

芳香族ビス-*o*-アミノフェノール類とジニトリルからの常圧重縮合ならびに
高圧重縮合によるポリベンゾオキサゾールの合成

東京工業大学 工学部

糸谷一男・○沢田栄嗣・柿本雅明・今井淑夫

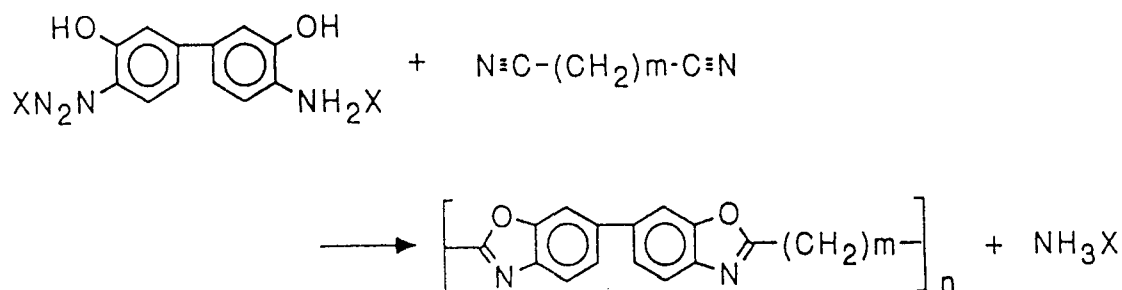
要旨 3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノビフェニルまたはその二塩酸塩とジニトリルを無溶媒・無触媒の状態、常圧下（窒素中）、または高圧下で加熱するとポリベンゾオキサゾールが得られた。また、AB型のモノマーである4-シアノ-2-アミノフェノールまたはその塩酸塩を同様な条件で反応させポリベンゾオキサゾールを得た。

緒言

我々は、芳香族ビス-*o*-アミノフェノール類と脂肪族ジニトリルを無溶媒・無触媒の状態、常圧下（窒素中）または高圧下で加熱することにより脂肪族ポリベンゾオキサゾールが得られることを先に報告した¹⁾。今回は、芳香族ビス-*o*-アミノフェノール類と芳香族ジニトリル、および*o*-アミノフェノール構造を有するAB型のモノマーからのポリベンゾオキサゾールの合成にまで範囲を広げ、常圧重縮合と高圧重縮合との比較検討を行なったのでここに報告する。

結果と考察

3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノビフェニル（HAB）またはその二塩酸塩（HAB-2HCl）と脂肪族ジニトリルを窒素中、無溶媒・無触媒下、250～320℃で16～40時間反応させると、アンモニアまたは塩化アンモニウムの脱離を伴って、固有粘度 0.20～0.84 dL/g の脂肪族ポリベンゾオキサゾールが得られた（Table 1 参照）。また、同様の反応を高圧下（200～350MPa）で行なうと、固有粘度 0.20～0.64dL/g のポリマーが成形体として得られた（Table 2 参照）。



X = nil or HCl / m = 6-10

Table 1 Synthesis of Cm-PBO under ordinary pressure

m	Aminophenol method			Hydrochloride method		
	Reaction	$\eta_{inh}^{a)}$	$T_m^{b)}$	Reaction	$\eta_{inh}^{a)}$	$T_m^{b)}$
	Condition	(dL/g)	(°C)	Condition	(dL/g)	(°C)
6	250°C/16h	0.21	244	250°C/16h	0.57	281
7	250°C/16h	0.30	240	250°C/15h	0.71	263
8	250°C/17h	0.23	223	250°C/16h	0.42	239
9	250°C/16h	0.30	156	250°C/16h	0.57	187
10	250°C/22h	0.40	192	250°C/38h	0.84	207

Table 2 Synthesis of Cm-PBO under high pressure

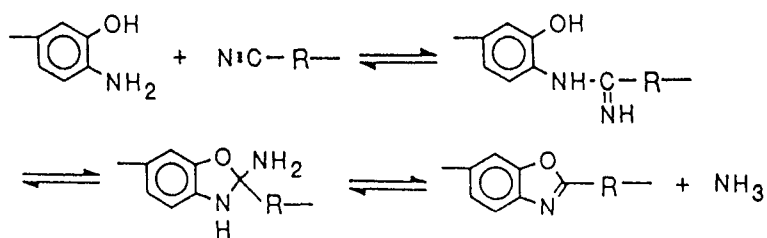
m	Aminophenol method			Hydrochloride method		
	Reaction	$\eta_{inh}^{a)}$	$T_m^{b)}$	Reaction	$\eta_{inh}^{a)}$	$T_m^{b)}$
	Press./Temp./Time	(dL/g)	(°C)	Press./Temp./Time	(dL/g)	(°C)
6	250MPa/270°C/16h	0.17	281	200MPa/300°C/15h	0.23	274
7	250MPa/270°C/14h	0.30	282	250MPa/320°C/15h	0.35	260
8	250MPa/250°C/36h	0.24	259	250MPa/300°C/16h	0.64	244
9	300MPa/270°C/15h	0.16	202	350MPa/285°C/15h	0.51	193
10	250MPa/250°C/40h	0.20	218	200MPa/290°C/15h	0.43	219

a) Measured at a concentration of 0.5g/dL in conc. H₂SO₄ at 30°C.

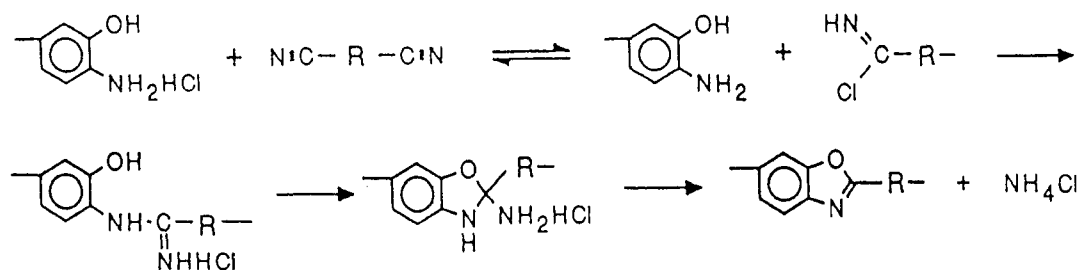
b) Measured by DTA at a heating rate of 20°C/min.

どちらの場合も熔融状態で反応させることで中程度の固有粘度のポリマーが得られ、HABを用いるアミノフェノール法よりも HAB-2HClを用いる塩酸塩法の方が重合反応がすみやかに進行することが分かった。塩酸塩法では、ニトリル（シアノ基）が HAB-2HClの塩化水素と作用して反応性の高い中間体をつくるため反応が速く進行する（Scheme 1 参照）。この高圧重縮合によると常圧重縮合の場合よりも融点が高く、結晶性が高いポリマーが得られる点の特徴である（Table 1, 2 参照）。

Aminophenol method



Hydrochloride method

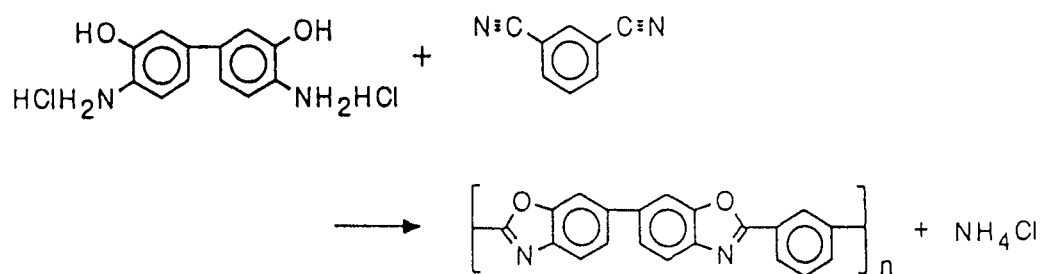


Scheme 1

次に、HAB-2HClとイソフタロニトリルからの常圧重縮合ならびに高圧重縮合による全芳香族ポリベンゾオキサゾールの合成を試みた結果を Table 3 に示す。常圧下では中程度の固有粘度のポリマーが得られたが、高圧下ではオリゴマーしか得られなかった。これは、生成するポリマーが溶融しないために分子運動が抑制されることが原因だと思われる。

そこで、完全な均一系反応であるAB型のモノマーからの重合を試みた。AB型のモノマーとしては4-シアノ-2-アミノフェノールまたはその塩酸塩を用いた。結果を Table 4 に示す。常圧下では高粘度のポリマーが得られたが、高圧下では塩酸塩法の場合のみ中程度の固有粘度のポリマーが得られた。しかしながら、その剛直な構造のためもろい成形体であった。

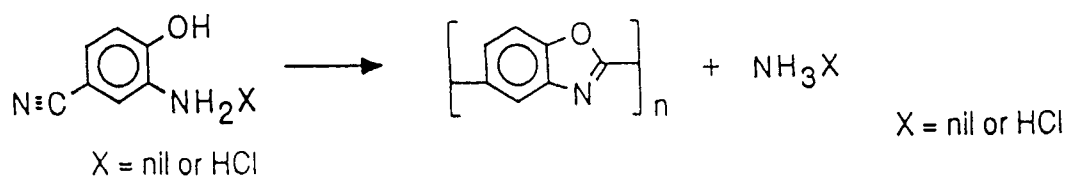
Table 3 Synthesis of Aromatic PBO



Reaction condition Press./Temp./Time	η inh ^{a)} (dL/g)
0.1MPa/260°C/18h	0.45
250MPa/320°C/15h	0.06

a) Measured by a concentration of 0.5g/dL in conc. H₂SO₄ at 30°C.

Table 4 Synthesis of PBO from AB monomers



Aminophenol method		Hydrochloride method	
Reaction condition Press./Temp./Time	η inh ^{a)} (dL/g)	Reaction condition Press./Temp./Time	η inh ^{a)} (dL/g)
0.1MPa/400°C/18h	0.62	0.1MPa/400°C/16h	0.69
220MPa/400°C/15h	0.18	200MPa/400°C/40h	0.40

a) Measured by a concentration of 0.5g/dL in conc. H₂SO₄ at 30°C.

- 1) 糸谷、柿本、今井、高分子学会予稿集、41、2134 (1992)
- 2) 糸谷、沢田、柿本、今井、高分子学会予稿集、42、483 (1993)