

オルト位に置換基を有する芳香族ジアミンからの前駆体ポリ アミドを経由するポリベンゾチアゾールの合成

(株)本田技術研究所 和光基礎技術研究センター 服部 達哉

東京工業大学 工学部有機材料工学科

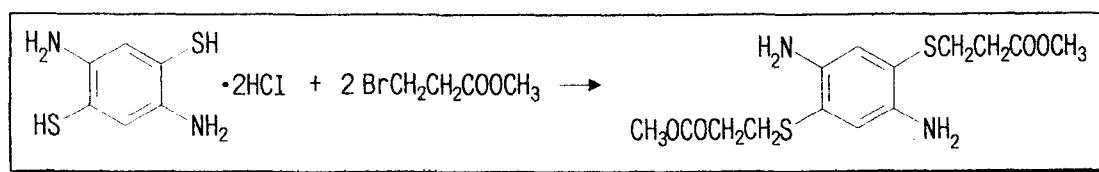
柿本 雅明 今井 淑夫

複素環状ポリマーである芳香族ポリベンゾチアゾールには優れた耐熱性があり、その繊維は高強度・高弾性率を有する事が知られており、通常その合成はポリリン酸を用いた高温溶液重合法によっておこなわれている。しかしながら、芳香族ポリベンゾチアゾールはその剛直な構造の為有機溶媒に不溶であり優れた性質を有するにもかかわらず成形性に乏しい。

我々は、オルト位にイソプロピルチオ基、メトキシカルボニルエチルチオ基、シアノエチルチオを有する芳香族ジアミンを合成しこのモノマーから得られた前駆体芳香族ポリアミドを加熱閉環する事により芳香族ポリベンゾチアゾールを得る二段階合成法について検討をおこなった。

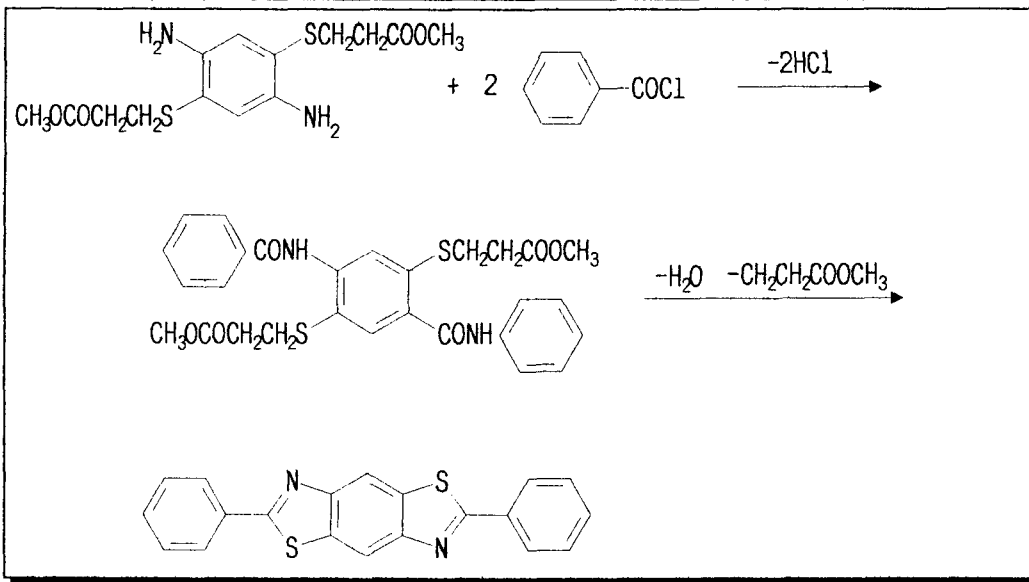
【合成法】

各種ジアミンは2,5-ジアミノ-1,4-ベンゼンチオール二塩酸塩とハロゲン化物をアルカリ水溶液中で反応させる事により合成した。以下に例として側鎖としてメトキシカルボニルエチルチオ基を有するジアミンの合成反応を示す。



【モデル反応】

合成したジアミンと塩化ベンゾイルからモデル反応をおこなった。NMP中で反応をおこなった結果高収率でモデル化合物が得られた。またこの化合物は高沸点溶媒中で加熱する事により閉環しビスチアゾール化合物に転化する事が確認された。



【ポリマー合成】

前駆体ポリアミドはジアミンモノマーと各種カルボン酸ジクロライドとの低温溶液重合法によっておこなった。さらにこのポリマーを加熱する事によりポリベンゾチアゾールを得た。

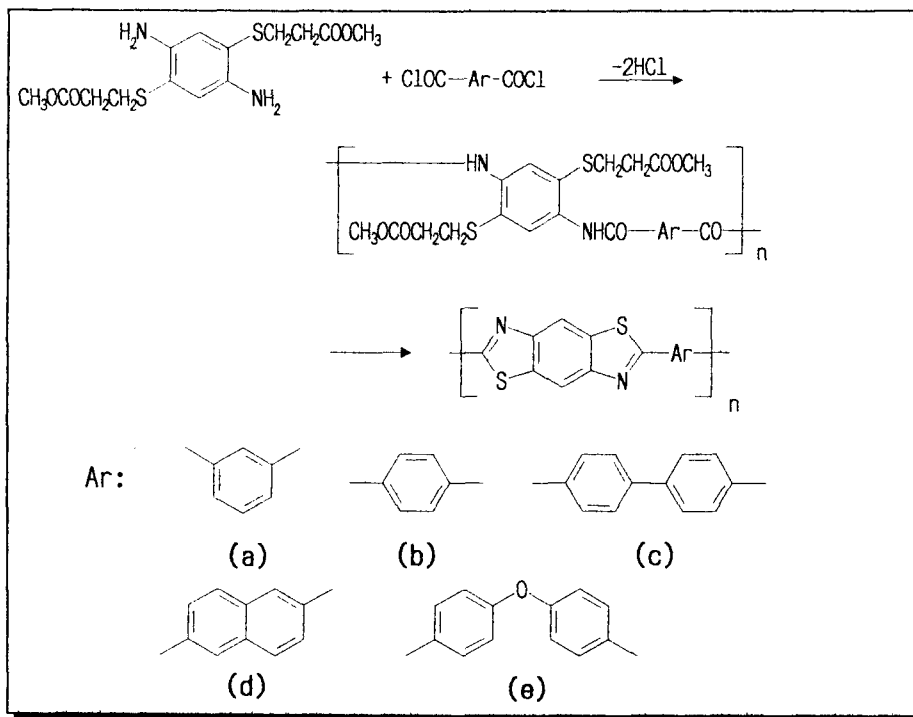


図2は前駆体ポリアミドおよび前駆体ポリマーを加熱閉環させた時のIR分析結果である。前駆体ポリアミドでは側鎖中のエステル結合、メチル基の吸収及び主鎖中のアミド結合に起因したピークが観測される。加熱後のこれらの吸収は消失し、かわりにポリベンゾチアゾールに特有な吸収に変化している。

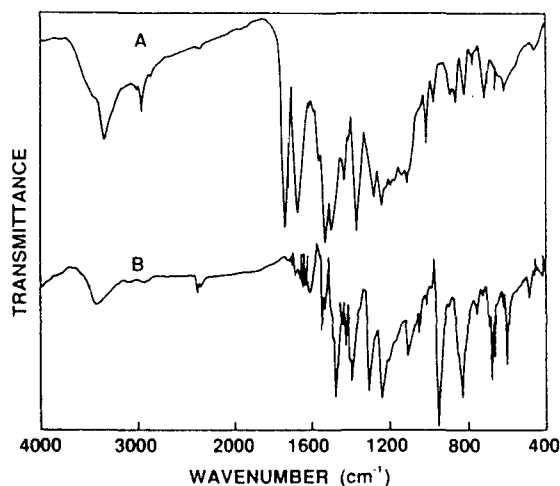


Figure 1. IR spectra (KBr) of (A) polyamide and (B) polybenzothiazole.

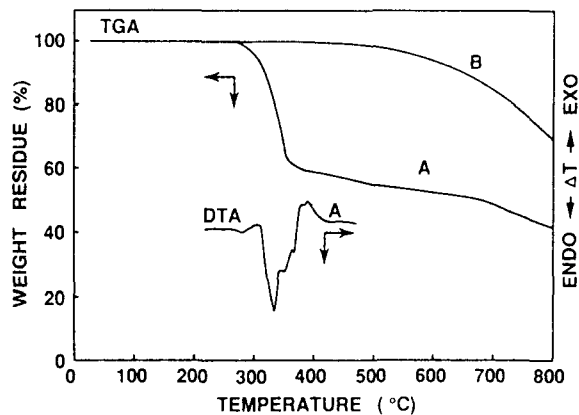


Figure 2. DTA and TGA curves of (A) polyamide and (B) polybenzothiazole at a heating rate of 10 °C/min in nitrogen.

図2は前駆体ポリアミドの加熱によるポリベンゾチアゾールへの転化及び転化後の熱分析結果を示している。前駆体ポリアミドは加熱により260°Cから350°Cまで重量減少を続ける。この時の重量減少量はチアゾール環に閉環する際に脱離するアクリル酸メチルと水による重量減少量の計算値とよく一致している。また加熱閉環後のポリベンゾチアゾールは600°C付近まで重量減少は見られず、この結果はポリベンゾチアゾールの熱分析結果ともよく一致している。

閉環の際のメカニズムを解析する為前駆体ポリマーを加熱し、その際に発生するガスの分析をおこなった。(Fig. 3) 側鎖にメトキシカルボニエチルチオ基を有する前駆体ポリアミドを350°Cで加熱したところアクリル酸メチルと水の発生が見られた。この結果より閉環反応のメカニズムは次のように二つの反応が考えられる。

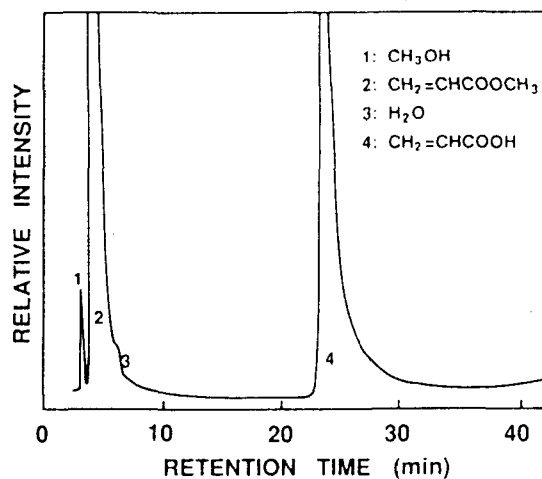
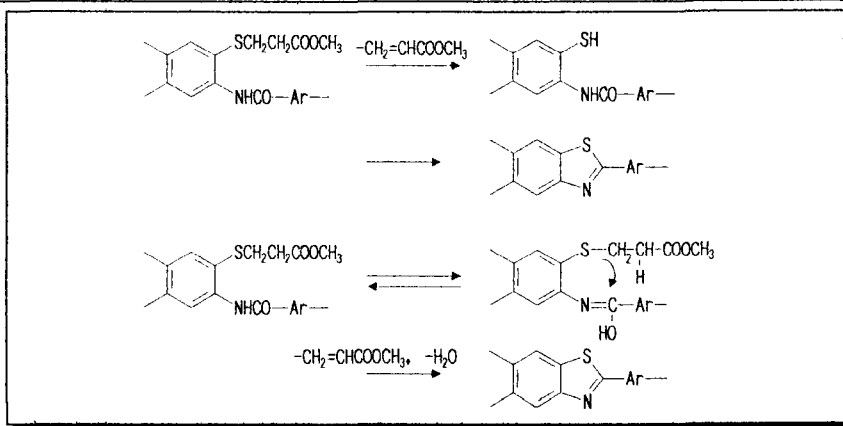


Figure 3. Pyrolysis GC-MS analysis of polyamide after heating at 350°C for 10 min.



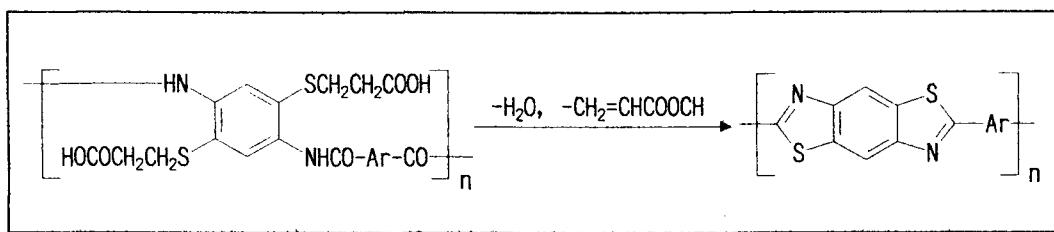
側鎖としてイソプロピルチオ基、シアノエチル基などを導入した芳香族ジアミンからも高分子量の前駆体ポリアミドが得られ、いずれのポリマーも加熱によりポリベンゾチアゾールに転化する事が確認された。各前駆体ポリマーの閉環温度と加熱閉環時の発生ガス分析結果をTable 1. に示す。

Table 1. 種々の前駆体ポリアミドの閉環温度と発生ガス

置換基	閉環温度 (°C)	発生ガス
CH(CH ₃) ₂	350~450	H ₂ O CH ₂ =CHCH ₂
CH ₂ CH ₂ COOCH ₃	250~350	H ₂ O CH ₂ =CHCOOCH ₃
CH ₂ CH ₂ CN	250~350	H ₂ O CH ₂ =CHCN

置換基の差による前駆体ポリアミドの溶解性はイソプロピルチオ基<シアノエチルチオ基<メトキシカルボニルエチルチオ基の順で良くなっていた。

また我々は側鎖置換基としてカルボキシエチルチオ基有する前駆体ポリアミドを合成した。このポリマーは側鎖中にカルボキシル基を有する事で反応性ポリマーとしての機能も有し、Langmuir-Blodgett法を用いる事で薄膜化可能である事がわかった。



References

1. T. Hattori, H. Akita, M. Kakimoto, and Y. Imai, J. Polym. Sci., A 30, 197 (1992).
2. T. Hattori, H. Akita, M. Kakimoto, and Y. Imai, Macromolecules, 25, 3351 (1992).
3. T. Hattori, K. Kagawa, M. Kakimoto, and Y. Imai, Macromolecules, 26, 4089 (1993).