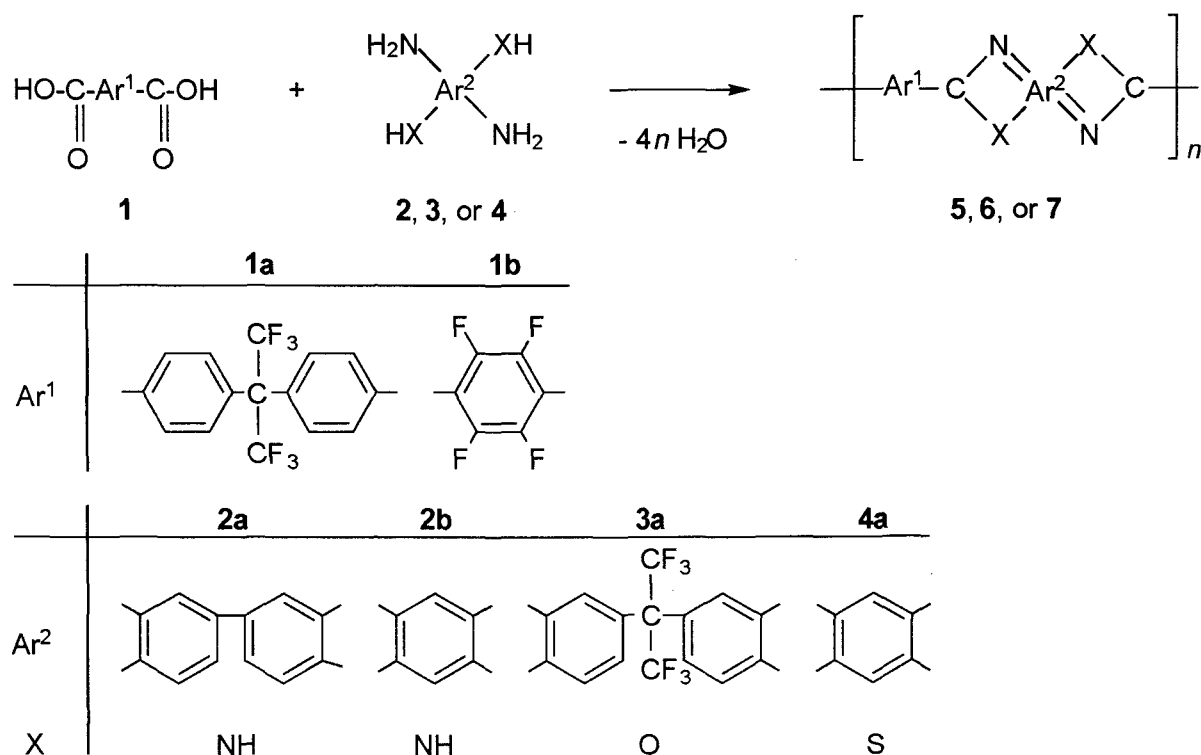


フッ素を含む芳香族ポリベンゾアゾール類の合成とその性質

神奈川大工 三枝康男・堀切雅弘・酒井大介・中村茂夫

1. **緒論** ポリフルオロオレフィンに代表されるフッ素系ポリマーは、他のポリマーに見られない多彩でユニークな物理的、化学的諸特性（耐熱性、耐腐食性、耐薬品性、低摩擦係数、非粘着性、撥水撥油性、低屈折率、電気絶縁性など）を示すことから、超高性能高分子素材として益々その重要性を増している。最近では、物質分離能、圧電性、生体適合性、非線形光学特性など、更に高度な機能を持った素材としての用途も開発されている。しかし、機械強度、成型加工性（膜形成能）に難点も指摘され、従ってより高性能体を求めて前述のオレフィン系ポリマーとは別に縮合系含フッ素ポリマーの探索が始められた。著者はこれまでに、パーフルオロイソプロピリデン基を主鎖に有する一連の含フッ素芳香族縮合系高分子を合成して、それらの物性をフッ素含量と関連づけて明らかにしてきた¹⁻⁵⁾。その結果、一般にフッ素含量が増加するにつれて、ポリマーの1)汎用有機溶媒に対する溶解性、2)接触角、表面自由エネルギー、臨界面張力を指標とした撥水撥油性、3)引っ張り強度、破断伸び、引っ張り弾性率を指標としたフィルム特性、4)ガラス転移温度や熱（酸化）分解温度で代表される耐熱性がいずれも著しく向上すること、逆に5)屈折率、6)吸水・保水性が著しく低下することを各々明らかにした。本研究では、有機ポリマーの中で最も高いレベルの耐熱性を有し、アラミド繊維”Kevlar”を凌ぐ高強度高弾性率を示す代表的な線状複素環ポリマー、ポリベンゾアゾール類、ポリベンゾイミダゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾチアゾールを選び、それらの含フッ素体の各合成を試みると共に、各種物性に与えるフッ素の導入の効果を明らかにした。



2. **実験** 含フッ素ジカルボン酸に2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン(**1a**)及びテトラフルオロテレフタル酸(**1b**)、4官能性ジアミンには3,3'-ジアミノベンジジン(**2a**)、1,2,4,5-ベンゼンテトラミン(**2b**)、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン(**3a**)並びに2,5-ジアミノ-1,4-ベンゼンジチオール(**4a**)の各塩酸塩 (**3a**を除く)を各々選び、五酸化リン/メタンスルホン酸混合物(重量比1:10)(PPMA)またはポリリン酸(PPA)を縮合剤兼溶媒に用いた直接重縮合法により各ポリマーの合成を行った。

3. **結果と考察** **ポリマー合成** ジカルボン酸**1a**とテトラミン**2a**との直接重縮合(PPMA中)により最初のポリマー合成を行った。表1には140°Cの温度で24 h反応を行った際のPPMAの量の影響を示している。1 mmolスケールの反応には5 mLのPPMAの使用が最も適していることが分かった。これより高いモノマー濃度では反応が均一に進行することが困難であり、逆に低い濃度では重縮合の速度が低下した。ポリマーの還元粘度に及ぼす反応温度の影響を100-140°Cの範囲で検討した(表1)。温度の上昇に連れて粘度は著しく上昇し、140°Cでの反応は24 hで0.90 dL/gの高い粘度を与えた。PPMA法によるカルボン酸と*o*-フェニレンジアミンからのベンゾイミダゾールの合成に於いては、置換安息香酸の反応性は電子吸引基の導入により低下する⁶⁾。これはその反応中間体がアシリウムイオンであることによる。このような影響が重縮合の速度に観察された。即ち、電子吸引性の強いパーフルオロイソプロピリデン基を持ったジカルボン酸**1a**と**2a**との反応はかなりゆっくりと進行し、その完結には24 h以上を要した(表1)。テトラミンに**2b**を用いた重縮合も、このようにして**2a**に対して最適化された反応条件の下で行っ

Tab. 1. Synthesis of fluorine-containing aromatic polybenzazoles **5**, **6**, and **7**

Monomers		Reaction conditions ^{a)}			Polymer		
diacid	diamine	PPMA mL	PAA g	temperature/time °C/h	type	yield %	$\eta_{red}^b)$ dL/g
1a	2a	3	—	140/24	5aa	69	0.36
1a	2a	5	—	100/24	5aa	90	0.14
1a	2a	5	—	120/24	5aa	92	0.32
1a	2a	5	—	140/24	5aa	97	0.90
1a	2a	5	—	140/72	5aa	97	1.15
1a	2a	7	—	140/24	5aa	93	0.57
1a	2a	—	5	140/24 → 200/24	5aa	94	0.43
1a	2b	5	—	140/48	5ab	99	0.34
1a	2b	—	5	140/24 → 200/24	5ab	91	0.59
1a	2b	—	5	200/24	5ab	59	0.23
1a	3a	5	—	140/24	6aa	99	0.59
1a	4a	—	5	140/24 → 200/24	7aa	98	1.46
1b	4a	—	5	140/24 → 200/24	7ba	82	0.57

^{a)} Polymerization was carried out with each the monomer (1 mmol).

^{b)} Reduced viscosity was measured at a concentration of 0.5 g/dL in concentrated sulfuric acid at 30°C.

た。しかし、得られたポリマーの還元粘度は0.34 dL/gと、強靱なフィルムを形成するには十分でなかった(表1)。そこで、ポリベンゾイミダゾール**5ab**の合成には通常のPPA法を用いた。表1に示すように、ポリベンゾイミダゾールの合成に一般に使用される反応温度(200°C)の反応では、低収率、低粘度と、この場合にも満足な結果は得られなかった。この反応では反応容器の上部に**1a**の針状の昇華物が確認された。即ち、その低収率(59%)、低分子量(0.23 dL/g)は、PPAへの**1a**の溶解性の低さとその昇華性による。0.59 dL/gの高い粘度は、先ず初めに140°Cの温度で24 h、次いで200°Cで24 hと、二段階で反応を行うことにより達成された(表1)。この例にも見られるように、含フッ素モノマーは特異な反応性を有するものの、反応条件を詳細に検討することにより、高分子量を持った含フッ素ポリベンゾオキサゾール**6aa**並びにポリベンゾチアゾール**7aa**、**7ba**の各合成にも成功した(表1)。

ポリマーの性質 X線回折によると、これらのポリマーは**7ba**を除いていずれも非晶性で、濃硫酸、メタンスルホン酸などの強酸に容易に溶解、安定なポリマー溶液を与えた。非晶性ポリマーは有機溶媒への溶解性も極めて良好で、ポリベンゾチアゾール**7aa**はHMPA及び*o*-クロロフェノール、ポリベンゾイミダゾール**5aa**はDMAc、NMP、*m*-クレゾール及びピリジンに、特にポリベンゾオキサゾール**6aa**ではHMPA、*m*-クレゾール、*o*-クロロフェノールなどの極性溶媒に加えて、ニトロベンゼン、クロロホルム、THFなど、汎用な溶媒にも室温で完全に溶解した。即ち、ポリマーの主鎖へのパーフルオロイソプロピリデン基の導入は、一般に有機溶媒に不溶なポリベンゾアゾールの溶解性を著しく向上させることが明らかとなった。これらのポリマーの示す非晶性並びに広範な有機溶媒への高い溶解性は、フッ素原子を導入したことに基づくポリマー鎖間に働く分子間力の低下と、非常に歪んだジフェニルヘキサフルオロイソプロピリデン基がポリマーの主鎖に存在することにに基づくルーズなパッキングによる。剛直な棒状ポリマーの濃厚溶液に観察される典型的な臨界濃度曲線が、結晶性ポリマー**7ba**の濃硫酸溶液に対しても観察された。ネマチック液晶相の形成は偏光顕微鏡観察からも追認された。濃い黄色あるいはオレンジ色を帯びた、透明で柔軟且つ強靱なフィルムが、非晶性ポリマー**5aa**、**6aa**及び**7aa**の各々NMP、クロロホルム、HMPAの各溶液からキャストすることにより製膜できた。これらのフィルムはいずれも自己消火性を示した。撥水性、撥油性の各々一つの尺度である水及びジヨードメタンに対する平衡接触角(その順に θ_w 、 θ_I)は、ポリベンゾイミダゾール**5aa**、**5ab**で各々その順に72°と33°及び69°と44°であった(表2)。**5ab**に対するより大きな θ_I の値は、そのフッ素含量が**5aa**のそれよりも高いことによる。これらのフィルムの内、特にポリベンゾチアゾール**7aa**のフィルムは、引っ張り強度/破断伸び/引っ張り弾性率が各々69 MPa/4%/2.7 GPaと、最も高い強度と適度な伸度を持った高性能フィルムであることが明らかとなった(表2)。それらの熱特性も極めて優れており、特にポリベンゾイミダゾール**5aa**及びポリベンゾチアゾール**7aa**ではガラス転移温度(T_g) (DSC法)が各々330°C及び327°Cと、ポリベンゾオキサゾール**6aa**の295°Cと比べても遥かに高い T_g を持つことが分かった(表

2)。一般に熱的性質に劣るパーフルオロフェニレン構造を持ったポリベンゾチアゾール**7ba**を除き、いずれのポリマーも空气中、450°C以上まで安定であり、10%重量減少温度は500°C以上、500°Cでの重量残存率も90%以上と、極めて高い耐熱性を示した(表2)。

Tab. 2. Surface, mechanical, and thermal properties of fluorine-containing aromatic polybenzazoles **5**, **6**, and **7**

Polymer	Contact angle		Mechanical properties ^{a)}			Thermal properties		
	θ_w ^{b)} deg.	θ_f ^{c)} deg.	tensile strength MPa	elongation at break %	tensile modulus GPa	T_g ^{d)} °C	T_{10} ^{e)} °C	RW ^{f)} %
5aa	72	33	46	6	1.4	330	520	96
5ab	69	44	— ^{g)}	—	—	— ^{h)}	506	92
6aa	77	38	62	5	1.7	295	515	97
7aa	—	—	69	4	2.7	327	527	96
7ba	— ⁱ⁾	—	—	—	—	— ^{h)}	484	75

a) Tensile properties were determined from stress-strain curves obtained at an elongation rate of 20%/min with film specimens (5 mm wide, 20 mm long, 0.3 mm thick).

b) Contact angle to water at 25°C in air.

c) Contact angle to diiodomethane.

d) Glass transition temperature was determined by DSC at a scan rate of 10K/min under nitrogen.

e) Temperature at which 10% weight loss was recorded by TG at a heating rate of 10K/min in air.

f) Residual weight at 500°C.

g) No tough film was obtained.

h) No T_g was detected.

i) No homogeneous film was obtained.

References

- 1) Y. Saegusa, M. Kuriki, A. Kawai, and S. Nakamura, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **28**, 3327 (1990).
- 2) Y. Saegusa, M. Kuriki, A. Kawai, and S. Nakamura, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **32**, 57 (1994).
- 3) Y. Saegusa, A. Kojima, and S. Nakamura, *Makromol. Chem.*, **194**, 777 (1993).
- 4) Y. Saegusa, M. Kuriki, and S. Nakamura, *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 1877 (1994).
- 5) Y. Saegusa, M. Horikiri, and S. Nakamura, *Macromol. Chem. Phys.*, in press.
- 6) M. Ueda, M. Sato, and A. Mochizuki, *Macromolecules*, **18**, 2723 (1985).

Synthesis and Characterization of Fluorine-Containing Aromatic Polybenzazoles
 Yasuo Saegusa, Masahiro Horikiri, Daisuke Sakai, and Shigeo Nakamura
 Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University,
 Kanagawa-ku, Yokohama 221, Japan
 TEL 045-481-5661 (EXT 3107), FAX 045-413-9770