylene vinylene ketone)s Bearing 1,1'-Binaphthylene Units through Mizoroki-Heck Coupling Polymerization, Chemistry Letters, 査読有、44, 1780-1782(2015).

DOI 10.1246/cl.150833

〔学会発表〕(計 12 件)

大宮基裕、加藤真吾、前山勝也、石川洋平、松谷寛、三官能性アシル受容体モノマーを用いる透明性半芳香族ポリケトンの開発、平成 29 年化学系学協会東北大会、2017 年 9 月 16 日(予定)、岩手大学理工学部(岩手県盛岡市)

加瀬将登、前山勝也、石川洋平、松谷寛、1,3-アダマンタンジイル構造を主鎖に含むポリアリーレンの開発、平成 29 年化学系学協会東北大会、2017 年 9 月 16 日(予定)、岩手大学理工学部(岩手県盛岡市)

石川洋平、松谷寛、松永昌大、水口菜々子、南大貴、前山勝也、熱安定性を有する透明芳香族ポリケトン樹脂、IPC2016、2016 年 12 月 13 日、福岡国際会議場(福岡県福岡市)

南大貴、前山勝也、石川洋平、松永昌大、

松谷寛、アダマンタンジカルボン酸と芳香族化合物との直接重縮合による高分子の合成、2016 繊維学会秋季大会、2016 年 9 月 21 日、山形大学米沢キャンパス(山形県米沢市)

佐藤 凌・前山勝也、主鎖に 1,4-シクロヘキサンジイル構造を有する長鎖分岐芳香族ポリケトンの開発、2016 繊維学会秋季大会、2016 年 9 月 21 日、山形大学米沢キャンパス(山形県米沢市)

南大貴、前山勝也、石川洋平、松谷寛、主鎖にアダマンタン骨格を有する透明耐熱ポリマーの開発、平成 28 年度化学系学協会東北大会、2016 年 9 月 10 日、いわき明星大学(福島県いわき市)

佐藤凌、前山勝也、1,4-シクロヘキサンジイル構造を有する分岐半芳香族ポリケトンの開発、平成 28 年度化学系学協会東北大会、2016 年 9 月 10 日、いわき明星大学(福島県いわき市)

佐藤凌、前山勝也、1,4-シクロヘキサンジイル構造を有する長鎖分岐芳香族ポリケトンの開発、第 63 回高分子学会年次大会、2016 年 5 月 26 日、神戸国際会議場(兵庫県神戸市)

加藤真吾、前山勝也、石川洋平、松谷寛、1,3,5-トリス(2-メトキシフェニル)ベンゼンを三官能性アシル受容モノマーに用いる半芳香族ポリケトンの合成、第 63 回高分子学会年次大会、2016 年 5 月 26 日、神戸国際会議場(兵庫県神戸市)

南大貴、前山勝也、水口菜々子、松谷寛、アダマンタンジカルボン酸と電子活性芳香族化合物との直接重縮合、第 63 回高分子学会年次大会、2016 年 5 月 26 日、神戸国際会議場(兵庫県神戸市)

齋藤康昭・片田歩・前山勝也、ジメトキシナフタレンジイル骨格を有する高溶解性半芳香族ポリケトン耐熱素材の開発、平成 26 年化学系学協会東北大会、2014 年 9 月 21 日、山形大学米沢キャンパス(山形県米沢市)

齋藤康昭・片田歩・前山勝也、 $\omega,\omega'$ -ビス(2-メトキシフェニル)アリーレンをアシル受容体モノマーに用いる脂環構造を有する芳香族ポリケトンの合成、第 63 回高分子学会年次大会、2014 年 5 月 29 日、名古屋国際会議場(愛知県名古屋市)

〔産業財産権〕

出願状況(計 12 件)

名称：含窒素化合物を含有するポリケトン

組成物、ポリケトン硬化物、光学素子及び画像表示装置  
発明者：石川洋平、水口菜々子、松谷寛、前山勝也  
権利者：同上  
種類：特許  
番号：特願 2016-153622  
出願年月日：2016年8月4日  
国内外の別：国内

名称：異なる二種類の構造単位を有する芳香族ポリケトン  
発明者：水口菜々子、石川洋平、松谷寛、前山勝也  
権利者：同上  
種類：特許  
番号：特願 2016-116086  
出願年月日：2016年6月10日  
国内外の別：国内

名称：芳香環および四級炭素原子含有脂環を含む重合体、重合体の製造方法、組成物、膜、膜付基材、光学素子、画像表示装置、被覆材料および成形体  
発明者：石川洋平、水口菜々子、松谷寛、前山勝也  
権利者：同上  
種類：特許  
番号：特願 2016-091362  
出願年月日：2016年4月28日  
国内外の別：国内

名称：分岐型芳香族ポリケトン、分岐型芳香族ポリケトンの製造方法、分岐型法区族ポリケトン組成物、分岐型芳香族ポリケトン膜、光学素子、画像表示装置および分岐型芳香族ポリケトン膜付基材  
発明者：石川洋平、水口菜々子、松谷寛、前山勝也  
権利者：同上  
種類：特許  
番号：特願 2016-088326  
出願年月日：2016年4月26日  
国内外の別：国内

名称：芳香族ポリケトン、芳香族ポリケトンの製造方法、芳香族ポリケトン組成物、芳香族ポリケトン膜、芳香族ポリケトン膜付基材、光学素子、画像表示装置及び被覆材料  
発明者：水口菜々子、松谷寛、前山勝也  
権利者：同上  
種類：特許  
番号：特願 2016-071536  
出願年月日：2016年3月31日  
国内外の別：国内

名称：主鎖にアルキレン基を有する芳香族ポリケトン、芳香族ポリケトンワニス、芳香族ポリケトン膜および芳香族ポリケトンの製造方法

発明者：水口菜々子、松谷寛、前山勝也  
権利者：同上  
種類：特許  
番号：特願 2016-014441  
出願年月日：2016年1月28日  
国内外の別：国内

名称：芳香族ポリケトンの製造方法、芳香族ポリケトン、芳香族ポリケトン膜、芳香族ポリケトン膜付基材、光学素子及び画像表示装置  
発明者：水口菜々子、松谷寛、前山勝也  
権利者：同上  
種類：特許  
番号：特願 2015-137099  
出願年月日：2015年7月8日  
国内外の別：国内

名称：芳香族ポリケトン膜の製造方法、芳香族ポリケトン膜、芳香族ポリケトン膜付基材、光学素子および画像表示装置  
発明者：松谷寛、水口菜々子、前山勝也  
権利者：同上  
種類：特許  
番号：特願 2014-142669  
出願年月日：2014年7月10日  
国内外の別：国内・国外

他 4 件

〔その他〕  
ホームページ  
<http://polyweb.yz.yamagata-u.ac.jp/~maeyama/>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者  
前山 勝也 (MAEYAMA KATSUYA)  
山形大学・大学院有機材料システム研究科・准教授  
研究者番号：20311657

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし

(4) 研究協力者 なし