

芳香族ジアミンとジビニル化合物と硫黄からの ポリベンゾチアゾール合成方法

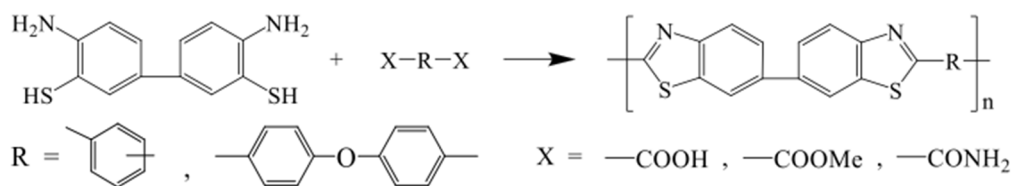
群馬大院理工 ○畦上大葵、山延健、米山賢

要旨

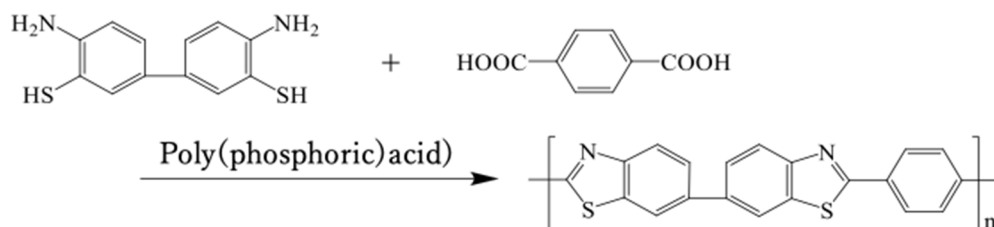
ポリベンゾチアゾール (PBT) の従来の合成法には、不活性ガス雰囲気下での重合、強酸そして腐食性といった危険性を持つ溶媒を使用するという欠点がある。そこで本研究では、モノマーとして、市販品で入手が容易である 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(ODA)およびジビニルベンゼン(m-,p-混合体) (DVB)を用い、危険性のない溶媒として NMP を用いるポリベンゾチアゾールのための新規な重合方法の最適反応条件の検討を行った。その結果、重合時間：48 時間、重合温度：190 °C、溶媒：NMP(10 mL)、触媒：NH₄I で固有粘度 0.18 dL g⁻¹ のポリベンゾチアゾールを収率 40 %で得られることが分かった。

1. 緒言

ポリベンゾチアゾール (PBT) は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。PBT は、通常、熔融法(Scheme 1)¹⁾ や溶液法(Scheme 2)²⁾ により合成されているが、用いているモノマーが酸化されやすいために重合を不活性ガス雰囲気で行う必要があったり、縮合剤を兼ねている溶媒が強酸で扱いにくいなどの欠点がある。



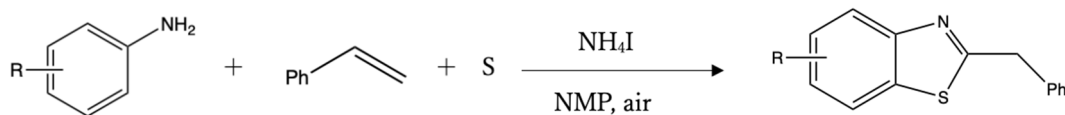
Scheme 1. Melt method for synthesis of polybenzothiazoles



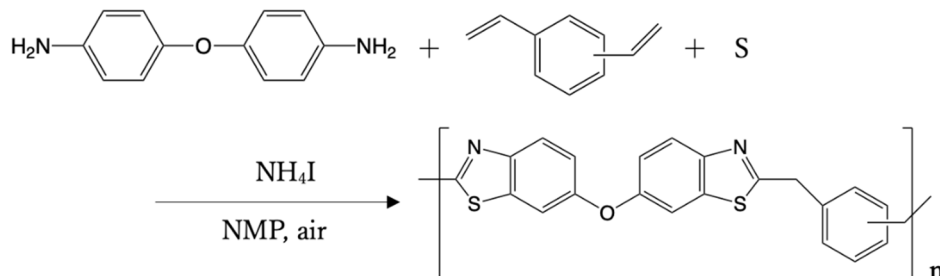
Scheme 2. Solution method for synthesis of polybenzothiazoles

本研究では、アミン、スチレン、硫黄の三成分からヨウ素触媒を用いることでベンゾチアゾール環を合成する反応を用いて(Scheme 3)³⁾、上記の欠点がなくポリベンゾチ

アゾールを合成する新規な方法が開発できると考え、その重合について検討を行った (Scheme 4)。



Scheme 3. Synthesis of benzothiazoles from aromatic amine, styrene, and sulfur



Scheme 4. Synthesis of polybenzothiazole from ODA, DVB, and sulfur

2. 実験

30 mL ナス型フラスコに ODA 0.500 g (2.5 mmol)、DVB 0.325 g (2.5 mmol)、硫黄 0.161 g (5.0 mmol)、NH₄I 0.145 g (10 mol%)、NMP 10 mL を秤量し、反応装置 (Figure 2-1)を用いて大気下、190 °Cで 48 時間攪拌した。反応終了後、反応溶液をメタノール 400 mL に投入し、析出したポリマーをろ過し、メタノール 100 mL で加熱還流して洗浄し、ろ過・減圧乾燥した。その後、ポリマー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。

3. 結果と考察

モノマーとして、市販され入手が容易な 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(ODA)とジビニルベンゼン (m-,p-混合体) (DVB)を用いて、重合時間、重合温度、溶媒量、触触媒の種類を検討を行った結果を以下に示す。

まず反応温度 170 °Cにおいて、反応時間を 24 時間から 72 時間まで変

え重合を行い、得られたポリマーの収率、固有粘度を Fig. 1 に示す。反応時間を 24 時間から 72 時間まで伸ばすと、それに伴い収率の増加が見られた。それに対して、固有

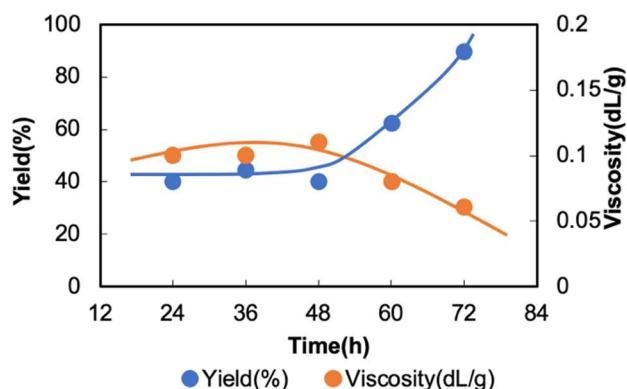


Figure 1. Effect of polymerization time on the polymerization of ODA (2.5 mmol), DVB (2.5 mmol), and sulfur (10 mmol) with NH₄I (1.0 mmol) in NMP (10 mL) at 170 °C.

粘度は24時間から48時間まではほぼ一定であり、それよりも反応時間が長くなると低下した。これは48時間よりも長い反応時間では、高分子鎖の分解が結合生成反応よりも顕著となり、分子量が低下したためと考えられる。このことから、反応時間は48時間を最適とした。

最適反応時間である48時間を用いて、様々な重合温度(140~190℃)で重合を行い、得られたポリマーの収率、固有粘度をFig. 2に示す。その結果、高い温度の方が収率、固有粘度ともに高かった。これは、重合温度が高温になるにつれて分子の動きが活発になり、衝突回数が増え、反応する分子の割合が増えたためと考えられる。190℃において最も高い固有粘度

0.18 dL/gのポリマーが得られており、これ以上の温度で重合を行うには溶媒であるNMPの沸点が約200℃で厳しいため、反応温度は190℃を最適とした。

48時間、190℃を用いて、様々なNMP量(5~15 mL)で重合を行い、得られたポリマーの収率、固有粘度をFig. 3に示す。NMP量が5 mLでは収率が27%程度であるが、7~10 mLとなると収率は40%とほとんど一定となり、11 mL以上になると低下した。固有粘度に関しては溶媒量10 mLで最大となり、それより少なくとも多くても低下した。これ溶媒量が多い場合には反応溶液の

濃度が薄くモノマー同士の衝突する確率が低くなり、分子鎖の成長が遅くなったためと考えられ、溶媒量が少ない場合では反応溶液の濃度が濃くなり、モノマーの運動が制限され、反応が進行しにくくなってしまったためと考えられる。よって固有粘度が0.18 dL/gと最も高くなった溶媒量10 mLを最適溶媒量とした。

最後にヨウ素系触媒の種類の検討を行った。その際に得られたポリマーの収率、固有粘度をTable 1に示す。重合に用いる触媒の種類を変えても、収率は40~52%と大きく変わることはなかった。固有粘度に関してはNH₄Iが0.18 dL/gと最も高く、

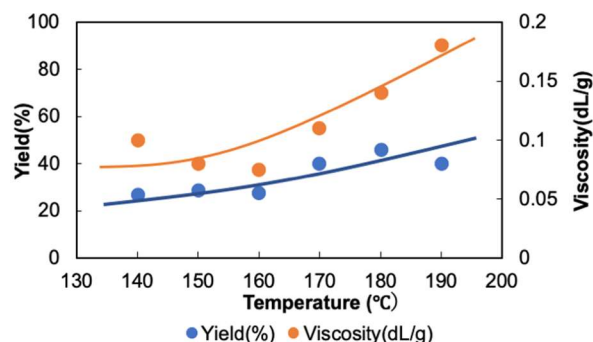


Figure 2. Effect of temperatures on the polymerization of ODA (2.5 mmol), DVB (2.5 mmol), and sulfur (10 mmol) with NH₄I (1.0 mmol) in NMP (10 mL) for 48 h.

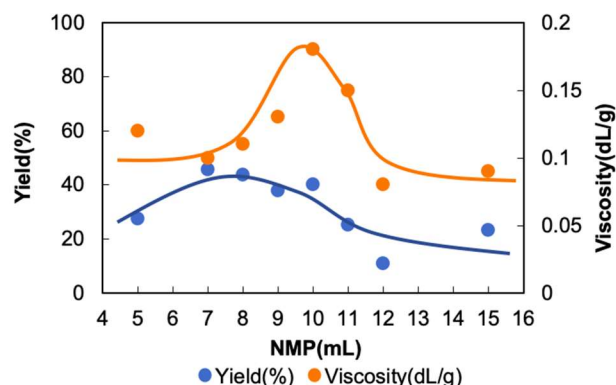


Figure 3. Effect of amount of NMP on the polymerization of ODA (2.5 mmol), DVB (2.5 mmol), and sulfur (10 mmol) with NH₄I (1.0 mmol) at 190 °C for 48 h.

他の触媒と比較して2~3倍の値となった。なお、 NH_4I 以外を用いて得られたポリマーは、固有粘度測定用の溶媒である濃硫酸への溶解性が低いために、固有粘度の値が低くなった。そのため NH_4I を最適触媒とした。

得られたポリベンゾチアゾールの構造確認を、FT-IR 測定で行った(Fig 4)。得られた生成物の IR スペクトルでは、DVB のビニル基に由来する $\text{C}=\text{C}$ 結合(900 cm^{-1} 付近)のピークや、ODA のアミノ基に由来する $\text{N}-\text{H}$ 結合(3400 cm^{-1} 付近)のピークが消失し、新たにベンゾチアゾール環由来の $\text{S}-\text{C}=\text{N}$ 結合(1600 cm^{-1} 付近)のピークが観察された。このことから今回得られた生成物が目的のポリベンゾチアゾールであることが確認された。

Table 1. Polymerization with various catalysts ^{a)}

catalyst	yield(%)	viscosity(dL/g) ^{b)}
NH_4I	40	0.18
KI	45	0.06
I_2	52	0.09
NaI	50	0.09

a) ODA (1.5 mmol), DVB (1.5 mmol), sulfur (10 mmol), and cat. (10 mol%) in NMP (10 mL) under air at $190\text{ }^\circ\text{C}$ for 48 h.

b) measured at concentration of 0.5 g/dL in H_2SO_4 at $30\text{ }^\circ\text{C}$.

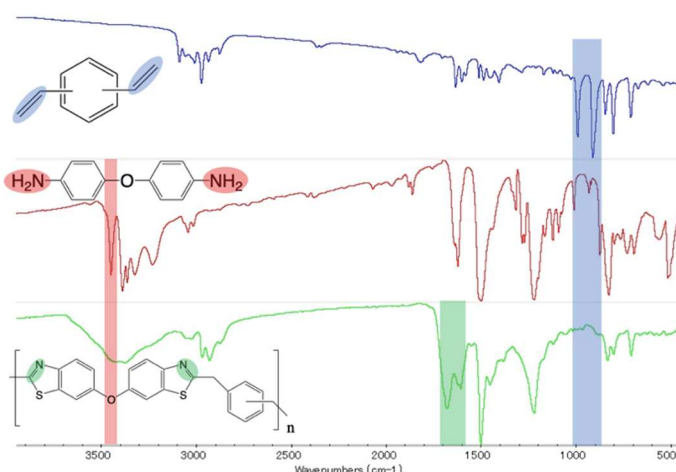


Figure 4. IR spectra of monomers and polymer

4. 結論

4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(2.5 mmol)、ジビニルベンゼン(2.5 mmol)、硫黄(5.0 mmol)を用いて様々な重合条件(重合時間、重合温度、溶媒量、触媒の種類)の検討を行った。その結果、重合時間：48 時間、重合温度： $190\text{ }^\circ\text{C}$ 、溶媒：NMP(10 mL)、触媒： NH_4I での重合が最適条件であり、目的のポリベンゾチアゾール(固有粘度 0.18 dL g^{-1}) を収率 40 %で得ることができた。

5. 参考文献

- 1) H. Levine, et.al, *J. Polymer Sci.*, **A3**, 1665(1965).
- 2) I. Yoshio, et.al, *Makromol.Chem.*, **83**, 179-187(1965).
- 3) J. Jiang, et.al, *Adv. Synthetic Cat.*, **360**, 1622-1627(2018).