

可溶性ポリフェニレンオキサイドの合成と物性

(岡山理大院理工¹・岡山理大院理²) ○山戸 緑子¹・中野 晟志²・木下 綾人¹・東村 秀之^{1,2}

Synthesis and properties of soluble polyphenylene oxide (¹*Graduate School of Science and Engineering, Okayama University of Science*, ²*Graduate School of Science, Okayama University of Science*) ○Roko Yamato,¹ Akiyuki Nakano,² Ayato Kinoshita,¹ Hideyuki Higashimura^{1,2}

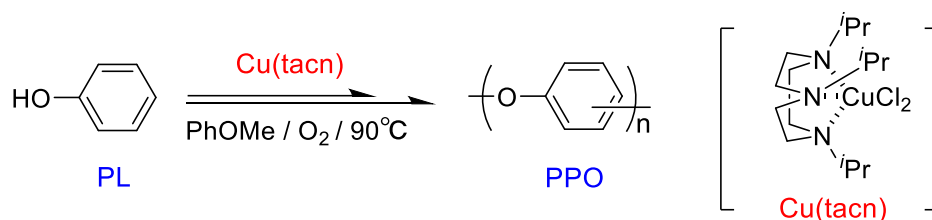
Although oxidative polymerization of phenols is an environmentally benign method for synthesizing aromatic polyethers, it was difficult to obtain soluble poly(phenylene oxide) (PPO) from phenol (PL). An artificial enzyme Cu(tacn) catalyst, shown below, exhibited high selectivity for C-O coupling but slightly included C-C coupling leading to gelation, so addition of an end cap was needed for synthesizing soluble PPO.

In this work, we found that oxidative polymerization of PL in anisole at 90 °C produced completely soluble PPO with Mn of 19,000 and dielectric constant of 2.48@10GHz. C=O structures in the polymer were reduced to O-H groups, which can work for a curing agent of an epoxy resin.

Keywords : Polyphenylene oxide; Oxidative polymerization; Phenol; Artificial enzyme catalyst;

フェノール類の酸化重合は環境に優しい芳香族ポリエーテルの合成法であるが、フェノール (PL) から可溶性ポリフェニレンオキサイド (PPO) を得ることは困難であった。人工酵素触媒 Cu(tacn) (下図) を用いた PL 酸化重合では高い C-O 選択性を発現したが、C-C 結合を若干生じて架橋するため、PPO を可溶化するためには末端剤添加が必要となっていた。

本研究では、末端剤を用いない PL 酸化重合で可溶性 PPO を合成するため、反応条件を詳細に検討した。その結果、アニソール中 90°C で酸化重合することで、溶媒完溶の PPO を合成できることを見出した。得られた PPO は $M_n=24,000$ 、 $M_w=78,000$ となり、C=O 構造を若干含むが、10GHz での誘電率は 2.48 を示した。この PPO を $t\text{BuNH}_2/\text{BH}_3$ で還元することで、C=O 構造を O-H 基に変換することができた。還元した PPO をエポキシ樹脂と混合して加熱すると薄膜が得られ、硬化剤として働くことを確認した。



1) A. Nakano, Y. Kubota, N. Osaka, H. Higashimura, *Chem. Lett.* **2022**, 51, 420.