芳香環を含む高融点ポリ酸無水物の合成†

(昭和 36 年 11 月 29 日 受理)

依 田 直 也*

1 個のモノマー単位中に 2 個の芳香環を含むジカルボン酸のポリ酸無水物を合成する目的で、2,2-ビス-(4-カルボキシフェニル)-プロパンを合成し、その重縮合によって高融点の可紡性重合体を合成した。さらにエチレングリコール-1,2-(4-カルボキシフェニルエーテル)-ジアセテートを合成し、これから得られるポリエーテルポリ酸無水物と各種重合体の性状を比較検討した。

アセトンとアニリンの縮合生成物の Sandmeyer 反応によって得られる 2,2-ビス-(4-カルボキシフェニル) プロパンのポリ酸無水物は mp 238~240°C, 軟化点 140°C の曳糸性のある結晶性重合体であって 2,2-ビス-(4-オキシフェニル) プロパンのポリカーボネートに対応する骨格構造を有する。またエチレングリコール-1,2-(4-カルボキシフェニルエーテル) のポリ酸無水物として mp 215°C, 軟化点 108°C の可紡性重合体を合成した。

1 緒 言

結晶性ポリ酸無水物の合成に関しては、前報¹⁾において熱および加水分解に対する安定性を増加させる目的で主鎖中に芳香核を導入し、カルボキシ基とフェニレン基の間にエーテル結合とアルキル基を有する分子構造のポリ酸無水物の合成についてその重合反応およびポリマーの性状を検討した。

これらの実験データにもとづき、著者はさらに 1 反覆単位中に 2 個の芳香環を主鎖中に含む構造をもつポリアンハイドライドの合成法を検討し、可紡性のある結晶性重合体を得、その分子構造と融点、熱および加水分解に対する安定性などの関連性について考察した。

分子構造としては 2 個の芳香核の中心のメチレン結合に 2 個のメチル基を有するジカルボン酸からの重合体で、これはビスフェノール A ポリカーボネートと同一の骨格構造をもち、これが無水物基によって結合した構造をもつポリマーである。

得られた重合体は 2 次転位点 (軟化点) 140°C, mp 238~240°C の可紡性重合体であって、*p*-ジオキサンを溶媒として 30°C で測定した極限粘度は 0.210 のポリ酸無水物である。

さらに *p*-オキシ安息香酸とエチレンブロミドのアルカリ濃厚水溶液中における脱臭化素反応によりエチレングリコール-1,2-(4-カルボキシフェニルエーテル) を合成し、二つの芳香核の間にエチレン結合と二つのエーテル結合をもつジカルボン酸のポリエーテルポリ酸無水物を合成した。得られる重合体は次式の構造である。

† 本論文を「ポリ酸無水物合成に関する研究 (第 4 報)」とする。前報 (第 3 報) は N. Yoda, *Makromol. Chem.* (1962) 投稿中。"Polyanhydrides of Five-membered Heterocyclic Dicarboxylic Acids."

* 東洋レーヨン株式会社中央研究所：大津市石山北大路宮の内町。

1) N. Yoda, *Makromol. Chem.* 32, (1) 1 (1952); N. Yoda, A. Miyake, *Bull. Chem. Soc. Japan* 32, 1120 (1959).

2) A. Conix, *J. Polymer Sci.*, 29, 343 (1958); *Makromol. Chem.* 24, 76 (1957).

ポリマーの mp 215°C で Conix²⁾ が報告している重合度不明のポリ酸無水物にくらべて 13~15°C 高い融点を示し、繊維、フィルム形成能のある結晶性重合体を得た。*m*-クレゾールを溶媒として測定した極限粘度は 0.150 である。

これらの芳香族ポリ酸無水物はいずれも結晶性の高融点ポリマーであって、各種分子構造をもつ他のジカルボン酸から得られるポリ酸無水物の性状に及ぼす構造の影響を比較検討する上できわめて有効である。本報告ではこれらの芳香環を含むポリ酸無水物のモノマーの合成ならびに重合機構について考察を行なったので、その結果をまとめて報告する。

2 実験結果および考察

2.1 原料モノマーの合成

2.1.1 2,2-ビス-(4-カルボキシフェニル)-プロパンの合成

アセトン 1 mol とアニリン 1 mol の縮合反応により 2,2-ビス-(4-アミノフェニル)-プロパンを合成し、Sandmeyer 反応でジアゾ化しジニトリルとし、その加水分解によってジカルボン酸を合成した。反応工程は次式にしたがって行なった。

(1) 2,2-ビス-(4-アミノフェニル)-プロパンの合成³⁾ 37 g のアニリン (0.40 mol) と 135 cc の水とを濃塩酸 (12 N HCl) 40 cc とともに混合し、アニリンを溶解させる。この溶液を冷却し 11.6 g のアセトン (0.20 mol) とともに 250 cc のオートクレープ中に入れ、145°C で 10 時間振りまぜを行なった。反応終了後オートクレープを冷却し、30 g のカセイソーダを 100 cc の水に溶解したカセイソーダ水溶液を加えてアルカリ性にする。このアルカリ水溶液を 40 cc のエタノールで 5 回抽出し、エーテル抽出物を飽和硫酸ソーダ水溶液で洗浄し、カセイソーダを加えて乾燥を行なった。エーテル回収後 32 g の炭酸カリウムを加え減圧蒸留を行なった。bp 186~190°C/3.5 mmHg の留分をベンゼンを溶媒として再結晶をくり返し、mp 126.5~127.0°C の無色針状結晶

3) C. E. Schweitzer, U. S. P. 2,836,579 (May, 1958).

図 1 2,2-ビス-(4-アミノフェニル) プロパンの赤外吸収スペクトル

を得た。赤外スペクトル (図 1) には $\lambda_{\text{max}}^{\text{NH}_2}$ 2.98 μ , 6.15 μ およびパラ置換フェニレン基の吸収を 12.20 μ に確認した。

(2) Sandmeyer 反応によるジニトリルの合成 2,2-ビス-(4-アミノフェニル)-プロパン (mp 126.5~127.0°C) 18 g を 35 % 塩酸 50 cc とともに加きまぜ、150 g の氷を反応液に加え、反応温度を -5°C から 0°C に保つ。フラスコを冷却しつつ 40 cc の水に溶かした 22.5 g のシアン化ナトリウム 16 g の水溶液を徐々に加え、16 g の炭酸ナトリウムを加えて反応液を中性にする。

別に 50 cc の水に 32.5 g のシアン化ナトリウムをとかし、これを 100 cc の水にとかした 22.5 g のシアン化銅 (I) の水溶液に加える。この溶液中へ上述の中性溶液を -5°C から 0°C に冷却したシアン化銅 (I) 溶液に加え 30 分かきまぜ、つぎに 0°C で 1 時間、25°C で 1.5 時間、50°C で 1 時間かきまぜる。反応生成物をベンゼンで抽出し、減圧蒸留により bp 196~206°C/2.5 mmHg の留分を採取した。メタノールから再結晶し、mp 139~140°C の淡黄色結晶を得た。(収率 48%)、赤外スペクトル (図 2) には -CN 基による吸収を 4.50 μ に確認し、-NH₂ 基が完全に消失していることを 2.98 μ および 6.15 μ の吸収帯が存在しないことから確かめた。

図 2 2,2-ビス-(4-シアノフェニル) プロパンの赤外吸収スペクトル

(3) 加水分解による 2,2-ビス-(4-カルボキシフェニル)-プロパンの合成 2,2-ビス-(4-シアノフェニル)-プロパン 9.0 g を 200 cc の 75% 硫酸中に加え、140~150°C で 3 時間加熱かきまぜる。ついで 190°C で 1.5 時間かきまぜ、反応を終了する。室温に放冷後反応生成物を 500 cc の氷水中へ投入し沈殿を口過する。これを 5% カセイソーダ水溶液に加えて溶解し、煮沸後塩酸酸性とし、生成ジカルボン酸を口過する。少量の酢酸に溶解し活性炭脱色を行なったのち、再結晶をくり返した。94% の収率で mp 314°C の無色ブリズム結晶を得た。赤外スペクトルには 5.90 μ にカルボニル吸収を認め、生成物を確認した (図 3)。

図 3 2,2-ビス-(4-カルボキシフェニル) プロパンの赤外吸収スペクトル

元素分析値 C 70.97%, H 5.75%

C₁₇H₁₆O₄ (分子量 284.3) としての計算値

C 71.82%, H 5.67%

2・1・2 エチレングリコール-1,2-(4-カルボキシフェニルエーテル) の合成 *p*-オキシ安息香酸とエチレンブロミドを、次式にしたがってアルカリ濃厚水溶液中で脱臭化水素反応により合成した。

p-オキシ安息香酸は市販品 (和光純薬製, 特級) を水で再結晶し mp 217~218°C の精製物をエチルエステル化し, 合成原料とした。またエチレンブロミドは市販品 (和光純薬製, 1 級) を使用前に再蒸留し, bp 131~132°C の留分を採取して用いた。

(1) *p*-オキシ安息香酸のエステル化 *p*-オキシ安息香酸 25 g を 300 cc のエタノールに溶かし, エステル化触媒の濃硫酸 25 cc を少量ずつ滴下し, 反応液を水浴上 90~95°C で 3 時間還流する。終了後減圧下にエタノールを留去し, 冷却後 82% の収率で白色結晶生成物を得る。95% エタノールで再結晶, mp 108°C。赤外スペクトル (図 4) にはベンゼン核に直結したエステルカルボニルの吸収を 5.95 μ に確認した。

図 4 *p*-オキシ安息香酸エチルの赤外吸収スペクトル

(2) エチレングリコール-1,2-(4-カルボキシフェニルエーテル) の合成 2 個のベンゼン核の間に 2 個のエーテル結合とエチレン基をもつジカルボン酸として *o*-置換体の合成法には文献記載があるが⁴⁾, 目的とする *p*-置換体については融点, 合成条件ともに文献記載がない。そこでまず種々の濃度のアルカリ水溶液中で *p*-オキシ安息香酸とエチレンクロリドおよびエチレンプロ

4) H. Weddige, *J. prakt. Chem.* [2], 21, 128 (1880) "Beilstein" 10, 67 (I).

ミドの反応を検討したが、純粋の目的物を得ることができなかった。またナトリウムディスパーション法を適用し、炭化水素無極性溶媒中で反応を試みたが、これも反応が円滑に進行しなかった。

一方、Bock ら⁵⁾はバニリン誘導体の研究報告でバニリンとエチレンプロミドのアルカリ濃厚水溶液中の反応を行なっている点に着目し、カセイソーダ濃厚水溶液中でエチレンプロミドとパラオキシアニソ酸を反応させた。亜硫酸ガスを吹き込み pH2 まで徐々に酸性にする反応条件を適用して、目的物を純粋な形で得ることができた。

p-オキシアニソ酸エチル 40 g (0.25 mol) をとり、NaOH 20 g を 250 cc の水にとかしたカセイソーダ濃厚水溶液に加え、60~70°C でかきまぜ溶解させる。これにエチレンプロミド 24 g (0.13 mol) を滴下漏斗から 15 分間で滴下し、70~75°C に加熱し 23 時間かきまぜを続けた。これにさらにカセイソーダペレット 5 g を加え、油浴上 100~110°C で 4.5 時間さらに加熱、かきまぜを行なった。冷却後、亜硫酸ガスを pH2 付近になるまで吹き込み、硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウムの白色沈殿を口過、熱水洗浄後、生成物ジカルボン酸 mp 314°C (分解) の無色結晶を 51% の収率で得た。その赤外スペクトル (図 5) には 5.95 μ にカルボキシル吸収帯、11.88 μ に *p*-置換フェニレンの吸収帯、および 8.10 μ にエーテルの吸収を確認した。得られたジカルボン酸を過剰の無水酢酸とともに還流しジアセテートとし、活性炭脱色を数回くり返したのち、無水酢酸から再結晶を行ない mp 95~96°C (が文献融点 92~96°C)⁶⁾ のジアセテート無色粉末結晶を得た。元素分析値は理論値と一致する。

元素分析値 C 63.05%, H 4.83%

C₂₀H₁₈O₈ としての計算値 C 62.17%, H 4.70%

図 5 エチレングリコール-1,2-(4-カルボキシフェニルエーテル)の赤外吸収スペクトル

2.2 無水酢酸による重合

2.2.1 2,2-ビス-(4-カルボキシフェニル)-プロパンの重合

水酢酸から再結晶精製したジカルボン酸 (mp 314°C) 26 g を 300 cc の無水酢酸とともに 150~160°C 加熱し、3 時間還流のち過剰の無水酢酸を留去する。生成ジアセテートを、乾窒素気流下に加熱し、末端アセチル基を無水酢酸として留去しつつ重合を行なった。重合工程および重合経過は次式および表 1 のとおりである。

得られたポリアンハイドライドは mp 238~240°C、軟化点 140

表 1 2,2-ビス-(4-カルボキシフェニル)-プロパンの無水酢酸による重合

重合時間 (t)	重合温度 (T)	備 考
0 min	110°C/4mmHg	ジアセテートを溶解し、N ₂ ガスを通ずる
15	150°C/3	重合開始、粘度次第に上昇する
105	220°C/2	粘稠な液となる
135	240°C/2	重合度が上り、曳糸性がある
165	260°C/2	重合進行
260	280°C/2	可紡性重合体、フィルム形成能あり、
290	280°C/2	重合完了

図 6 ポリ酸無水物の軟化点測定図

°C の曳糸性のある新規の線状重合体である。とくに特殊な分子構造のために他のポリ酸無水物に比べて軟化点 (ペネトロメータによる測定値)※1 が高い点で注目される。これは次節で論ずるようにその分子構造中に 2 個のフェニル基ではさまれた中心炭素原子に 2 個のメチル基が結合しており、その C-C-C 結合角が正四面体角 109°28' をとるためにジグザグ鎖状構造をとり、立体的にかさ高くしかも剛直な分子構造をとるためであると考えられる。このことは 2,2-ビス-(4-オキシフェニル)-プロパンポリカーボネート (赤外スペクトル第 5 報, 図 6, 工化 65, 673 (1962)) と同様な骨格構造をもち、しかもポリカーボネートの二次転位点 149°C に近い値を示している点で分子構造論的に類推を行

※1 軟化点の測定はペネトロメータを用い、40°C から 1°C/1 min の速度の上昇温度で各温度におけるペネトロメータの読みを記録した。これを y 軸にとり、曲線の接線を x 軸に外挿して軟化点を求めた (図 6)。

5) L. H. Bock, J. K. Anderson, *J. Polymer Sci.* 17, 553 (1955).

6) R. Siezens, Belgium Pat. 552,044, 552,538 (1956).

なうことが可能であろう。

赤外スペクトル (第 5 報, 図 5, 工化 65, 673 (1962)) には 5.5 μ および 5.78 μ にアンハイドライド結合によるカルボニル吸収を認め, 元素分析値も理論値と一致することから, 次の構造をもつ線状高分子物質であることを確認した。*p*-ジオキサンを溶媒として 25°C で測定した極限粘度は 0.18 である。

元素分析値 C 76.67%, H 5.38%

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_8$ としての計算値 C 76.24%, H 5.51%

2・2・2 エチレングリコール-1,2-(4-カルボキシフェニルエーテル)の重合 無水酢酸とともに還流し, ジアセテートとして再結晶精製した mp 95~96°C の無色結晶 30 g を 300 cc の無水酢酸に溶解し, 2 時間還流後過剰の溶媒を留去し, 乾燥窒素気流下に加熱重合を行なった。ジアセテートの末端アセチル基が無水酢酸として脱離して重合が進行した。重合工程を表 2 に示した。

得られたポリ酸無水物は mp 215°C の可紡性重合体である。ベネトロメーターによる軟化点測定値 (図 6) は 108°C であって, 通常のポリ酸無水物が室温から 100°C の範囲にあるのに比

表 2 エチレングリコール-ビス-(4-カルボキシフェニルエーテル)の無水酢酸による重合

重合時間 (t)	重合温度 (T)	備 考
0 min	135°C/50mmHg	ジアセテートを溶解し, N_2 ガスを通じる
10	140°C/3	重合開始, 粘度が次第に上昇する
15	165°C/3	"
20	190°C/3	粘稠な液となる
90	215°C/3	重合度が上り, 曳引性がある
120	220°C/3	重 合 進 行
260	230°C/3	可紡性重合体, フィラメント, フィルム形成能あり
300	230°C/3	重合完了

べ, 高い値を示す点で注目される。得られた重合体から繊維, フィルムを作成することができる。溶融して作成したポリ酸無水物フィルムの赤外スペクトル (第 5 報, 図 1, 工化 65, 672 (1962)) には酸無水物の存在によるカルボニル吸収を 5.64 μ および 5.83 μ に確認した。*p*-置換フェニレン基による吸収が 11.92 μ に存在し, 8.20 μ , 9.80 μ , 10.15 μ に芳香核に直結した C-O-C 結合の振動⁶⁾による吸収をみとめ, これらの値は下記分子構造を支持する。また元素分析値としてつぎの測定値を得た。この値がよく理論値と一致することから所期の生成物が得られたことを確認した。また *m*-クレゾールを溶媒として 25°C において測定した極限粘度は 0.156 である。

元素分析値 C 68.05%, H 4.33%

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_8$ としての計算値 C 67.60%, H 4.26%

これらのポリマーの無水酢酸による重合においては, まずジカルボンのアセチル化によりジアセテートを生成し, ついで窒素気流中で加熱重合を行なうことにより, 末端アセチル基の脱離によって低重合度の α 型ポリ酸無水物を生成する (1 次重合)。さらに減圧下に高温加熱重合を進行させることにより, 2 次重合が起り, ω 型ポリ酸無水物が生成するものと考えられる。

(昭和 35 年 4 月, 日化第 13 年会講演)

本研究に際して, 終始ご指導たまわり, かつ発表を許された東洋レーヨン株式会社技術研究部長小林治男博士に深く感謝する。さらにいろいろご教示いただいた名古屋大学石井義郎教授に謝意を表する。

6) L. J. Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules" p. 117 (1958) Mathuen Ltd. Condon.