酸素とはどのような反応性を示すか検討した結果、容易に重合物を与えるという Staudinger らの結果を再現し、さらにその生成する重合物の構造を明らかにするとともに、分子量や重合の特性について若干検討した。

本研究の内容の一部は日本化学会第 17 年会（昭和 39 年 4 月、東京）にて講演した。おわりに本研究の実験の一部を担当して頂いた浪川茂夫氏および発表を許可された当社取締役前研究所長徳江 毅博士、本研究所長潮田常三博士に謝意を表する。

無水ピロメリット酸と環状エーテルとの共重合

（昭和 40 年 2 月 17 日 受理）

多田 紘一・三枝 武夫・古川 淳二*

2 官能性の無水ピロメリット酸と 3 員環、または 4 員環エーテルとの共重合を希薄溶液で行なうと、重合系はゲル化せずに有機溶剤に可溶の共重合体が得られた。IR スペクトルでしらべると、酸無水物基が全部消費されており、また生成物が可溶性であることおよび氷点降下法、末端基定量法による分子量がほぼ一致したから、このものの構造はベンゼン核を橋かけにして、その両側で酸無水物と環状エーテルとが交互共重合した“はしご”状ポリマーであると推定した。ただ共重合体の組成は 3 員環エーテルとの組合せでは 3 員環エーテルの方が酸無水物基より多く入っており、完全な“はしご”ではなく、エーテルの連続した部分も存在し、部分的に“はしご”構造が乱れているようであった。

2 緒 言

2 官能性モノマーを 2 段階で重合させて“はしご”状構造をもったポリマーを合成することは、既に各種の報告があるが、これを 1 段の重合反応で行なうことについては報告されていないようである。著者らは、2 官能性のモノマーと、1 官能性モノマーとを、希薄溶液で共重合させて 1 段階で“はしご”状ポリマーを得ることを目的に、この実験を行なった。

ここでとりあげた共重合反応は、酸無水物と環状エーテルとの交互共重合反応であり、この場合にはほとんど完全な交互共重合体ポリエステルが得られることはよく知られているところである^{1,2)}。

著者らは、この共重合反応を 2 官能性無水物である無水ピロメリット酸 (PDA) に応用し、これと環状エーテルとを共重合せしめて、ベンゼン核の両側に、エステル結合からなる 2 本の主鎖の伸びた“はしご”状ポリマーの合成を試みた。

環状エーテルとしては、フェニルグリシジルエーテル (PGE)、エピクロルヒドリン (ECH)、エチレンオキシド (EO)、および 3, 3'-ビス(クロルメチル) オキシセタン (BCMO) を用いた。重合溶媒にはジオキサンを用い、触媒としては Fisher や Hamann らの実験に従っていろいろ試みたが、3 員環エーテルの場合には、N, N'-ジメチルベンジルアミン (DMBA) が BCMO の場合にはフタル酸ナトリウムや塩化リチウムが有効であった。

希薄溶液での重合では、ゲル化ポリマーの生成はほとんどなく、有機溶剤に可溶のポリマーが得られた。またこのポリマーの IR スペクトルから、カルボン酸や酸無水物に関する吸収は認められず、すべての酸無水物基はエステル結合にかわったものと思われ、ポリマーの構造としては、上に示したような“はしご”状の構造になっているものと思われる。しかし、ポリマーの組成は 3 員環エーテルとの共重合体では、交互共重合体と考えた場合より多くのエーテルが含まれ、4 員環エーテルでは逆に少ない。分子量があまり大きくないので、末端のユニットの影響もあり、一方、同じ条件の下で 3 員環エーテルの単独重合が認められたことから、一部にはエーテルの連続した部分が存在するものと思われる（コポリマー中に結合しているのか、あるいはホモポリマーとして存在するのかわからない）。

2 実験の部

2.1 試 薬

無水ピロメリット酸は、市販品を酢酸エチル溶液から再結晶したものを使用した。環状エーテル、溶媒、触媒はいずれも市販品を通常の方法により精製した後使用した。

2.2 重合方法

窒素置換した 200 ml のすり合せガラス重合管に無水ピロメリット酸、環状エーテル、ジオキサン、触媒を入れて栓をし、100°C に加熱、静置重合した。重合温度が 150°C の場合にはすり合せ栓は用いずに溶封した。また環状エーテルとして EO を用いる場合には、還流冷却器をつけた丸底フラスコを用いてかくはんしながら EO を吹込むか、あるいは通常の重合管に氷水を通した還流冷却器をつけて加熱還流した。

重合停止にはメタノールを加え、溶液を濃縮したうえで、もう一度大量のメタノールを加えておとし、これを集めて乾燥した後ジオキサンに溶かし、不溶部をろ別し、溶液は濃縮した後に、大量のメタノールに投じてジオキサン可溶部とした。

* Koichi TADA, Takeo SAEGUSA, Junji FURUKAWA 京都大学工学部合成化学教室：京都市左京区吉田。

1) R. F. Fisher, *J. Polymer. Sci.* 44, 155 (1960).

2) Von E. Schwenk, K. Gulbins, M. Roth, G. Benzing, R. Maysenhölder, K. Hamann, *Makromol. Chem.* 51, 53 (1962).

3 結果と考察

3.1 PDA-PGE 共重合

2官能性モノマーを含む系を通常の条件で重合させれば、ランダムに橋かけしたポリマーとなり、系はゲル化するのが普通である。著者らが目的とした“はしご”状ポリマーを得るためには、少なくとも系のゲル化を防止するようにしなければならない。そのためにモノマー、および触媒の濃度、重合時間などを適当に調節しなければならないということは容易に想像される。以下に、PDA と PGE の共重合における、これら三つの条件の影響と生成物の組成、物性等について述べる。

3.1.1 モノマー濃度の影響 DMBA 触媒を用いて、モノマー濃度をかえたときの実験結果を表1に示した。触媒は PDA に対していずれも 2 mol% ずつ加えたために、系中の触媒量はいずれも一定であり、したがって溶媒の量をかえるとモノマー濃度だけでなく、触媒濃度もかわっていることになる。しかし次節で述べるように、この程度の触媒濃度では系のゲル化には影響しないことがわかっており、実験結果はモノマー濃度のちがいによるものと考えてもほとんど差支えないものと思う。

表1 PDA-PGE 共重合——モノマー濃度の影響——

重合条件: PDA 0.007 mol, PGE 0.070 mol
DMBA 対 PDA 2 mol%, 重合温度 110~120°C

実験番号	ジオキサン (ml)	重合時間 (hr)	収率 (%)	ジクロロエタン可溶部 (%)	ジオキサン可溶部 (%)	DMF 可溶部 (%)	可溶部の合計 (%)	抽出残分 (不溶部) (%)
ST-147-1	20	15	109	7.2	7.8	trace	15.0	85.0
-2	50	15	103	18.8	4.9	0.3	24.0	76.0
-3	80	32	98	100	0	0	100	0

モノマー濃度の高い場合に収率は 100% を越えた。この点については後に述べる。ST-147-1 では重合開始後、数時間で完全にゲル化し、また ST-147-2 でも 15 時間後にはゲル化したが、ST-147-3 では 32 時間後も系はほとんど均一で、ゲル化はみられなかった。生成物をジクロロエタン、ジオキサン、DMF の順で抽出したが、ST-147-1 および 2 では抽出物に比し残分の方がずっと多かったが、ST-147-3 ではほとんど 100% がジクロロエタンに可溶であり、モノマー濃度の系のゲル化におよぼす影響が極めて大きいことがわかる。

ジクロロエタン可溶部はジオキサンに溶け、また DMF 可溶部の量は非常に少なかった。更に DMF で抽出した残分は他の有機溶剤にも溶けず、ランダムな橋かけしたものと思われるので、以後は生成物をジオキサンで分別して、可溶部と不溶部に分け、不溶部をランダムに橋かけしたものとみなすことにする。可溶部は“はしご”状の構造をもつものと考え、この点については後に述べる。

3.1.2 触媒濃度の影響 モノマー および 溶媒の量を一定にして、触媒 (DMBA) の量を PDA に対して 5 mol% から 0.005 mol% まで変化させたときの結果を表2に示した。

ここでしらべた範囲の触媒濃度では、たとえ最高の 5 mol% の触媒を用いても系はほとんどゲル化せず、生成ポリマーの全部がジオキサンに可溶であり、不溶部は僅少にすぎなかった。したがって、触媒濃度のゲル化におよぼす影響は、この程度の濃度範囲では全くないともて差支えない。

触媒量の少ない方が重合度はやや大きい。また高触媒濃度にお

表2 PDA-PGE 共重合——触媒濃度の影響——

重合条件: PDA 0.007 mol, PGE 0.070 mol, ジオキサン 80 ml (ST-158 はこれの 1/2 のスケール), 重合温度 100°C, 重合時間 100 hr

実験番号	DMBA 対 PDA (mol%)	収率 (%)	$[\eta]$ (dl/g) ジオキサン溶液, 30°C
ST-158-1	5.0	86	0.030
-2	2.5	103	0.043
-3	1.3	110	0.037
-4	0.65	48	0.047
-5	0.32	57	0.040
ST-151-5	0.20	81	0.082
ST-154-1	0.10	27	0.058
-2	0.05	14	0.067
-3	0.01	6	0.084
-4	0.005	6	0.097

いては、モノマー濃度の高い場合と同様に収率は 100% を越えている。

3.1.3 重合時間の影響 重合時間の収率 および 極限粘度に対する影響をみたのが表3である。

重合系はいずれも均一であり、得られたポリマーのほとんどすべてがジオキサンに可溶で不溶部は僅少にすぎなかった。

収率は重合時間の増加とともにほとんど直線的に増加するが、

生成ポリマーの極限粘度には、ほとんど差が認められなかった。無水フタル酸とアリルグリシジルエーテルとの交互共重合を DMBA 触媒で行なう場合に、活性末端の無水フタル酸モノマーへの連鎖移動がかなり容易であることが知られている¹⁾が、PDA-PGE 共重合の場合にも、やはりモノマーへの連鎖移動が大きいた

表3 PDA-PGE 共重合——重合時間の影響——

重合条件: PDA 0.007 mol, PGE 0.070 mol, DMBA 対 PDA 0.2 mol%, ジオキサン 80 ml, 重合温度 100°C

実験番号	重合時間 (hr)	収率 (%)	$[\eta]$ (dl/g) (ジオキサン溶液, 30°C)
ST-151-1	20	13	0.057
-2	40	28	0.053
-3	60	40	0.056
-4	80	56	0.060
-5	100	81	0.082
-6	340	111	0.050 0.080

めに極限粘度に差が出なかったものと思われる。重合時間を極めて長くした場合に収率が 100% を越している点、およびこの試料をベンゼンで分別した点については後述する。

3.1.4 PDA-PGE 共重合体の諸物性 DMBA 触媒により得たポリマーについて、その性質をしらべた。

このポリマーがジクロロエタン、ジオキサンに可溶であることはすでに述べたが、そのほかにクロロホルム、酢酸エチル、DMF、DMSO 等にも可溶である。溶解する前にいったん膨潤する。ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンには不溶であった。

ポリマーを 300°C まで加熱したが、250°C 位でやや軟化するだけで全く熔融しなかった。

X 線的には全く非晶性であったが、これは後述するように、PDA と PGE が完全な 1:2 の組成の“はしご”状になっていないこと、および PGE の $C_6H_5OCH_2-$ 基が側鎖にあるためである。

図1 PDA-PGE 共重合体の DTA 曲線

測定条件：中性物質：SiO₂，雰囲気：空气中，加熱速度：-9~5°C/min，試料容器：Ni—：ジオキサン可溶部 (ST-151-5)
-----：ジオキサン不溶部 (ST-147-1)

ポリマーを示差熱分析にかけたところ，図1に示したような DTA 曲線が得られた。ジオキサン可溶部も不溶部もほとんど同じ曲線で室温から 580°C まで加熱する間に 3 本の発熱ピークがみられた。これらのピークが，それぞれどういふ変化を示すものかは明確でないが，加熱後の試料の重量は加熱前の 10% 弱で黒色の炭化物物しか残っていなかったことから，これらの発熱ピークは酸化分解（燃焼）を意味するものと思われる。曲線より，この変化は 340°C 位からはじまる。なお 250°C 付近でのポリマーの軟化に相当するような変化は，この DTA 曲線では認められなかった。

3.1.5 PDA-PGE 共重合体の組成と構造 酸無水物とエポキシドとの共重合で得られるポリマーは，完全に交互共重合したポリエステルであることが知られているが^{1,2)}，PDA-PGE 共重合では，今までになん回も述べたように，収率が理論量の 100% を越えた場合がしばしばあり，その原因の一つとして PDA と PGE とが完全な交互共重合をしていないで，部分的に PGE の連続した部分があるのではないかと考え，共重合体の組成および構造について IR スペクトルおよびポリマーのケン化によってしらべた。またポリマーの分子量を氷点降下法および末端基定量法により測定し比較検討した。

図2に共重合体（ジオキサン可溶部）の IR スペクトルを示した。

1710 cm⁻¹ に >C=O 基，1210 cm⁻¹ にエステル基に基づく吸収がみられ，その外に PDA ユニットの由来する四置換ベンゼン核の吸収が 915, 875 cm⁻¹ に，PGE ユニットの由来するベンゼン核の吸収が 1590, 1580, 780, 740 cm⁻¹ に，またエーテル結合

図2 PDA-PGE 共重合体（ジオキサン可溶部）の赤外吸収スペクトル

の吸収が 1115 と 1080 cm⁻¹ にみられる。酸無水物基の >C=O 基は，1860, 1760 cm⁻¹ に COOH 基は 3500, 1700~1680, 1440~1395 cm⁻¹ に出るはずだが，これらに相当する吸収はみられなかった。すなわち，PDA の二つの酸無水物基は，ほとんどすべてがエステル結合にかわっているものと思われる。一方，PGE が開環して連続した部分のエーテル結合は，側鎖のエーテル結合と吸収が重なるため，IR スペクトルからだけでは PGE の連続した部分があるかどうかは判定できない。

そこで共重合体の組成をポリマーのケン化により，アルカリの消費量から求めた。結果は表4に示した。

表4の右端に示した共重合体中の PGE と PDA とのモル比はいずれも 2 より大きい。本報告の最初に書いたような完全な“はしご”状構造であれば，この比の値はちょうど2になるはずである。ST-146-2 の試料の分子量をジオキサン溶液の氷点降下から測定したところ，4900 であった。重合の際，PGE は PDA の 10 倍量を

表4 PDA-PGE 共重合体の組成

加水分解の条件：NaOH 11.55×10⁻³ mol/H₂O 40 ml, 100°C で 60 時間

加熱，フェノールフタレインを指示薬にして塩酸で滴定

共重合体組成

試料番号	試料 極限粘度 (dl/g)	試料重量 (g)	PDA (mol%)	PGE (mol%)	PGE/PDA モル比
ST-146-2	0.059	0.386	27.4	72.6	2.64
ST-151-5	0.082	0.384	31.8	68.2	2.15
-6 {	ベンゼン可溶部	0.050	21.6	78.4	3.63
	ベンゼン不溶部	0.080	26.0	74.0	2.84

仕込んでいるため，末端は PGE ユニットである確率が非常に大きい。そこで四つの末端ユニットをすべて PGE と考える(下図)

と，“はしご”は 8.8 段となるが，PGE と PDA のモル比は 2.2 で，実測値 (2.64) はこれよりもまだ大きい。すなわち，末端基を考慮しても，まだそれ以上に PGE ユニットが多く存在していることになる。ST-151-5 では，試料をベンゼンで分別し，その可溶部と不溶部についてそれぞれ分析した。PGE のホモポリマーは，ベンゼンに可溶であり，もし PGE ユニットの連続がコポリマー中に存在するなら可溶部の PGE/PDA モル比は不溶部よりも大きいものと予想される。実測値は可溶部が 3.63，不溶部が 2.84 で，いずれも 2 よりずいぶん大きく，不溶部は可溶部に比べて非常に大きい。PGE が連続した部分が存在することはこれからも想像される。

さらに PGE が DMBA-酸無水物系の触媒で重合するかどうかを確かめた。すなわち，PGE (0.070 mol) をジオキサン (80 ml) 中で，DMBA (対 PGE 0.02 mol%) -無水フタル酸 (対 PGE 0.2 mol%) 系を触媒とし 100°C で 300 時間加熱すると，0.12 g のメタノールに不溶性のポリマーが得られた。この収量は，PGE が共触媒として用いた無水フタル酸と交互共重合のみした場合の理論収量の 3 倍に相当し，IR スペクトルからも無水フタル酸の >C=O 基の吸収は非常に小さく，エーテル結

合の吸収が強かった。

次に前記 ST-146-2 の試料の末端 OH 基および COOH 基の定量を行ない、これより計算した分子量と、氷点降下法によるそれとを比較した。OH 基はピリジン-無水酢酸によりアセチル化した試料と、アセチル化していない試料とを、それぞれアルカリケン化し、そのアルカリ消費量の差より求め、COOH 基は、直接アルカリで滴定して求めた。試料はいずれもジオキサンの均一溶液として用いた。

結果は表 5 に示したが、試料ポリマーが“はしご”状構造をもつならば、1 高分子当り四つの末端基をもつはずで、これに基いて計算した分子量は 4600 であり、一方氷点降下法では前述したように 4900 であった。この二つの値はかなりよく一致しているものとみられ、このポリマーは予想したような“はしご”状構造をほぼ満足しているものと思われる。しかし末端基法による分子量が、氷点降下法による分子量よりも小さい値であるのは、1 高分子に四つ以上の末端基をもつポリマーも存在している可能性があり、一部には“はしご”の切れたような部分もないとはいえない。

表 5 PDA-PGE 共重合体 (ST-146-2) の末端基定量と分子量

末端基	試料	試料重量 (g)	a) ケン化または b) 中和によるアルカリ消費量 (10^{-3} mol)	試料 1g 当りのアルカリ消費量 (10^{-3} mol/g)	末端基含有量 (10^{-3} mol/g)
OH	アセチル化後	0.4168	a) 3.064	7.36	0.86
	アセチル化前	0.2874	a) 1.870	6.50	
COOH	アセチル化前	0.4223	b) 0.005	0.012	0.012
全末端基					0.872
分子量	{ 末端基法 (1 高分子当り 4 末端として) 4600 氷点降下法 (ジオキサン) 4900 }				

以上の実験事実から、この共重合体の構造は、大部分が先に示したような“はしご”状であるけれども、部分的には PGE ユニットの連続した部分、また極く少量ではあるが“はしご”の切れた部分があると思われる。しかし、この PGE ユニットの連続した部分というものが、酸無水物を共触媒としてできたホモポリマーに近いものであるのか、あるいは“はしご”の中に化学的に結合して“はしご”構造が乱れているのか、その区別は明確ではない。

3.1.6 各種触媒による PDA-PGE 共重合 この共重合を DMBA 以外の触媒で試みたが、いずれも好ましい結果は得られなかった。すなわち、塩化リチウム、トリエチルアルミニウムを用いると全く重合しないし、ジエチル亜鉛では、重合はするが収率は悪く (3%)、得られたポリマーはすべて不溶性であった。アルミニウムイソプロポキシドでは、収率 33% で、そのうち 45% が可溶性のポリマーであった。

3.2 PDA-ECH 共重合

3 員環エーテルとして ECH を用いたときの結果を表 6 に示した。

PGE の場合と同様に、ジオキサン溶媒中で DMBA を触媒にした場合がよく、酢酸ナトリウム、塩化リチウムは触媒として有効でない。また溶媒として *o*-ジクロロベンゼンを用いると、

表 6 PDA-ECH 共重合

実験番号	ECH (mol)	PDA (mol)	溶媒 (ml)	触媒 (対 PDA mol%)	重合時間 (hr)	重合温度 (°C)	収率 (%)	ジオキサン可溶部 (%)	ジオキサン不溶部 (%)
ST-144-3	0.02	0.01	ジオキサン (20)	DMBA (15)	10	30	0.4	—	—
-2	“	“	“ (〃)	“ (〃)	“	100~130	79	4.2	95.8
ST-146-1	0.20	0.02	“ (100)	“ (0.2)	28.5	100	87	93	7
ST-144-4	0.02	0.01	“ (20)	CH ₃ •CO ₂ Na (15)	10	100~130	0.9	—	—
ST-149-1	0.20	0.02	“ (80)	LiCl (2)	40	100	1	—	—
-2	“	“	<i>o</i> -ジクロロベンゼン (〃)	“ (〃)	“	“	0	—	—
-3	“	“	“ (〃)	DMBA (〃)	“	“	39	15.0	85.0

表 7 PDA-EO 共重合

重合条件: PDA 0.007 mol, DMBA 対 PDA 0.2 mol%

実験番号	EO	ジオキサン (ml)	重合時間 (hr)	重合温度 (°C)	収率 (%)	ジオキサン可溶部 (%)	ジオキサン不溶部 (%)	可溶部の $[\eta]$ (dl/g) ジオキサン 30°C
ST-156	400ml (吹込み)	130	23	100	38	78	22	0.4
ST-157-1	300ml (〃)	150	33	100	52	35	65	0.14
-2	0.14mol (還流)	80	21.5	95	92	6	94	—

DMBA 触媒でも、不溶性ポリマーの方が多くなる。ジオキサン-DMBA の系でも PDA の濃度が高いとほとんどがゲル化してしまった。

3.3 PDA-EO 共重合

3 員環エーテルとして EO を用いたときの結果を表 7 に示した。

PDA と EO を混合して還流する方法では、収率はよいがほとんどがゲル化してしまうのに対し、EO を重合系中へ吹込む方法では、可溶部が比較的多く得られる。ST-157-1 は ST-156 の場合にくらべて、PDA の濃度は低く、EO の吹込み速度もおそかったにもかかわらず、ゲル化したポリマーが多かった。PGE の場合とはちがって、モノマーの濃度よりも重合時間の方が影響が大きいためである。ST-157-1 のジオキサン可溶部の X 線回折写真には非常に弱いけれども、結晶性を示す環がみられた。同じ試料を加水分解によって EO/PDA モル比を求めると、2.98 と非常に大きかった。したがって、この場合にも EO の連続したものがコポリマー中に、またはホモポリマーとして存在する可能性もあるが、EO のホモポリマーはメタノールに可溶であり、一応除かれていると考えられるから、この場合にはポリ EO がコポリマーに結合しているものと思われる。EO/PDA のモル比は、末端ユニットを考慮すれば完全な“はしご”構造の場合の 2 からのずれは、X 線的に結晶性を示すほどに長いポリ EO の鎖が存在するとは考えにくく、“はしご”状の構造で置換基が全くないために、X 線的に弱い結晶性を示したものと考えられる。

3.4 PDA-BCMO 共重合

4 員環エーテルとして BCMO を用い、トリクロロ酢酸ナトリウム、フタル酸ナトリウム、塩化リチウムを触媒として、重合

表 8 PDA-BCMO 共重合

重合条件: PDA 0.01 mol, BCMO 0.02 mol, 触媒対 PDA 0.5 mol%, ジオキサン 30 ml, 重合時間 3 hr

実験番号	触媒	重合温度 (°C)	収率 (%)	ジオキサン可溶部 (%)	同不溶部 (%)	ジオキサン可溶部の $[\eta]$ (dl/g) ジオキサン 30°C	BCMO/PDA モル比
ST-173	CCl ₃ CO ₂ Na	100	0	—	—	—	—
-1	“	150	0	—	—	—	—
-2	<i>o</i> -C ₆ H ₄ •(CO ₂ Na) ₂	100	0	—	—	—	—
-4	“	150	74	100	0	0.14	1.94
-5	LiCl	100	0	—	—	—	—
-6	“	150	~100	76	24	0.20	1.49

温度を 100 または 150°C の場合についてしらべた。結果を表 8 に示した。

用いた 3 種の触媒はいずれも 100°C ではメタノールに不溶の生成物を与えず、すべて淡黄色の油状ポリマーである。重合温度を 150°C にすると、フタル酸ナトリウム、または塩化リチウムを触媒にした場合には、メタノールに不溶の粉末を与える。特に前者を触媒にした場合は、100% がジオキサンに溶ける白色の粉末である。加水分解による BCMO/PDA モル比は、いずれも 2 より小さく、PGE の場合とちがって酸無水物基がすべて重合に関与しているかどうか疑わしい。また ST-173-6 では、収率が BCMO/PDA モル比を 2 としたときの理論収量の 100% であるにもかかわらず、BCMO/PDA モル比が 2 より小さいことは、BCMO の連続した部分が系中に存在していることを示すものである。ST-173-4 の BCMO/PDA モル比はほとんど 2 に近いが、X 線的には全く非晶性であった。またこの試料の IR スペクトルを図 3 に示したが、カルボニル基 (1735 cm^{-1})、エステル基 (1260 cm^{-1})、4 置換ベンゼン核 (873 cm^{-1})、C-Cl 結合 (750 cm^{-1}) のほかに、 1100 cm^{-1} にエーテル結合に由来すると思われるピーク、および 3400 cm^{-1} 付近に O-H 基に由来すると思われるピークが見られる。一方、酸無水物基の吸収はみられない。粘度測定

図 3 PDA-BCMO 共重合体の赤外吸収スペクトル

値から、この試料は、ある程度の高分子量体であろうと想像され、PDA-PGE 共重合体の場合を考え合わせると、OH 基の吸収がみられることは、1 高分子当り、四つ以上の末端基がある可能性を示している。従って、前述したように、PDA-BCMO 共重合では、PDA の酸無水物基はすべてが“はしご”状構造に関与せず、一部には“はしご”の切れたものがあり、またエーテル結合の吸収のみられることから、BCMO の連続した部分も存在し、PDA-PGE の場合とちがって“はしご”の乱れはかなり大きいようである。

(本報の一部は昭和 39 年 4 月、日本化学会第 17 年会(東京)で発表した)

ビペラジン環を含むポリアミドおよびポリ尿素の合成†

(昭和 40 年 4 月 30 日 受理)

須 本 操・磯 崎 哲 正*

高分子原料としてビペラジンを利用し、しかも溶解性に富み、高結晶性、高融点の高分子化合物をつくる目的で、ビペラジン環を含む各種二塩基酸エステルを合成し、それとジアミン類とを反応させることによって、ポリアミドおよびポリ尿素を合成した。

反応はプレポリマーを合成する第 1 段階と、高重合体を合成する第 2 段階とに分けて行ない、溶媒、触媒の存在する場合についても研究した。

得られたポリアミドの多くは、メタノール、エタノール等のアルコール類、四塩化エタン、酢酸および水(酸性)に溶解した。耐熱性はそれぞれ良好でないが、ビペラジン-N, N'-ジプロピオン酸ジメチル、ビペラジン-N, N'-ジ炭酸ジフェニル等は各種ジアミンと反応して、容易に高融点、高結晶性のポリアミドおよびポリ尿素を与えた。ポリアミドに比べポリ尿素の方は、溶解性は劣るが、耐熱性はまさった。

1 緒 言

ビペラジンは飽和 6 員環構造を有する比較的安価な第 2 級ジアミンであって、エチレンジアミンの接触脱アミノ化またはエチレンクロリドとアンモニアの反応によって製造され、現在、医薬品等として若干使用されているものである。

従来から、ビペラジンそのものをジアミン成分とする高分子化合物の合成は、多数試みられている。たとえば、脂肪族二塩基酸との重縮合によるポリアミドの合成¹⁾、界面重縮合法によるポリアミドの合成²⁾、ポリウレタンの合成³⁾ およびポリ尿素の合成⁴⁾、ジ

イソシアナートを用いるポリ尿素の合成等⁵⁾、その他多数の特許

- 1) T. Lieser et al., *Ann.* 556, 114 (1944); D. D. Coffmann, *J. Polymer Sci.* 2, 306 (1947); R. D. Evans et al., *J. Am. Chem. Soc.* 72, 2018 (1950); W. J. Peppel, *J. Polymer Soc.* 51, 64 (1961); 長谷川, 綿織, 岡太, 工化 65, 661 (1962).
- 2) R. G. Beaman et al., *J. Polymer Sci.* 40, 329 (1959); M. Katz, *ibid.* 40, 337 (1959); C. W. Stephens, *ibid.* 40, 359 (1959); M. L. Wittbecker, M. Katz, *ibid.* 40, 367 (1959); D. J. Lyman, S. L. Jung, *ibid.* 40, 405 (1959); 庄野ら, 工化 65, 658 (1962); P. W. Morgan & S. L. Kwolek, *J. Polymer Sci. A* 2, 181, 209, 2693, 5149 (1964).
- 3) *Chem. Eng. News* 41, 41 (1963).
- 4) D. J. Lyman et al., *J. Polymer Sci.* 40, 407 (1959).
- 5) A. A. Strepikheev et al., *Chem. Abst.* 49, 6122 (1955).

† 本研究には、著者が大阪工業技術試験所在職中に行なった部分も含む。

* Misao SUMOTO, Tesshyo ISOZAKI 呉羽紡績株式会社高槻研究所：高槻市西天川。