

芳香族ジアミン、芳香族ジアルデヒド、硫黄からの 酸化的環化重合による ポリベンゾチアゾールの新規合成方法の開発

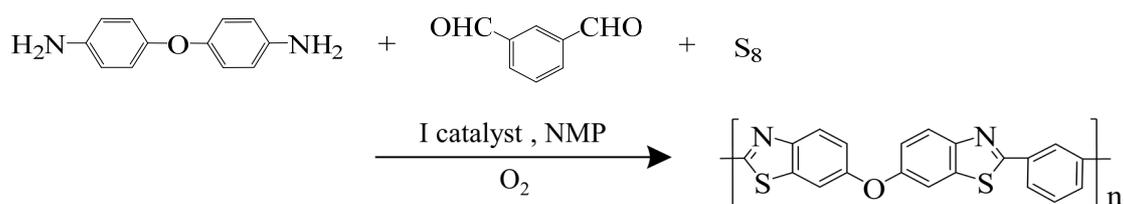
(群馬大院理工) ○中村啓太・山延 健・米山 賢

【要旨】

ヨウ素系触媒を用いて、酸素存在下での芳香族ジアミン、芳香族ジアルデヒド、硫黄の酸化的環化重合によるポリベンゾチアゾールの合成について検討を行った。4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(1.5 mmol)とイソフタルアルデヒド(1.5 mmol)をモノマーとして用いて重合条件を検討した結果、ヨウ素系触媒として NaI を 20 mol%用いて、*N*-メチルピロリドン(NMP)(10 mL)中 150 °C、24 時間大気下で 2 倍モル量の硫黄と反応させることで、目的のポリベンゾチアゾール(固有粘度 0.56 dL g⁻¹)が得られた。また、この重合条件は異なるモノマーにも適用可能である事が分かった。

【緒言】

ポリベンゾチアゾールは、繰り返し単位中に芳香族複素環であるベンザゾール環を持っており、その剛直性により耐熱性や耐候性に優れた高強度・高弾性材料として、産業界や学界から大きな注目を集めている。通常、ポリベンゾチアゾールは、アミノ基とチオール基が *o*-配置となっているジアミノジチオールとジカルボン酸誘導体を高温で融解して重合させる熔融法や溶媒としてポリリン酸を用いる溶液法により合成されている。しかし、これらの方法では、モノマーを予め合成する煩雑な操作の必要が必要であったり、強酸性かつ腐食性を持つポリリン酸を用いたり、不活性ガス雰囲気下で重合させなければならないなどといった問題点がある。近年、単に芳香族アミンと芳香族アルデヒドと硫黄の三成分を KI と酸素存在下で反応させると、酸化的環化反応が起こってベンゾチアゾール環を生成する事が報告された¹⁾。この反応を高分子合成に適用することで、上記の様な問題点を持たないポリベンゾチアゾールの新規な合成方法を開発できると考え、芳香族ジアミンと芳香族ジアルデヒドと硫黄の三成分の酸化的環化重合について、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(ODA)とイソフタルアルデヒド(IPA)を用いて重合条件を検討した(Scheme 1)。さらに、得られた最適重合条件を用いて、異なるモノマーへの適用性も検討した。



Scheme 1. Synthesis of polybenzothiazole from 4,4'-diaminodiphenyl ether, isophthalaldehyde, and sulfur

【実験】

ODA (1.5 mmol)、IPA (1.5 mmol)、硫黄 (3.0 mmol)、NaI (20 mol%) を、*N*-メチルピロリドン(NMP) 10 mL 中、大気下、150 °C で 24 h 反応させた後、反応溶液をメタノールに投入し、沈殿物をろ過・減圧乾燥した。得られた沈殿物からキシレンにより未反応の硫黄を溶解し、ろ別・減圧乾燥することで、目的のポリベンゾチアゾールを得た。

【結果と考察】

酸素雰囲気下または大気下で様々な反応温度(130~160 °C) において、ODA、IPA を用いて重合を 24 時間行った。その結果、酸素雰囲気下での重合においては、いずれの温度でも収率 80 % 以上で目的のポリマーが得られ、140 °C で最も高い固有粘度 (0.34 dL g⁻¹) のポリマーが得られた。それに対して、大気下での重合では、より高温の 150 °C においてより高い固有粘度(0.49 dL g⁻¹) のポリマーが収率 93 % で得られた。これらの事より、大気中に存在する酸素でも酸化反応は十分に進行し、酸素雰囲気下よりも高い分子量で目的のポリマーが得られることが分かった。

収率、固有粘度ともに良好であった大気下 150 °C の反応において、反応時間を 48 時間まで変更して重合を行った結果、反応時間の延長に伴い、収率の増加が見られた。それに対して、固有粘度は 24 時間反応した場合が最も高く、それよりも反応時間を延長させると低下した。このことから、反応時間は 24 時間を最適とした。

入手が容易な 4 種類のヨウ素化合物(KI、NaI、I₂、Bu₄NI) を触媒として用いて大気下 150 °C で重合を行ったところ(Table 1)、NaI を用いた場合に最も高い固有粘度(0.55 dL g⁻¹) のポリマーが収率 95 % で得られた。NaI 量としては、モノマーに対して 10 mol% 以上用いると収率 90 % 以上でポリマーが得られ、固有粘度は用いる触媒量を 10 mol% から 20 mol% へ増加させると増加するが、それ以上増加させても固有粘度は増加せず、増量効果は確認されなかった。そのため、この反応における触媒量としては 20 mol% で十分であることが分かった。

Table 1. Synthesis of polybenzothiazoles with various iodine catalyst^{a)}

catalyst	yield(%)	η_{inh} (dL g ⁻¹) ^{b)}
KI	96	0.06
NaI	95	0.55
I ₂	54	— ^{c)}
Bu ₄ NI	98	0.09

a) 4,4'-diaminodiphenyl ether (1.5 mmol), isophthalaldehyde (1.5 mmol), sulfur (3.0 mmol), I catalyst (20 mol%), NMP (5 mL) at 150 °C for 24 h under air.

b) measured at a concentration of 0.5 g dL⁻¹ in H₂SO₄ at 30 °C.

c) insoluble in H₂SO₄

次に、両モノマー 1.5 mmol に対して硫黄量を 1.5~9.0 mmol と変化させ重合を行った結果、いずれも高い収率で目的のポリマーが得られた。理論的に必要とする 3.0 mmol よりも少ない 1.5 mmol を用いた場合、得られたポリマーの固有粘度は極めて低かった。理論的に必要とする 3 mmol の硫黄を用いる事により、高い収率で固有粘度(0.55 dL g⁻¹) のポリマーが得られ、それよりも多くの硫黄を用いても得られるポリマーの固有粘度は大きく変化することはなかった。この様に固有粘度の明らかな変化が見られなかった原

因としては、過剰な硫黄が重合反応自体を阻害しないためと考えられる。これらのことから、この反応の硫黄量は理論量の 3.0 mmol で十分であることが分かった。

モノマーおよび NaI の溶解性が高い NMP、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホルトリアミドを用いて重合を行った結果 (Table 2)、いずれの溶媒でも重合開始から 2~3 分でポリマーの析出が観測され、重合溶液が不均一な状態となった。NMP を用いた場合、収率、固有粘度共に最も高い値となった。それ以外の溶媒を用いた場合は、得られたポリマーの収率と固有粘度が共に低かった。これは、NMP 以外の溶媒に対してポリマーの溶解性が低く、NMP を用いた場合よりも分子量の小さい段階でポリマーが析出し、反応が十分に進行しなかったためと考えられる。したがって、収率、固有粘度共に良好であった NMP を最適な溶媒とした。

均一系で重合を行うことで反応がより進行し、高い固有粘度のポリマーが得られると考え、NMP 量を 3~19 mL と変化させ重合を行ったところ、溶媒量を増加させることで反応中に析出するポリマーの量が減少し、15 mL 以上になると生成したポリマーの析出が観測されず、均一系で重合が進行した。しかし、この様に重合時の様子が変わっても、得られるポリマーの収率が大きく変化することはなかった。それに対して、固有粘度は 3 mL から 5 mL に増加させると増加し、5 mL から 15 mL では一定となり、そして 15 mL よりも多いと低下した。本重合条件を様々なモノマーに適用することを考慮し、ポリマーの析出が遅く、高い固有粘度(0.56 dL g⁻¹)のポリマーが得られた 10 mL を最適な溶媒量とした。

以上の結果より、今回のポリベンゾチアゾールの合成において重合条件としては、重合温度：150 °C、重合時間：24 時間、触媒：NaI、触媒量：20 mol%、硫黄量：3.0 mmol、溶媒：NMP、溶媒量：10 mL、大気下が最適であることが分かり、この条件により、固有粘度 0.56 dL g⁻¹ のポリベンゾチアゾールを収率 98 % で得られた。

この様にして明らかとなった最適重合条件において、

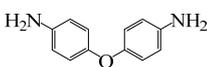
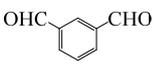
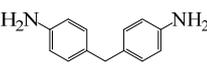
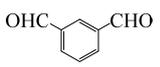
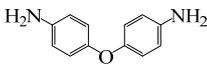
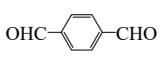
Table 2. Effect of solvent on polymerization ^{a)}

solvent	yield (%)	η_{inh} (dL g ⁻¹) ^{b)}
NMP	95	0.55
DMF	65	0.40
DMAc	44	0.19
HMPA	12	0.05

a) ODA (1.5 mmol), IPA (1.5 mmol), and sulfur (3.0 mmol) using NaI (20 mol%) in solvent (5 mL) at 150 °C under air for 24 h.

b) measured at a concentration of 0.5 g dL⁻¹ in H₂SO₄ at 30 °C.

Table 3. Polymerization of various diamine and dialdehyde ^{a)}

diamine	dialdehyde	yield (%)	η_{inh} (dL g ⁻¹) ^{b)}
		98	0.56
		90	0.24
		94	1.16

a) diamine (1.5 mmol), dialdehyde (1.5 mmol), sulfur (3.0 mmol) using NaI (20 mol%) in NMP (10 mL) at 150 °C under air for 24 h.

b) measured at a concentration of 0.5 g dL⁻¹ in H₂SO₄ at 30 °C.

市販されて容易に入手可能なモノマーを用いて重合を行った(Table 3)。4,4'-ジアミノジフェニルメタン(MDA)と IPA を用いた場合と、ODA とテレフタルアルデヒド(TPA)を用いた場合でも高い収率と中程度から高い固有粘度で目的のポリベンゾチアゾールを得ることができた。このことから、得られた最適重合条件は異なるモノマーにも適用可能である事が分かった。

得られたポリベンゾチアゾールの構造を確認するために、今回合成したポリマーの FT-IR スペクトルを測定した。得られたスペクトルを、芳香族ジアミン(ODA、MDA)と芳香族ジアルデヒド(IPA、TPA)のスペクトルと共に Figure. 1 に示す。いずれのポリマーの IR スペクトルでも、アルデヒド基に由来する C=O 結合(1700 cm^{-1} 付近)のピークや、アミノ基に由来する N-H 結合(3400 cm^{-1} 付近)のピークが消失し、新たにチアゾール環由来の S-C=N 結合(1600 cm^{-1} 付近)の吸収ピークが観察され、目的のポリベンゾチアゾールが生成していることを確認した。

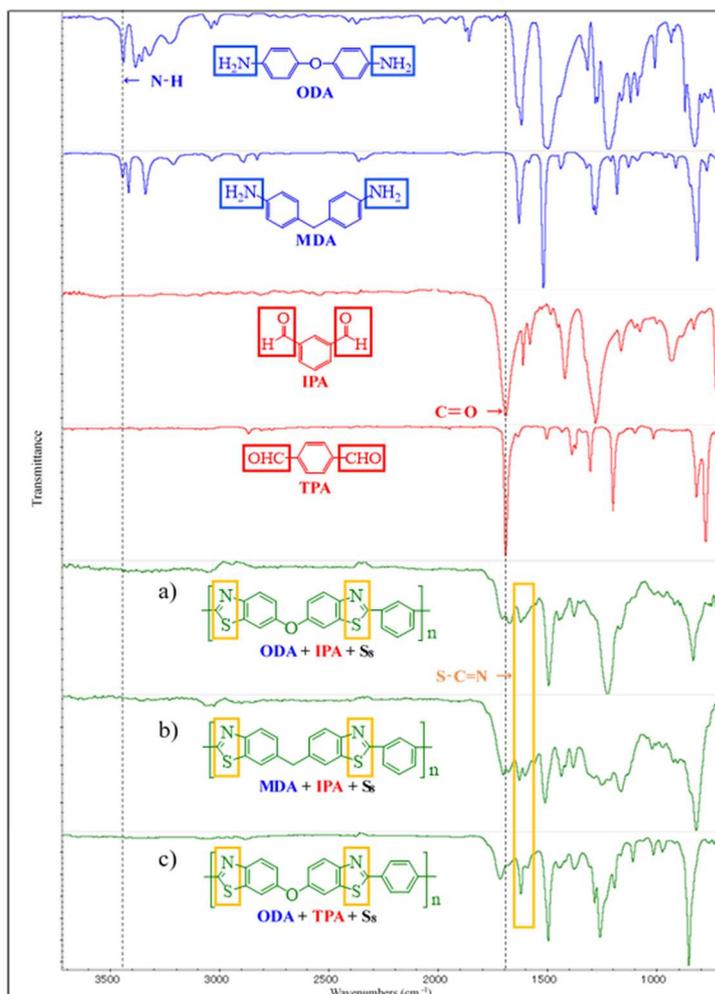


Figure 1. FT-IR spectra of ODA, MDA, IPA, TPA and polybenzothiazoles prepared from a) ODA, IPA, and sulfur, b) MDA, IPA, and sulfur, c) ODA, TPA, and sulfur.

【結論】

ポリベンゾチアゾールの新規な合成方法の開発を目的として、ODA と IPA を用いて重合条件の検討を行った。その結果、重合温度：150 °C、重合時間：24 時間、触媒：NaI、触媒量：20 mol%、硫黄量：3.0 mmol、溶媒：NMP、溶媒量：10 mL、大気下での重合がこの重合の最適重合条件であり、この重合条件が異なるモノマーを用いた重合にも適用可能であったことから、今回検討した重合方法がポリベンゾチアゾールの新規合成方法となる事が分かった。

【参考文献】

[1] C. Xingzong, et.al, *Org. Lett.*, 19(17), 4576-4579 (2017).