樹脂は、いずれもジオキサン、酢酸エチル、メチルエチルケトンに可溶であり、ベンゼン、アセトン、アルコール、エーテルに不溶であり、無機酸、アルカリに安定である。

ポリエーテルが、エピクロルヒドリンと反応するためには、末端に $-OH$ を有し、しかも $-OH$ がプロトン放出しやすいことが必要である。末端にフェノール性 $-OH$ を有するポリエーテルの末端は、アルカリの存在下でフェノキシドと

なり、エピクロルヒドリンと容易に反応を行ない、また、アルカリ水溶液の存在下でもポリエーテルは安定であるので、ポリエーテルとエピクロルヒドリンとの反応が容易に起こったものと考えられる。

3.3 硬化反応

ビスフェノール A と β, β' -ジクロルエチルエーテルよりのエポキシ樹脂は、ビスフェノール A と臭化エチレンよりのエポキシ樹脂に比較して、無水フタル酸と加熱した時、柔軟な硬化物を与える。分子鎖の長いジハライドである β, β' -ジクロルエチルエー

表3 ビスフェノール A と β, β' -ジクロルエチルエーテルを原料としたポリエーテル

ポリエーテル化共通反応条件

ビスフェノール A : 68.4 g (0.3 mol), β, β' -ジクロルエチルエーテル : 34.3 g (0.24 mol), 水酸化ナトリウム : 24 g (0.6 mol), 水 : 40 g, 反応温度 : 100~110°C, 反応時間 : 7 hr

実験番号	エピクロルヒドリン (g)	エピクロルヒドリン/ビスフェノール A (mol比)	水酸化ナトリウム (g)	水 (g)	反応時間 (hr)	反応温度 (°C)	収量 (g)	融点 (°C)	色	硬化時間 (hr)
1	18.5	0.2	0.67	—	—	105~108	92	78~85	乳白	硬化せず
2	23	0.25	0.83	8	0.2	104~108	108	80~82	淡褐	硬化せず
3	27.8	0.3	1.00	12	0.3	105~108	162	88~94	淡褐	硬化せず
4*	32.4	0.35	1.17	14	0.35	101~109	98	95~100	淡褐	硬化せず
5	138.8	1.5	3.33	20	0.5	101~106	145	20	乳白	1.0

* 反応開始1時間後、100 g の水を追加した。

ルを用いた時、エポキシ基相互間の距離が長くなるので、架橋密度が減少し、柔軟な硬化物となるものと思われる。比較的低融点のポリマーは、末端にエポキシ基を有するので、無水フタル酸によって硬化するが、高融点のポリマーは、無水フタル酸によって硬化しないので、末端に $-OH$ 基を有する線状ポリヒドロキシエーテルと考えられる。

本研究中、終始適切な御助言をたまわった当社安江 淡課長、ならびに発表を許可された会社当局に対し厚く感謝の意を表する。

2-アミノ-4,6-ジフェノキシ-s-トリアジンとビスフェノール A

からポリマーの合成とその架橋反応†

(昭和40年1月14日受理)

中村 儀郎・佐藤 哲・斎藤 由子*

等モル比の 2-アミノ-4,6-ジフェノキシ-s-トリアジンとビスフェノール A を約 220~230°C に減圧加熱すれば脱フェノールポリ縮合が起こり、低分子量の鎖状ポリマーが得られ、この反応の活性化熱は 16.7~17.8 kcal/mol となる。

この際、加熱温度または時間を増加、あるいは触媒を添加すれば、鎖状ポリマーの生成よりも不融、不溶性の網状ポリマーの生成が促進され、この反応の活性化熱は 40.3~47.8 kcal/mol となる。

この網状化反応は 2-アミノ-4,6-ジフェノキシ-s-トリアジン単独の加熱によって得られる網状ポリマーの生成反応と同様に、フェノキシ基とアミノ基間の脱フェノールポリ縮合を主内容としていることを化学分析、赤外吸収スペクトル、活性化熱等の比較から明らかにした。

これらの網状ポリマー、または上記鎖状ポリマーに残存するアミノ基相互をパラホルム、ヘキサミン、トリレンジソシアナート、ジメチルテレフタレート、キシレン樹脂等で架橋して作った網状ポリマーの耐熱度、耐アルカリ度の比較を行なった。

1 緒 言

著者らは 2,4,6-トリフェノキシ-s-トリアジンとビスフェノール A のポリ縮合について先に報告¹⁾し、前者が3官能性のために生成するポリマーは網状化して不融、不溶性となりやすいことを述べた。この際、2-R-4,6-ジフェノキシ-s-トリアジン (R: OCH_3 , OC_2H_5 , $N(C_2H_5)_2$, $m-C_6H_3(CH_3)_2$, NC_6H_{10} 等) のような

2官能性 s-トリアジン類とビスフェノール A をポリ縮合すれば鎖状ポリマーを合成できる²⁾が、2-アミノ-4,6-ジフェノキシ-s-トリアジン(I)を用いた時には、その反応条件によって生成ポリマーの性質が全く異なり、鎖状ないし網状となることがわかった。

本報ではこの特異の I とビスフェノール A のポリ縮合条件と、生成ポリマーの性質の関係を明確にし、あわせて鎖状ポリマー中に存在するアミノ基相互を種々の架橋剤で連結して網状ポリマーを製造し、その耐熱度、耐アルカリ度を比較した結果を報告する。

なお、I の反応性に関連するものとして 2-フェニル-4-アミノ-6-クロル-s-トリアジン³⁾、2-フェニル-4-アミノ-6-フェノキシ

† 本報を「トリアジン環を含む高分子の合成(第4報)」とする。

* Yoshiro NAKAMURA, Akira SATO, Yoshiko SAITO 岩手大学工学部応用化学科：盛岡市上田。

1) 中村, 田村, 工化 68, 711 (1965)。

2) 中村, 未発表

3) France P. 1, 321, 624 (1963); Chem. Abst. 57, 10086 (1963)。

-s-トリアジン⁴⁾、2,4-ジアミノ-6-フェノキシ-s-トリアジンと、
2-アミノ-4,6-ジフェノキシ-s-トリアジン⁵⁾、2-フェニル-4,6-ジ
フェノキシ-s-トリアジンと2-フェニル-4,6-ジアミノ-s-トリア
ジン⁴⁾、2-フェニル-4,6-ジクロール-s-トリアジンとアミノ-s-ト
リアジン類⁶⁾の脱塩酸または脱フェノールポリ縮合によって種々
のポリマーが合成され、これらの耐熱性がすぐれていることが報
告されているが、掲題のようなビスフェノールAを併用したポリ
マーの合成と性質に関する報告は見受けられない。

2 実 験

2.1 試 料

文献⁷⁾記載の方法により塩化シアヌルとアンモニアから合成し
た2-アミノ-4,6-ジクロール-s-トリアジンを、フェノールの水酸
化ナトリウム水溶液で処理し、アセトン-石油ベンジンから再結
晶してIを得た。mp 181~182°C。ビスフェノールAは三井化学
工業(株)の製品をキシレンから再結晶した。mp 154°C。アセト
ン、ジメチルホルムアミドは市販1級品を再蒸留して55~57°C、
151~156°Cの留分をまた酢酸カドミウムは特級品を使用した。
架橋剤として用いたパラホルム、ヘキサミンは1級品、ジメチル
テレフタレートは特級品、キシレン樹脂はニカノールH、トリレ
ンジソシアナートは2,4-80%、2,6-20%を使用した。

2.2 粘度および分析法

鎖状ポリマーはアセトン抽出精製後その粘度をジメチルホルム
アミド溶液($c=0.5\text{ g}/100\text{ ml}$)について30(± 0.03)°Cでオスト
ワルド粘度計を用いて測定した。窒素含量はケルダール法、赤外
吸収スペクトルはKBr錠剤法、分子量はラスト法で求めた。耐
アルカリ度、耐熱度の測定は前報¹⁾記載の方法で行なった。

2.3 I から網状ポリマーの製造

Iを0.5gずつ多くの試験管にとり、減圧(5 mmHg)下250、
260、270°Cに加熱し一定時間後試料を粉碎してその約0.2gを
ジメチルホルムアミド20 mlに40°Cで12時間浸漬し、不溶部
分と原料の重量比(%)を硬化率とし、これによって網状ポリ
マーの生成過程を観察した。最適条件として、I 1gを270°C、
60分、5 mmHgに減圧加熱して発生するフェノールを揮散し、
40°Cのジメチルホルムアミドで抽出精製すれば不融、不溶性ポ
リマー約0.3gが得られた。

2.4 I とビスフェノールAからポリマーの製造

I：ビスフェノールA：酢酸カドミウム=1~1.2:1~1.2:0
~0.0125(mol)の混合物を約1gずつ試験管にとり、180~260°C
に減圧(10 mmHg)加熱した。一定時間後試料を粉碎し、その約
0.2gをアセトンまたはジメチルホルムアミド20 mlに40°Cで
12時間浸漬し不溶部分と原料の重量比(%)を硬化率とし、こ
れによってポリマーの生成過程を観察した。たとえば原料モル比
1:1:0、230°C、120分でジメチルホルムアミド可溶、アセトン
不溶性の鎖状ポリマー($\eta_{sp}/c=0.196$)あるいは1.2:1:0.0125、
230°C、150分または1.2:1:0で作った鎖状ポリマーを260°C、

60分減圧加熱すれば不融、不溶性の網状ポリマーがそれぞれ計
算量の約80%得られた。

2.5 鎖状ポリマーと架橋剤から網状ポリマーの製造

I 14g、ビスフェノールA 11.4g(モル比=1)を混合し、
220°Cの油浴で90分減圧(10 mmHg)加熱し、生成物を40°C
のアセトンで抽出精製し、12gの低分子量鎖状ポリマーを得た。
平均分子量=1154、 $\eta_{sp}/c=0.172$ 。この鎖状ポリマーと種々の架
橋剤を表3記載の条件で熱硬化させ、40°Cのジメチルホルムア
ミドに12時間浸漬し、その不溶部分から硬化率を求めた。

3 結果および考察

3.1 I から得られる網状ポリマー

Iを単独で減圧加熱すれば脱フェノール反応が進行し不融、不
溶性の網状ポリマーが生成する。

この際、I特有の第一アミンの ν_{N-H} およびその水素結合に関
連する3540、3400、3200 cm^{-1} と1660 cm^{-1} の δ_{N-H} 吸収帯およ
びフェノキシ基に関連する1600 cm^{-1} の $\nu_{C=O}$ 、1040、760、690
 cm^{-1} の δ_{O-H} 吸収帯の強度がとくに減少し、同時に第二アミン
の ν_{N-H} および δ_{N-H} 吸収帯がそれぞれ3450、1550 cm^{-1} 、また
 ν_{C-N} 吸収帯が1290 cm^{-1} にとくに明瞭に認められ、さらに1500

図1 2-アミノ-4,6-ジフェノキシ-s-トリアジンおよびその
加熱によって得られる網状ポリマーの赤外吸収スペクトル
A: 2-アミノ-4,6-ジフェノキシ-s-トリアジン、B: 2-アミノ-4,6-ジ
フェノキシ-s-トリアジンからの網状ポリマー

図2 2-アミノ-4,6-ジフェノキシ-s-トリアジンの加熱
による網状ポリマーの生成過程

○: 250°C, $k=1.45 \times 10^{-3}$, ⊙: 260°C, $k=2.93 \times 10^{-3}$,
●: 270°C, $k=6.43 \times 10^{-3}$, $E=42.5\text{ kcal/mol}$

- 4) H. K. Reimschuessel et al., *J. Polymer Sci.* 40(136), 270 (1959).
- 5) J. T. Thurston et al., *J. Am. Chem. Soc.* 73, 2992 (1951).
- 6) B. P. 930,674 (1963); *Chem. Abst.* 57, 8940 (1963).
- 7) J. T. Thurston, *J. Am. Chem. Soc.* 73, 2923, (1951).

cm⁻¹ のトリアジン環の特性吸収帯が残存する⁸⁾ (図1)。したがって、網状ポリマーの生成はIのアミノ基とフェノキシ基間の脱フェノールポリ縮合⁴⁾ によることが推定できる。

つぎに、このポリマーの生成過程をジメチルホルムアミドを用いた硬化率の経時変化から観察した結果を図2に示した。

硬化率から(1)式によって求めた網状ポリマーの見かけの生成速度定数と加熱温度の関係から、この反応の活性化熱は42.5 kcal/mol とかなり大で、とくに250~270°Cの高温でよく進行することがわかる。

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{a} \cdot \frac{x}{(a-x)} \quad (1)$$

3.2 I とビスフェノールAから鎖状ポリマーの生成条件

3.2.1 加熱温度 図3に鎖状ポリマーの生成過程をアセトンを用いた硬化率およびジメチルホルムアミド溶液粘度から観察した結果を原料モル比=1, 無触媒の場合について示した。

図3 2-アミノ-4,6-ジフェノキシ-s-トリアジンとビスフェノールAから鎖状ポリマーの生成過程

A...溶液粘度
●: 180°C, ○: 200°C, ●: 230°C, E=16.7 kcal/mol

B...硬化率
●: 180°C, k=1.04×10⁻⁴, ○: 20°C, k=2.17×10⁻⁴, ●: 230°C, k=5.78×10⁻⁴, ●: 180°C, Cd(AcO)₂, E=17.8 kcal/mol

粘度増加の傾斜または(1)式によって求めた鎖状ポリマーの見かけの生成速度定数と、加熱温度の関係からの活性化熱はそれぞれ16.7, 17.8 kcal/mol と近似した結果となり、約230°C以下では鎖状ポリマーの生成を主反応と考えることができる。しかし、たとえば230°C, 180分または240°C, 50分のように、とくに長時間、または高温で加熱すれば鎖状ポリマーは一部網状化しジメチルホルムアミド不溶部分をそれぞれ69, 62% 副成するから注意を要する。

3.2.2 原料モル比 同一加熱条件において原料モル比を変化すれば表1に示したように、とくにIを過剰に使用した場合にジメチルホルムアミドに不溶性のポリマーが副成しやすく、逆にビ

表1 鎖状ポリマーの生成条件

原料モル比 I : ビスフェ ノールA	加熱条件 (10 mmHg) (°C) (min)	収率 (%)	窒素含量 (%)	ジメチルホル ムアミド 不溶部分 (%)	η _{sp} /c	平均 分子量	軟化点 (°C)
1.2:1	220	73	17.8	1.6~3.0	一部不溶	測定不能	一部不融
1:1.2	220	70	16.0	0	0.174	1448	約215
1:1	220	75	16.6	0	0.182	2850	約215
1:1	230	78	16.8	0	0.196	測定不能	約223
1:1	240	90	17.1	0.5	0.209	測定不能	約240

スフェノールAを過剰に使用しても生成物の粘度はとくに高くならず、むしろ収率がやや低下し、結局等モルの原料を用いた場合が最もよい結果となることがわかる。

3.2.3 触媒 酢酸カドミウムは2,4,6-トリフェノキシ-s-トリアジンとビスフェノールAのポリ縮合反応において、強い触媒効果を示した⁹⁾が、本縮合反応においては図3に示したように、鎖状ポリマーの生成に関しては200°C以下ではほとんど効果が認められない。しかし、210°C以上では図5に示したように、原料モル比に無関係にジメチルホルムアミド不溶、不融性の網状ポリマーの生成をもつばら促進する効果があり、結局鎖状ポリマーの製造においてはこの触媒の使用は不適当と考えられる。

3.3 I とビスフェノールAから網状ポリマーの生成条件

3.3.1 加熱温度 2.5 記載の鎖状ポリマーを再び減圧加熱する際の網状ポリマーの生成過程を、ジメチルホルムアミドを用いた硬化率から観察した

結果を原料モル比=1の場合について図4に示した。この結果、網状ポリマーの生成は約240°C以上でとくに促進されることがわかった。つぎに、硬化率の経時変化から(1)式によって網状ポリマーの見かけの生成速度定数を求め、これと加熱温度の関係からの活性化熱は40.3 kcal/mol となり、鎖状ポリマーの生成に関するそれよりかなり大きい値となった。このことは網状化反応が鎖状ポリマーの生成反応と異なる反応であることを暗示する。

図4 2-アミノ-4,6-ジフェノキシ-s-トリアジンとビスフェノールAからの鎖状ポリマーの網状化過程

●: 240°C, k=0.464×10⁻³, ○: 250°C, k=0.935×10⁻³, ●: 260°C, k=2.11×10⁻³, E=40.3 kcal/mol

3.2.2 原料モル比 表1に記した原料モル比を異にして作られた鎖状ポリマーを再び加熱し、3.3.1と同様にして網状ポリマーの生成過程を観察し、その見かけの生成速度定数を表2に示した。

この結果から網状ポリマーの生成はIをやや過剰に使用して作

表2 鎖状ポリマーから網状ポリマーの生成速度

鎖状ポリマー の原料モル比 I : ビスフェ ノールA	加熱条件 (10 mmHg) (°C)	最高硬化率 (%)	窒素含量 (%)	生成速度定数 ×10 ³
1.2:1	260	98.7	18.9	3.21
1:1.2	260	90	18.0	1.83
1:1	260	99.2	17.4	2.11

8) W. M. Padgett et al., J. Am. Chem. Soc., 80, 803 (1958).

った鎖状ポリマーを加熱する場合にとくに速やかに起こることがわかる。

3.3.3 触媒 異なるモル比のIとビスフェノールAの混合物を酢酸カドミウム触媒の存在で加熱した場合の網状ポリマーの生成過程を、ジメチルホルムアミドを用いた硬化率から観察した結果を図5に示した。

図5 2-アミノ-4,6-ジフェノキシ-S-トリアジンとビスフェノールAからの鎖状ポリマーの網状化過程(触媒使用)

I : ビスフェノールA = 1.2 : 1 (mol)
 ○ : 210°C, $k = 1.65 \times 10^{-4}$, ● : 220°C, $k = 4.15 \times 10^{-4}$, ● : 230°C, $k = 11.9 \times 10^{-4}$ $E = 47.8$ kcal/mol
 ○ : 1 : 1 (mol) 230°C, $k = 11.0 \times 10^{-4}$
 ○ : 1 : 1.2 (mol) 230°C, $k = 10.4 \times 10^{-4}$

図から触媒は約210°C以上で原料モル比に無関係にもっぱら不融、不溶性の網状ポリマーの生成を促進し、無触媒の時に比較してはるかに低温で網状ポリマーを与えることがわかる。さらにその生成速度定数は図に付記したように、Iが過剰な時に最も大となり、また網状ポリマーの生成反応の活性化熱も47.8 kcal/molと大きい値となる。

3.4 ポリマーの生成反応と構造

鎖状ポリマーの性質は表1に記したが、その窒素含量および赤外吸収スペクトル(図6)に、第一アミンの ν_{N-H} およびその水

図6 2-アミノ-4,6-ジフェノキシ-S-トリアジンとビスフェノールAからの鎖状および網状ポリマーの赤外吸収スペクトル

A : 2-アミノ-4,6-ジフェノキシ-S-トリアジンとビスフェノールAからの鎖状ポリマー, B : 同上からの網状ポリマー

素結合に関連する3540, 3400, 3200 cm^{-1} と1660 cm^{-1} の δ_{N-H} 吸収帯, 1500 cm^{-1} のトリアジン環の特性吸収帯および原料のビスフェノールAに関連するメチル基の ν_{C-H} と, パラ置換体の特性吸収帯が, それぞれ2960, 840~810 cm^{-1} に認められることから, IとビスフェノールAの脱フェノールポリ縮合によって生成したアミノ基を有する下記構造を推定することができる。

たとえば $n=8$ として, 分子量=2672, 窒素計算値=16.78%

しかし, この鎖状ポリマーをそのまま約240°C以上またはIとビスフェノールAを酢酸カドミウムの存在で約210°C以上に減圧加熱すると, 末端基とアミノ基から脱フェノールまたは脱ビスフェノールA反応⁴⁾が起こり網状化する。

このことは, 網状ポリマーの赤外吸収スペクトル(図6)に, 上記アミノ基およびフェノキシ基の特性吸収帯の強度が減少することからも首肯でき, さらに3.1に記したようにIを単独で減圧加熱して網状ポリマーを作る時にも同様のポリ縮合が起こり, またこの反応の活性化熱がIとビスフェノールAから網状ポリマーの生成反応のそれにやや近いことから確実といえる。

3.5 ポリマーの性質

IとビスフェノールAをポリ縮合すれば, 上記したように鎖状または網状ポリマーを得ることができる。しかし鎖状ポリマーの分子量は本実験範囲では表1に記したように一般に小で, 最高 $\eta_{sp}/c=0.209$, 軟化点約240°Cとなる。この場合, 加熱温度および時間の増加は分子量の増加より鎖状ポリマーの網状化を促進する結果となり, 結局本ポリ縮合反応の目的としては網状ポリマーを最終製品とせざるを得ない。したがって, IまたはIとビスフェノールAから得られる網状ポリマー, あるいはIとビスフェノールAからの鎖状ポリマーのアミノ基の活性を応用して, これと反応する種々の試剤で架橋して作った網状ポリマーの性質を表3に要約した。

表3 網状ポリマーの製造条件と性質

架橋剤	添加量 (PHR)	加熱条件	硬化率 (%)	耐熱度(°C)		耐アルカリ度 (%)
				T_0	T_{10}	
パラホルム	20	200°C, 60 min	99.3	335	390	97.2
ヘキサミン	10	200°C, 60 min	95.7	310	380	95.6
トリレンジソシアナート	26	160 から 230°C に 50 min で昇温後 260°C で 5mmHg に 15 分	99.3	270	350	97.2
ジメチルテレフタレート	15		95.2	320	380	94.8
キシレン樹脂*	30		94.0	220	380	82.8
I のみ		270°C, 60 min, 5 mmHg	78.0	340	390	98.6
I : ビスフェノールA : Cd(AcO) ₂ = 1.2 : 1 : 0.0125**		230°C, 120 min, 5 mmHg	95.1	350	410	96.5
I : ビスフェノールA = 1.2 : 1** の鎖状ポリマー		220 から 300°C に 30 min で昇温, 5 mmHg	98.7	405	433	98.9
I : ビスフェノールA = 1 : 1** の鎖状ポリマー			95.2	320	390	95.0

T_0 : 減量開始温度, T_{10} : 10% 減量時の温度, 耐アルカリ度 : 10% NaOH に 7 日浸漬後の不溶部分

* カートルエンズルホン酸 1% 添加

** モル比

表からいずれの網状ポリマーも不融, 不溶性で, すぐれた耐アルカリ性を示すが, 架橋剤を使用せずにIとビスフェノールAから作ったものが最もよい耐熱性を有することがわかる。