

縮合剤を用いた可溶性ポリ(*p*-オキシベンゾエート)の合成

東工大工 柿本雅明・○山中一広・寺境光俊

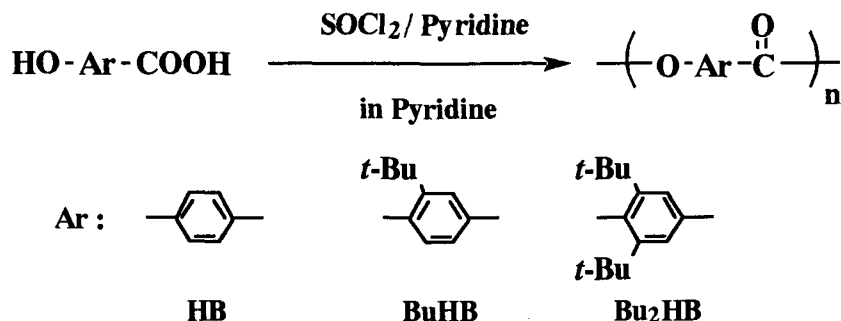
1. 緒言

ポリ (*p*-オキシベンゾエート)(PHB)は、その優れた耐熱性、機械特性からエンジニアリングプラスチックとしての用途が期待されており、最近では、非線形光学材料¹⁾としても注目を集めている。PHB の合成法には、一般的に、アセテートからの熔融重縮合法、エステル交換法、および酸クロリドを用いた界面重縮合法、シリル化法などがあり、近年では縮合剤を用いた直接重縮合法も報告されている。しかし、得られた PHB は、有機溶媒に対する溶解性が乏しいため成形に困難を生ずる。今回、我々は、溶解性向上のため *tert*-ブチル基を導入した PHB を、塩化チオニル/ピリジン系²⁾を縮合剤として用いて合成した。得られた PHB の共重合体は、THF、DMF、*m*-クレゾールなどの有機溶媒に溶解したので、ここに報告する。

2. 実験

2-1. 試薬

種々の *tert*-ブチル基を導入した PHB を合成するのに、下記に示す3種のモノマーを用いた。4-ヒドロキシ安息香酸(HB)、3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸(Bu₂HB)、塩化チオニル、ピリジンは共に市販品を精製して用いた。3-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸(BuHB)は、合成したものをベンゼンで再結晶することにより用いた。



Scheme 1 Syntheses of *tert*-Butyl Substituted Poly(*p*-oxybenzoate)s

2-2. 実験方法

2-2-1. モノマー合成

3-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸(BuHB)は、ニトロベンゼン中、塩化アルミニウム存在下、*tert*-ブチルクロリドを4-ヒドロキシ安息香酸(HB)に作用させ、ベンゼンで再結晶することで得られた。構造の確認は、IR、¹H-、¹³C-NMR、及び元素分析を用いて行った。

2-2-2. ポリマー合成

三口フラスコ中で、氷冷下において縮合剤(塩化チオニル/ピリジン)を調整し

た後、モノマーのピリジン溶液を反応温度を低温に保ちつつゆっくり滴下し、滴下後、氷冷下で40分、室温で20分間反応させた後、昇温し加熱重合させた。コポリマーを合成する際には、反応性の劣る順にモノマーを反応系中に加える方法³⁾を用いた。反応終了後、反応溶液をメタノール中に投入し、ポリマーを沈殿させ、回収したポリマーをメタノールで加熱還流した後、減圧乾燥した²⁾。得られたポリマーの構造確認は、¹H-NMR、IRを用いて行い、分子量測定には、GPCを用いた。

3. 結果と考察

3-1. ホモポリマー合成

縮合剤をモノマーに対し1.5当量用いた110℃の系でBuHB、Bu₂HBの単独重合をおこなった。BuHBをモノマーに用いた系では、反応開始後10分でポリマーの沈殿が観測された。Bu₂HBを用いた場合、反応は見かけ上均一系で進行したが、取り出したポリマーは、有機溶媒に対し一部溶解する程度であり、ホモポリマーでは、*tert*-ブチル基を導入しても、溶解性に限界があることが分かった。

3-2. コポリマー合成

HB、BuHB、Bu₂HBの仕込み比が1:1の共重合体合成の結果をTable 1に示す。共重合体にすることで、全体的に生成重合体の溶解性が向上し、BuHB / Bu₂HBの系で得られたコポリマーは、CHCl₃、THF、DMFなどの有機溶媒に対し溶解性を示すことが分かった(cp50 in Table 2)。

Table 1 Copolymerization of *tert*-Butyl Substituted *p*-Hydroxybenzoic Acid^{a)}

Code	System (Ratio of 50 / 50)	Condensing Agent (eq.)	Temp. (°C)	Time (h)	Yield ^{b)} (%)	Remarks ^{c)}
cp1	HB / BuHB	1.5	110	0.5	100	P
cp2	HB / Bu ₂ HB	1.5	110	1	53	H
cp50	BuHB / Bu ₂ HB	1.5	110	3	43	H

^{a)} Polymerization was carried out with 2.5 mmol of each monomer and 5.5-7.5 mmol of thionyl chloride in 10 ml of pyridine under nitrogen. ^{b)} Precipitated polymer in methanol. ^{c)} Appearance of the polymerization mixture : P, precipitated polymer during the reaction ; H, homogeneous solution throughout the reaction.

Table 2 Solubility of Resulting Copolymers^{a)}

Code	THF	CHCl ₃	Pyridine	<i>m</i> -Cresol	MeOH	DMF	H ₂ SO ₄
cp1	-	-	-	±	-	-	+
cp2	±	±	±	+	-	±	+
cp50	+	+	+	+	-	+	+

^{a)} (+) ; Soluble, (±) ; partially soluble, (-) ; insoluble.

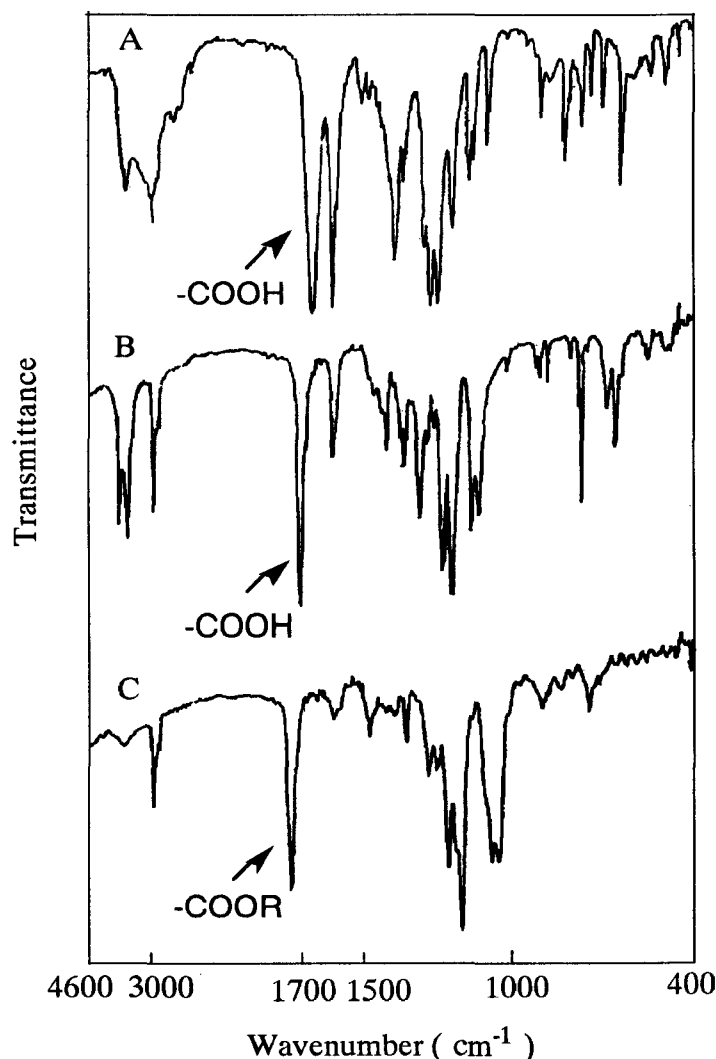


Fig.1 IR spectra of monomers (A and B) and cp50

- A: 3-*tert*-Butyl-4-hydroxybenzoic acid (BuHB)
 B: 3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoic acid (Bu₂HB)
 C: Co-PHB from BuHB and Bu₂HB (cp50)

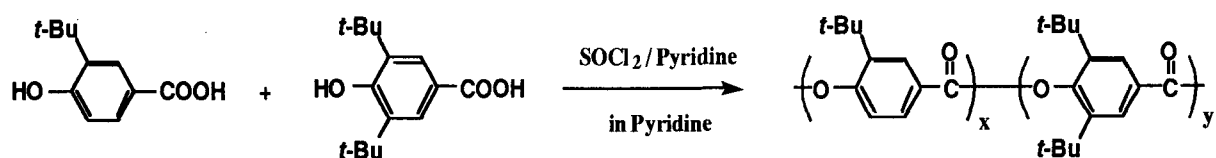
cp20 及び cp60 の系で分子量が伸びないのは、回収したポリマーのピリジンに対する溶解性が悪いことに起因していると考えられる。ピリジンに可溶な cp40 の系で分子量が伸びないのは、縮合剤量とより反応性の劣る Bu₂HB との比が cp50 に比べて小さいことに起因していると考えられる。cp50 では縮合剤量 / Bu₂HB = 3 であるが、cp40 では 2.5 であり、3 にするためには 1.8 当量の縮合剤を要する。縮合剤を過剰に 2 当量用いたところ、仕込み比が 40 / 60 の系においても Mw=8000 程度の PHB を合成することができた(cp40-1)。

これらのポリマーの熱的性質を TG 及び DSC を用いて評価した。TG 測定により、窒素雰囲気下で 10%重量減少温度は 370~400°C の領域で観測され、十分な耐熱性を示すことがわかった。また、DSC 測定により 160~200°C にかけて、それぞれのポリマーの T_g が観測され、cp40 を除けば組成比との間に良い相関関係を観て取ることができた。

cp50 の分子量を GPC から求めたところ、THF 溶液中、ポリスチレン換算で Mw=18300(Mw/Mn=1.86) であった。得られたポリマーの構造確認を IR スペクトルを用いて行ったところ、カルボン酸の吸収が完全に消失し、新たにエステルの吸収を 1750 cm⁻¹ 付近に観測することができた (Fig.1)。コポリマー中の組成比を ¹H-NMR を用いて求めたところ、BuHB / Bu₂HB = 48 / 52 となった。また、反応終了後、メタノール可溶部を回収したところ、Mw=2000 程度のオリゴマーが得られ、全体の収量は 80~90% となった。

そこで、この BuHB / Bu₂HB の系に着目し、様々な仕込み比の下、縮合剤 1.5 当量、110°C、3 時間の条件下で重合を行った (Table 3)。cp80 を除いた全ての系で、重合反応は見かけ上均一系で進行し、ほぼ仕込み比に対応した組成比のポリマーを回収することができた。最大の Mw 値を示した系は cp50 で、その他の系では Mw=3000~5000 程度であった。

Table 3 Copolymerization of BuHB with Bu₂HB in Various Ratios^{a)}



BuHB		Bu ₂ HB				
Code	BuHB / Bu ₂ HB	Yield ^{c)} (%)	x / y ^{d)}	Mw (Mw / Mn) ^{d)}	T ₁₀ ^{b)} / Tg ^{b)} (°C)	Solubility in pyridine ^{d)}
cp20	20 / 80	33	15 / 85	5260 (1.67)	380 / 205	±
cp40	40 / 60	15	50 / 50	3750 (1.27) ^{g)}	401 / 163	+
cp40-1 ^{b)}	40 / 60	42	46 / 54 ^{e)}	8360 (2.16)	368 / 195	+
cp50	50 / 50	43	48 / 52 ^{e)}	18300 (1.86) ^{g)}	377 / 189	+
cp60	60 / 40	36	70 / 30	4400 (1.53)	385 / 171	±
cp80	80 / 20	72	insoluble	insoluble	380 / 161	-

^{a)} Polymerization was carried out with 1-4 mmol of 3-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoic acid (BuHB), 1-4 mmol of 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoic acid (Bu₂HB), and 7.5 mmol of thionyl chloride in 10 ml of pyridine at 110 °C for 3 h under nitrogen. ^{b)} With 10 mmol of thionyl chloride. ^{c)} Precipitated polymer in methanol. ^{d)} Measured by ¹H-NMR in CDCl₃. ^{e)} In C₅D₅N at 80 °C. ^{f)} Determined by GPC in CHCl₃ based on polystyrene standards. ^{g)} In THF. ^{h)} T₁₀ (the temperature of 10 wt% loss) was determined by TG at a heating rate of 10 °C/min in nitrogen. ⁱ⁾ Determined by DSC at a heating rate of 20 °C/min in nitrogen on 2nd heating. ^{j)} (+) ; Soluble, (±) ; partially soluble, (-) ; insoluble.

4. 結論

3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸 (Bu₂HB)、および合成した 3-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸 (BuHB)を用い、塩化チオニル/ピリジン系縮合剤の存在下、*tert*-ブチル基を導入したポリ(*p*-オキシベンゾエート) (PHB) を合成したところ、ホモポリマーでは、十分な溶解性を得るには至らなかった。

BuHB / Bu₂HB 2成分系からなるコポリマーを合成し、メタノール不溶部を単離したところ、クロロホルム、THF、DMFに可溶性 Mw=20000 (PS 換算) 程度の *co*-PHB が得られた。メタノール可溶部を回収したところ、Mw=2000 (PS 換算) 程度のオリゴマーが得られ、全体の収量は 80~90 % となった。

Reference

- 1) X.-M. Duan, T. Kimura, S. Okada, H. Oikawa, H. Matsuda, M. Kato, and H. Nakanishi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **280**, 1 (1996)
- 2) F. Higashi, S. Sugimori, and T. Mashimo, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **24**, 97 (1986)
- 3) F. Higashi, S. Sugimori, and T. Mashimo, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **26**, 1277 (1988)