

## 藤森科学技術振興財団 研究実施概要報告書

(西暦) 2022年 5月 16日

公益財団法人藤森科学技術振興財団  
理事長 藤森 明彦 殿

藤森科学技術振興財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属機関 国立研究開発法人  
産業技術総合研究所

職 名 主任研究員

氏 名 南 安規



### 【提出書類】

(1) 研究実施概要報告書(本紙)

添付書類(A4版3枚以内): 研究状況を示す写真等の資料

(2) 収支報告書

添付書類: 助成金を充当した経費の領収書

領収書を添付しない場合: 支払一覧表と支払部門担当者確認署名

⑤

(1)テーマ

※スペースが足りない場合は、枠を追加いただいて構いません。

スーパーエンジニアリングプラスチックの革新的化学変換法の開発

(2)本研究の期間

(西暦) 2021年4月 ~ 2022年3月

(3)本研究の目的

近年重要性が増している、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリフェニレンサルファイド(PPS)などのスーパーエンジニアリングプラスチック(以下、スーパーエンプラと称する。)は優れた耐熱性、耐薬品性、自己消火性を有する。加えて機械的強度も高く、プラスチックとして理想的な性能を有している。現状、生産量は少ないが(2018年で10万トン程度)、自動車部品、電気・電子部品、生体材料など、その需要は増大すると想定されている。しかし、その高い安定性のため、廃棄処理、またリサイクルは困難を極める。ベンゼン環を多く内包する分子構造を持つため、微生物による分解も困難である。したがって、環境への高い負荷だけでなく、資源循環ができないプラスチックが使用禁止になると想定される未来に対応できないなど、大きな問題を内包している。

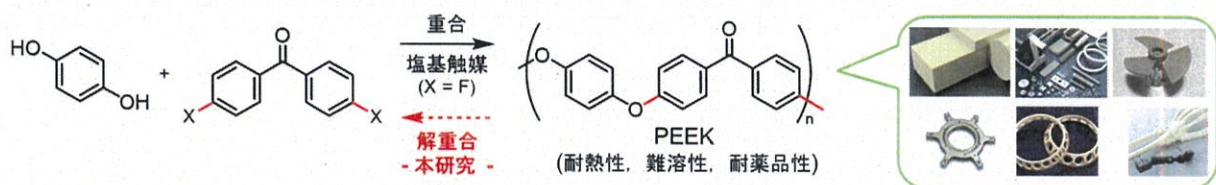
私は、実用資源の拡張を目指し、安定化合物を直接原料利用できる新規有機変換反応の創出に尽力している。たとえば、安定な炭素—水素、および本課題の根幹となる炭素—酸素結合の切断を鍵とする有用化合物ベンゾシロールの新規簡便構築法を創出している。これらの成果のもと、申請者は、どれほど安定な分子であろうとも、新たな反応場を創出できれば自在に変換可能になると考えた。この経験と、SDGsにある社会課題への貢献に取り組むべく、現行法では極めて困難な、安定なスーパーエンプラを自在に変換できる革新的な変換反応の創出に挑戦することを決めた。

本研究は、スーパーエンプラとして知られる PEEK (Poly Ether Ether Ketone) 主鎖を化学的に切断し、活性モノマーおよび有用化合物を生成する革新的な化学的資源循環法の創出に挑戦することを目的とする(図1)。

具体的な計画を以下に記す。

- ① PEEK の解重合による、再び重合可能な活性モノマーへ変換する手法の開発
- ② PEEK を原料とする高付加価値化合物への変換法の開発
- ③ 開発する解重合法を応用し、さまざまなスーパーエンプラのモノマー体への変換へ展開

以上の計画を達成し、スーパーエンプラの化学変換の基礎の確立を目指す。



## (4)本研究の概要

＜ スーパーエンブラの PEEK の解重合による再生モノマーの生成, およびその応用 ＞

PEEK の強固な炭素—酸素主鎖結合を硫黄求核剤によって位置選択的に切断, 分解し, 再重合可能なモノマー, すなわちヒドロキノンとベンゾフェノンビス(スルフォニウム塩)に高効率で与える解重合法を検討した (図 2).

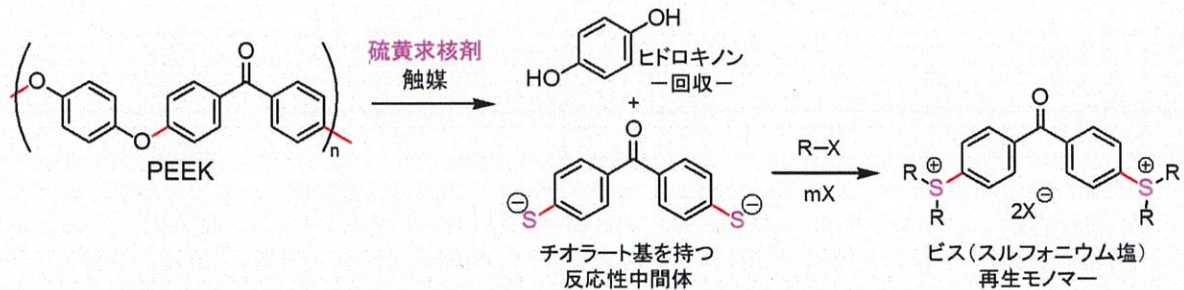


図2. PEEKの硫黄求核剤による解重合, 活性モノマーへの再生

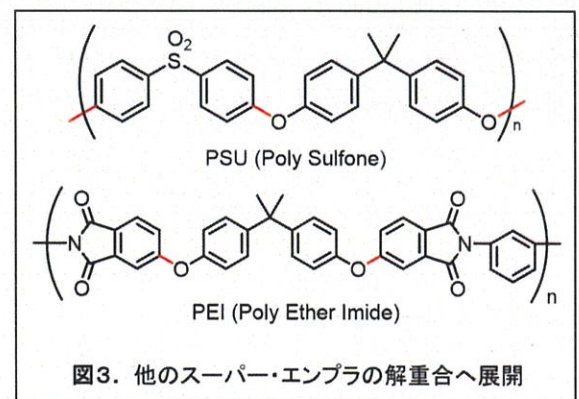
通常, 芳香族化合物への求核置換反応は困難である. 加えて, 本系の目的が解重合である以上, 単に主鎖結合を切断するだけでなく, 切断したあとに導入された求核種そのものが脱離基として働くこと, つまりモノマーとして再生できることが求められる. こうした本質的な要求を踏まえ, 私は求核性の高い硫黄求核剤に着目し, 硫黄求核剤を解重合剤とする方法を以下のとおりに検討した.

- 硫黄求核剤は高い反応性と電子供与性を有していることから, 不溶性の PEEK と電子的に相互作用しつつ, カルボニル基のパラ位炭素—酸素結合を選択的に切断できると期待したためである. このアイデアの元, PEEK の解重合条件を精査することによってヒドロキノンとチオラートを二つ有するベンゾフェノン中間体を生成した.
- ベンゾフェノン中間体に導入されるチオラート基は反応性が高く, 解重合後に生成するヒドロキノンのジアニオン体が有する酸素アニオン( $\text{ONa}$ )に優先して, ハロゲン化アルキルと反応できると期待した. このため, 解重合後の反応溶液にハロゲン化アルキルを加えるとチオラート基のみと反応させることができ, これを利用することにより, ハロゲンと同様の脱離性を持つスルフォニウム塩を有するベンゾフェノン型活性モノマーを生成できると考えた. こうして, 解重合による両モノマーの再生に取り組んだ.

さらに, 生成するチオラート基の高反応性を利用し, PEEK を原料とする高付加価値化合物への直截変換, たとえば架橋部位の導入も併せて実施した.

＜ さまざまなスーパーエンブラの再生モノマーへの変換 ＞

PEEK の硫黄求核剤による解重合法を, 同じく汎用されるスーパーエンブラのポリスルホン (PSU) やポリエーテルイミド (PEI) に適用した (図 3). これらも, 一電子還元を可能にする官能基 ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{C}(\text{O})\text{N}$  など)と, そのパラ位に炭素—酸素炭素—硫黄結合を持つため, PEEK と同様に解重合できると期待したためである. とくに, 高温下で分解しやすいビスフェノール A ユニートを破壊しないで解重合が進行する条件を目指した.



## (5)本研究の内容及び成果

本研究計画に従い、Aldrich より購入した PEEK をいろいろな硫黄反応剤を用いて解重合反応を検証した。検討の結果、アルキルチオールに強塩基を作用させて、系中で発生させたアルキルチオラート種が有効であることを突き止めた。とくに 2-フェニルエタンチオールを用いると、目的の解重合反応が効率よく進行することを見出した。すなわち、PEEK を、PEEK のモノマー単位当たり 4 当量の 2-フェニルエタンチオールと 3 当量の NaOt-Bu を DMI 溶媒中で反応させると、図2に記したヒドロキノンとチオラートを持つベンゾフェノン中間体を発生させることができた。これらを含む解重合懸濁液にヨウ化メチルを加えると、期待したとおりチオラートのみがメチル化され、4,4'-(ジメチルチオ)ベンゾフェノンとヒドロキノンが収率良く生成した(図4)。ヨウ化メチル以外にもいろいろなハロゲン化アルキルを用いることができ、いろいろな炭素基を有するベンゾフェノンモノマーを作成することも突き止めた。たとえば、ヘキシル基、また反応点となるヒドロキシ基を有するモノマーの生成にも成功した。この成果をもとに、解重合後、一挙に目的のビス(スルフォニウム塩)モノマーを形成させることを計画し、解重合懸濁液に 1,4-ジブromobutan を加え、不溶性の固体を相当量得ることに成功した。この不溶性固体は、おそらく目的のスルフォニウム塩と推察しているが、対アニオンが臭素であるために溶解性が低くなってしまい、分析が困難なために検出不可、さらにつづく反応に適用できないことがわかった。

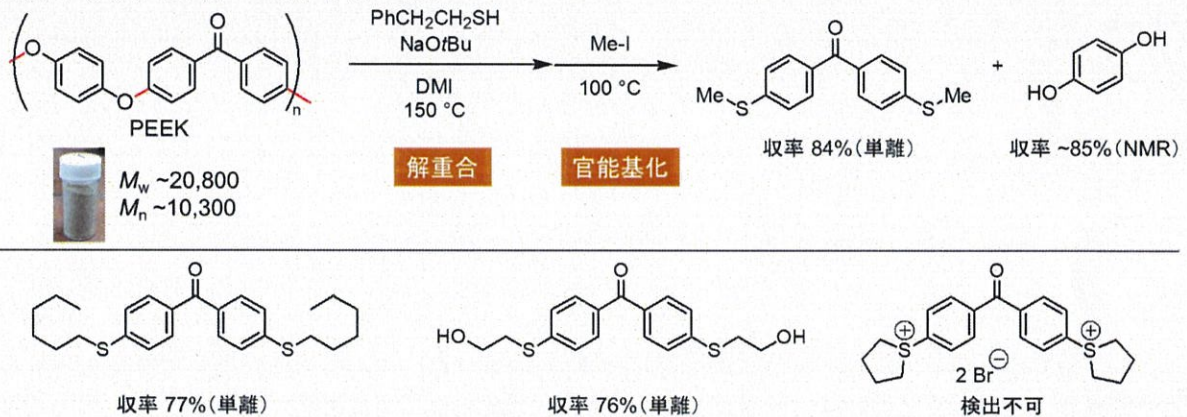


図4. PEEKの硫黄求核剤による解重合、モノマーへの変換

上記の結果を受け、いったんアルキル化したベンゾフェノンモノマーをスルフォニウム塩に変換することを新たに計画した。実際に、単離したメチル化ベンゾフェノンモノマーをメチルトリフラートと反応させると、ビス(スルフォニウム塩)モノマーを収率良く得ることに成功した(図5)。このビス(スルフォニウム塩)とヒドロキノンとの反応により PEEK に再生させることを目指し、予備的にフェノラートとの反応を検証したが、基質の電子状態を反映してか、脱メチル化が主に進行してしまった。

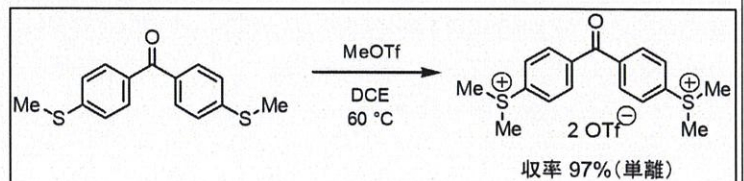


図5. ベンゾフェノン生成物のスルホニウム化

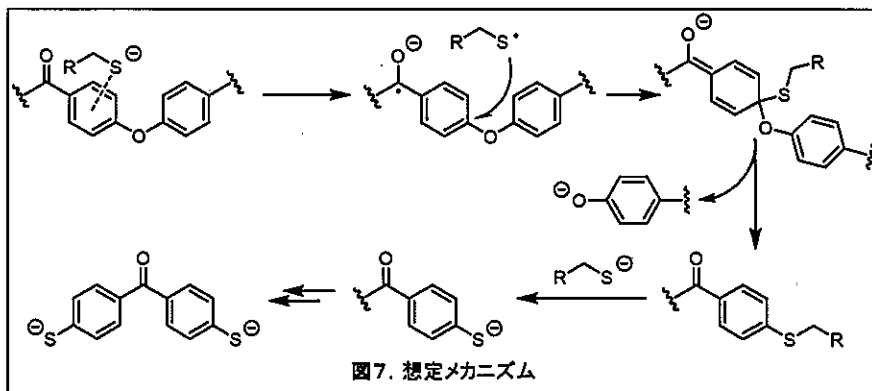
本解重合法は、いろいろな強化 PEEK にも問題なく適用できることも併せて突き止めた。例えば、炭素繊維強化 PEEK を同様の手法により処理すると、反応速度の低下は見られたものの、対応する生成物、4,4'-(ジメチルチオ)ベンゾフェノンとヒドロキノンを受率良く得られることも突き止めた。

以上の PEEK の解重合の成功をもとに、開発した解重合法をポリスルホンに適用した。ペレット状のポリスルホン ( $M_w \sim 35000$ ,  $M_n \sim 16000$ ) を同様の解重合法、続くハロゲン化アルキルによるクエンチを検討したところ、対応するモノマー、硫黄官能基化ジフェニルスルホンとビスフェノール A が得られることを突き止めた。高温下では分解することが知られているビスフェノール A を破壊することなく回収できたことは特筆すべき成果である。

## (6)本研究の考察

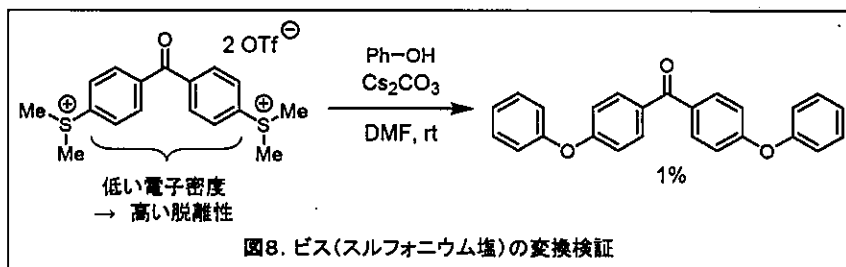
本研究の内容及び成果で記載したとおり、PEEK、また PSU と PEI の解重合には硫黄求核剤が効果的であることがわかった。前項目では記載していないが、硫黄求核剤の代わりに窒素求核剤、また酸素求核剤を用いると、解重合がほとんど進行しない、または全く進行しなくなった。この事実は、期待したとおりの硫黄求核剤の高い反応性、とくにソフトな求核性が有効に寄与したことが要因と考察している。加えて、不溶性の PEEK のベンゾフェノン部と電子的に相互作用、すなわち electron-donor-acceptor(EDA)錯体を形成できることも併せて重要であったと考えている。すなわち、硫黄求核剤と同様の反応性、効果を発揮できる求核種であれば、同様にスーパーエンブラの解重合に適用できると期待される。

一連の研究成果をもとに本解重合のメカニズムを想定した(図7)。チオラートと PEEK のベンゾフェノン部による EDA 錯体を形成後、おそらく一電子移動を介した non-chain 型  $S_{RA1}$  機構により主鎖炭素-酸素結合が位置選択的に切断されて、アルキルチオ基が導入する。この



後、硫黄上のアルキル基を置換する求核置換反応が進行し、チオラートを二つ有するベンゾフェノン中間体が生成する。今後は、実際に PEEK 材料の表面で EDA 錯体が形成していることを突き止める必要があると考えている。

当初の予定とは異なる方法となったが、本計画の鍵となるビス(スルフォニウム塩)モノマーを得ることに成功した。既報 (Wang, Zhang et al. *Org. Lett.* 2019, 21, 7303)より、アリールジメチルスル



フオニウム塩にフェノラートを作用させると、脱ジメチルスルフィドを伴うエーテル化が進行することが認められている。しかし、本研究の内容及び成果で述べたとおり、本スルフォニウム塩は満足にエーテル化が進行せず、メチル基の脱離が優先した(アニソールが収率 41%で生成)。これは、本スルフォニウム塩の芳香族部位が低い電子密度であり、脱離基として優れていることが要因と考察している。このため、フェノラートではなく、中性、または酸性条件下でエーテル化できる反応系の探索、または芳香族炭素-硫黄結合の切断を発現できる、パラジウム錯体などを用いる触媒反応を適用させることによって、本課題を打開することを現在想定している。

また、スルフォニウム塩以外の脱離基への変換も想定している。そもそものモノマーはハロゲン化物、PEEK の場合は、ジフルオロベンゾフェノンがモノマーになる。この事実をもとに、スルフォニウム塩をハロゲンに変換する手法に今後取り組む。

本解重合法は、さまざまなスーパーエンブラに適用できることも突き止めた。期待したとおり、主鎖の構造に由来する反応性を巧みに利用することによって、解重合が実施できると考えている。今後は、スーパーエンブラだけでなく、熱硬化性樹脂など、いろいろな難分解性樹脂の解重合によるモノマー化、および樹脂への再生法の開発に取り組む所存である。

⑤

(7)共同研究者(所属機関名、役職、氏名)

(8)本研究の成果の公表先

ポリエーテルエーテルケトン樹脂の分解方法、並びに官能基化ベンゾフェノンの製造方法  
発明者： 南 安規, 中島 裕美子, 佐藤 一彦  
特許出願人： 国立研究開発法人 産業技術総合研究所  
出願番号 特願願 2022-053618, 出願日 2022/Mar./29.

[注]この報告書を当財団のホームページ等に掲載します。予めご了承ください。