キナゾロン環を含むエポキシ樹脂の合成と性質

(昭和45年4月30日受理)

西崎 俊一郎・森脇 紀元*

熱安定性のすぐれたエポキシ樹脂をうる目的で、キナゾロン環を主鎖に導入したエポキシ化合物を合成し、その硬化物の性質をしらべた。4,4'-ジアミノジフェニルメタン-3,3'-ジカルボン酸 (I) と無水酢酸からえたビスオキサジノン (II) と *p*-, *m*-, *o*-アミノフェノールからビスキナゾロンフェノール (III) を合成し、ついでエピクロルヒドリンとの反応でビスキナゾロンエポキシ化合物 (IV) をえた。これらは 129~142°C の mp をもち、有機溶媒に可溶で、ビスフェノール A グリシジルエーテルなどと相溶性をもつ。酸無水物による硬化物の電気的性質、機械的強度、熱的性質についてしらべ、 T_g は 200°C 以上にあり、オルソ、メタ、パラ体の順に T_g 、熱安定性の高いことをみとめた。

1 緒 言

芳香族複素環を主鎖に導入したポリマーは熱的に安定であり、ポリイミド、ポリベンズイミダゾールなど閉環縮合法によって合成されたポリマーがよく知られている。

また、末端にエポキシ基を有するポリマーはすぐれた加工性、物理的強度、電気的性質などから広い応用面をもっているが、複素環を主鎖にもつ末端エポキシ樹脂の合成、性質など詳細は知られていない。イミド環を含むエポキシ化合物の合成の著者らの試みでは、その難溶性、高融点から得られたものは不満足なものであった¹⁾。

著者らはさきにキナゾロン環を含むポリマーは比較的溶解性にとみ、しかも熱安定性のすぐれていることをみとめた²⁾ ので、これらキナゾロン環を含むエポキシ化合物の合成を試み、その硬化樹脂の性質について一、二の知見を得たので報告する。

ポリキナゾロンの合成は、Serlin ら³⁾ がジアミノテレフタル酸から得たペンツジメチルオキサジノンと 4,4'-ジアミノジフェニルエーテルの反応よりえたものが初めてであり、その後、Gandemaris ら^{4,5)}、庄野ら⁶⁾ によって研究が行なわれた。

著者らは、4,4'-ジアミノジフェニルメタン-3,3'-ジカルボン酸 (I) と無水酢酸からビスオキサジノン (II) をえて、II とアミノフェノールからビスキナゾロンフェノール (III) を合成し、ついでこのものとエピクロルヒドリンの反応によってビスキナゾロンエポキシ化合物 (IV) をえた。生成エポキシ化合物と酸無水物から硬化樹脂をえて、熱的性質、機械的強度、電気的性質の二、三についてしらべた。

I

2 実 験

2.1 6,6'-メチレンビス(2-メチルベンゾオキサジン-4-オン) (II) の合成

4,4'-ジアミノジフェニルメタン-3,3'-ジカルボン酸 (I) (イハラケミカル製, mp 233~235°C) 200 g に 1 l の無水酢酸を加え、8時間還流したのち、結晶をろ過し、無水酢酸で十分洗浄した。ジメチルアセトアミド (DMAc) から再結晶し、淡黄色の結晶をえた。mp 261~262°C。

分析値 C : 67.96%, H : 4.19%, N : 8.51%

$C_{19}H_{14}O_4N_2$ として計算値

C : 68.26%, H : 4.22%, N : 8.38%

2.2 ビスキナゾロンフェノール (III) の合成

ビスオキサジノン (II) 33.4 g (0.10 mol) と *p*-アミノフェノール (市販品, mp 185~186°C) 25 g (0.23 mol) とを *m*-クレゾール 150 g にとかし加熱還流する。3時間反応後、生成物をエーテル中にそそぎ込み沈殿を生じさせ、ろ過後、アルコールで過剰のアミノフェノールを十分洗い、減圧乾燥して IIIa をえた。

*1 Shiunichiro NISHIZAKI, Toshimoto MORIWAKI 三菱電機株式会社中央研究所：尼崎市南清水字中野。

1) 西崎俊一郎、森脇紀元、未発表。

2) 西崎俊一郎、不可三 晃、工化、73, 1239 (1970)。

3) I. Serlin, A. H. Markhart, *J. Polym. Sci.*, 60, S 59 (1962)。

4) G. deGandemaris, B. Sillon, J. Prévê, *Bull. Soc. Chim. France*, 1965, 171。

5) G. deGandemaris, B. Sillon, *J. Polym. Sci.*, C 22, 827 (1969)。

6) 庄野利之、八浜元和、山庄司由子、新良宏一郎、日本化学会第 21 年会予稿集、4, 2728 (1968)。

せ、それぞれ対応するビスキナゾロンフェノール III_a , III_b , III_c を収量よくえた。これらの融点は meta<ortho<para 誘導体の順に高くなっている。 III の IR スペクトルはいずれも、 3400 cm^{-1} にフェノール性 OH, 1670 cm^{-1} にキナゾロン環ケトン ($\nu_{\text{C=O}}$) の吸収がみとめられ、また元素分析値から III はキナゾロンフェノールであることが確認できる。

III とエピクロルヒドリンの反応生成物 IV は、IR スペクトルでエポキシ環による吸収が 910 cm^{-1} 付近に、キナゾロン環カルボニルによる吸収が 1670 cm^{-1} にみとめられ、また NMR スペクトルでは N_a の場合、 $\tau=1.94, 2.45, 2.90\text{ ppm}$ にベンゼン環プロトン、 $\tau=5.77\text{ ppm}$ 付近にメチレンプロトンが、 $\tau=6.67\text{ ppm}$ にエポキシ環メチンプロトン、 $\tau=7.07, 7.23\text{ ppm}$ にエポキシ環メチレンプロトン、 $\tau=7.80\text{ ppm}$ にメチルプロトン (キナゾロン環) に帰属されるピークの存在とそのプロトン強度比から、キナゾロンエポキシ IV の生成が推定できる。しかし、 N_a の NMR スペクトルのように $\tau=5.60\text{ ppm}$ のメチレンプロトン、 $\tau=6.21\text{ ppm}$ の OH による弱いピークの存在、またエポキシ当量実測値が、理論値 314 ((1)式 IV で $n=0$ とした) より高く 326~333 の値を示すことから、 IV は $n>0$ 成分を含むことが考えられる。エポキシ当量からの計算では、 N_a で $n=0.042$, N_b で $n=0.056$, N_c で $n=0.066$ となる。

元素分析で示される微量の塩素は未閉環 1,3-クロロヒドリン基の微量の存在の可能性も示す。

ビスキナゾロンエポキシ化合物 N_a , N_b , N_c はいずれも固体であり、融軟化し始める温度は $129\sim 142^\circ\text{C}$ で、ビスフェノール A ジグリシジルエーテルにくらべて高い。有機溶媒に対する溶解性は表 1 に示すように、パラ体<メタ体<オルソ体の順に溶解しやすい。また極性溶媒のほうが、非極性溶媒よりよくとけることがわかる。イミドのような複素環構造をもつものは、その rigid な構造から溶解性に乏しいが、キナゾロンエポキシ化合物では、メチルキナゾロン環、グリシジルエーテルなどの寄与によって溶解性がイミドなどより大きい。

表 1 ビスキナゾロンエポキシ化合物 IV の溶解性

	IV_a	IV_b	IV_c
メタノール	—	+	++
エーテル	—	—	—
アセトン	—	+	++
酢酸メチル	—	+	+
クロロホルム	++	++	++
四塩化炭素	—	—	—
ピリジン	++	++	++
m-クレゾール	++	++	++
ジメチルアセトアミド	++	++	++
N-メチルピロリドン	++	++	++

溶剤 100 に対し、エポキシ IV 10 を溶解する。

++: 室温で溶解, +: 加熱すれば溶解, —: 不溶

また、市販エポキシ樹脂、ビスフェノール A グリシジルエーテルや脂環式エポキシ樹脂との相溶性についてしらべた。後者のチッソノックス 221 (チッソ(株)製、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサカルボキシレート) と N_b の混合物では任意の割合で室温ですぐに溶解するが、前者の Epon 828 と N_b は、室温では 2~3 時間を要し、加熱すればすぐに相溶する。

3.2 ビスキナゾロンエポキシ硬化樹脂の性質

ビスキナゾロンエポキシ化合物 IV の無水メチルナジック酸によ

図 3 キナゾロンエポキシ樹脂硬化物の誘電率, 誘電体損失

○: IV_a -MNA, ●: IV_b -MNA, △: IV_c -MNA

図 4 キナゾロンエポキシ樹脂硬化物の電気抵抗の温度依存性

○: IV_a -MNA, ●: IV_b -MNA, △: IV_c -MNA

る硬化樹脂の電気的性質、誘電率 (ϵ), 誘電体損失 ($\tan \delta$) の温度特性を図 3 に、体積固有抵抗 (ρ_v) の温度特性を図 4 に示した。

N_a , N_b , N_c 硬化物の ϵ はいずれも 3~4 の範囲で 200°C まで変化はみとめられない。 $\tan \delta$ は 170°C 付近からわずかに増加し、 200°C で N_b , N_c で 3% 近くの値、パラ構造の N_a は約 1% に達し、Epon 828-MNA 硬化物で見られる $100\sim 110^\circ\text{C}$ の $\tan \delta$ の極大点は、 N -MNA 硬化物系では 200°C までには存在しない。

キナゾロンエポキシ化合物 IV -MNA 硬化物の室温における引張り強さは表 2 に示した。また、引張り弾性率の温度特性は図 5 に示した。弾性率の急激な低下は 200°C 以上で始まるが、これから求めたガラス転移温度 T_g は N_a 215°C , N_b 207°C , N_c 205°C で、主鎖のビスキナゾロンフェノールの構造がパラ、メタ、オルソ体の順に低くなっていることを示している。

ビスフェノール A ジグリシジルエーテル (Epon 828) とキナゾロンエポキシ化合物 N_b の混合系を MNA で硬化したものの動

表 2 キナゾロンエポキシ樹脂硬化物の引張り強さ

硬化物	引張り強さ (kg/mm ²)	伸び (%)	引張り弾性率 (dyne/cm ²)
IV_a -MNA	9.8	4.5	2.6×10^{10}
IV_b -MNA	11.3	5.0	2.3×10^{10}
IV_c -MNA	6.8	4.5	2.4×10^{10}

図5 キナゾロンエポキシ樹脂硬化物の引張り弾性率

○: IV_a-MNA, ●: IV_b-MNA, △: IV_c-MNA

的弾性率の温度特性を測定し、図6に示した。弾性率の低下し始める温度を T_g とすれば表3にまとめたように、Epon 828 の含量が多いほど T_g は低温側にシフトし、ビスキナゾロンフェノールの導入はビスフェノールAにくらべて主鎖の剛直性に寄与していることが示される。

また、この混合系の硬化物の DSC サーマグラムから求めたガラス転移温度でもまったく一致した傾向がみとめられ、その組成と T_g の関係を図7に示した。

IV_a, IV_b, IV_c および Epon 828 の NMA 硬化物を空气中で加熱 (225°C) したときの重量減少は図8に示すように、IV_a, IV_b,

図6 キナゾロンエポキシ樹脂 IV_b-Epon 828 系硬化物の動的弾性率△: IV_b-Epon 828 重量比 100/0, ▲: 75/25, ○: 50/50, ●: 25/75, ①: 0/100, NMA 硬化

表3 キナゾロンエポキシ樹脂硬化物のガラス転移温度

IV _b	Epon 828	$T_{g1}^{b)}$ (動的弾性率) (°C)	$T_{g2}^{c)}$ (DSC) (°C)
100	0	238	220
75	25	230	209
50	50	218	188
25	75	200	165
0	100	110	91

a) 重量比。硬化剤は NMA をエポキシ当量 1 mol に対し 0.8 mol, 助触媒 BDMA 0.5% を用い, 130°C, 2 hr, 200°C, 12 hr の硬化条件。

b) バイブロン, 110 Hz, 0.1 mm 厚さ試片。

c) N₂ 中, $\Delta T=40^\circ\text{C}/\text{min}$, 0.1 mm 厚さ試片。

図7 キナゾロンエポキシ樹脂 IV_b-Epon 828 硬化物の組成とガラス転移温度 T_g (DSC 法) の関係DSC: N₂ 中, $\Delta T=40^\circ\text{C}/\text{min}$, 試片 0.1 mm フィルム

図8 キナゾロンエポキシ樹脂硬化物の加熱減量

(空气中, 225°C, 0.1 mm × 10 mm × 10 mm 試片)

○: IV_a, ●: IV_b, △: IV_c, ①: Epon 828
何れも NMA 硬化

IV_c, Epon 828 の順に減量が大きく、とくに Epon 828 では初期の減量が大きく、最初の6日間で IV_a の2倍の減量に達する。窒素雰囲気中での熱重量分析の結果でも、分解開始温度は、IV_a 300°C, IV_b, IV_c 295°C, Epon 828 290°C と大差はないが、400°C における減量ではキナゾロン環を含むものは Epon 828 にくらべて 1/2 以下の減量を示し、熱安定性がすぐれている。

IV_a, IV_b, IV_c の硬化物の耐溶剤性はフィルム (0.1 mm) の状

図 9 キナゾロンエポキシ樹脂硬化物の熱重量分析
(N₂ 中, 0.1mm フィルム 10 mg, ΔT: 5°C/min)
—○—: IV_a, —●—: IV_b, —△—: IV_c, —●—: Epon 828
何れも MNA 硬化

態で、室温 14 日間浸漬した結果、ベンゼン、アセトン、クロロホルム、エチルアルコール、酢酸エチル、*m*-クレゾール、DMAc、*N*-メチルピロリドン、10% 硫酸などではほとんど変化はみとめられなかったが、10% 水酸化ナトリウム水溶液では脱色がみとめられる以外フィルムの可撓性などに変化はみられなく、耐薬品性においてもすぐれていることを示した。

以上の結果をまとめて、キナゾロン環を導入したジグリシジルエーテルでは芳香族複素環の導入にかかわらず比較的融点は低く、溶解性もあり、市販エポキシ化合物との相溶性をもつが、その硬化物をビスフェノール A・ジグリシジルエーテル硬化物にくらべて高い *T_g* および熱安定性を示し、またこれらビスキナゾロンフェノールのパラ、メタ、オルソ体が *T_g* や熱安定性にも寄与することを示した。

(昭和 45 年, 日本化学会第 23 年会発表)

主鎖にアゾ結合を含む高分子金属錯体の合成と熱安定性^{*1,*2}

(昭和 45 年 3 月 30 日 受理)

北条 舒正・白井 汪芳・深津 和彦・鈴木 彰^{*3}

3,3'-ジカルボキシ-4,4'-ジヒドロキシアゾベンゼン (DDAN) と 1,1'-(*p*-フェニレン)ビスアゾ-2-ナフトール (PPAN) と銅(II), ニッケル(II), コバルト(II), 亜鉛(II) との金属錯体の合成が水溶液および *N,N'*-ジメチルホルムアミド溶液中で行なわれた。pH 滴定曲線, 元素分析, 赤外吸収スペクトルを使って錯体生成を検討した。すべての金属錯体は金属と配位子が 1 対 1 になった。また DDAN 錯体ではカルボキシル基と水酸基, PPAN 錯体ではアゾ基と水酸基へ配位したキレート構造を含むものと推定される。PPAN の銅(II), コバルト(II), ニッケル(II) 錯体のラスト法による分子量はそれぞれ 2000, 4600, 2700 であった。熱安定性の序列はいずれの配位子との金属錯体でも, コバルト(II) > ニッケル(II) > 銅(II) ≒ 亜鉛(II) であった。

1 緒 言

主鎖に金属を含む高分子金属錯体の合成と熱安定性に関する研究¹⁻⁶⁾の一環として、主鎖にアゾ基を含み、かつ水酸基とカルボキシル基に配位が生ずると考えられる 3,3'-ジカルボキシ-4,4'-ジヒドロキシアゾベンゼン (DDAN), および 1,1'-(*p*-フェニレン)ビスアゾ-2-ナフトール (PPAN) の銅(II), ニッケル(II), コバルト(II), 亜鉛(II) の遷移金属錯体の合成と熱安定性について以下に述べる実験から検討した。

2 実 験

2.1 試 料

本実験で用いた試薬はすべて市販試薬 1 級品をそのまま用いた。

2.2 配 位 子

2.2.1 3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジカルボキシアゾベンゼン (DDAN) Geigy 社の C.I. Mordant Yellow 5⁶⁾ を精製して用いた。Na 塩 mp 142°C (文献値⁷⁾ 135~150°C)。

2.2.2 1,1'-(*p*-フェニレン)ビスアゾ-2-ナフトール (PPAN)

リン酸 70 ml *p*-フェニレンジアミン 216 g を温めながら溶解し、この溶液を氷と食塩で冷却し、ニトロシル硫酸 30 ml を -50°C で滴下し、1 時間後過剰の亜硝酸を取り除くため、2 g の尿素を加えた。30 分後過剰の β -ナフトールを氷酢酸に溶解し、加えた。45 分後、氷水中に混合物を注ぎ、それをろ過した。0°C に冷却した炭酸カリウム溶液にろ過物を溶解し β -ナフトールと 2 回目のカップリングを行なった。2 時間後、アゾ化合物をろ過し、2 規定のカセイカリで洗浄し、生成物を沸騰アニリンから再結晶した。収率 85%。

6) U. S. P., 1157169 (1945)。

*1 この報文を「耐熱性ポリマーに関する研究(第 6 報)」とする。

*2 前報(第 5 報), 北条舒正, 白井汪芳, 鈴木 彰, 工化, 73, 12 月号掲載予定。

*3 Nobumasa HOJO, Hirofusa SHIRAI, Kazuhiko FUKATU, Akira SUZUKI 信州大学繊維学部 繊維工業化学科: 長野県上田市常入。

1) 北条舒正, 白井汪芳, 工化, 69, 253 (1966).
2) 北条舒正, 白井汪芳, 鈴木 彰, 工化, 72, 2040 (1969).
3) 北条舒正, 白井汪芳, 鈴木 彰, 工化, 73, 1438 (1970).
4) 北条舒正, 白井汪芳, 鈴木 彰, 工化, 73, 2435 (1970).
5) 北条舒正, 白井汪芳, 鈴木 彰, 工化, 73, 12 月号掲載予定。