図 12 重合時間と $[\eta]$ の関係

4 結 論

以上の重合実験の結果、不均一重合で得られたポリマー中の封じこめラジカルを用い、溶媒と第2のモノマーの存在下でブロック共重合物を得ることができることを明らかにし、この方法によって、PAN-PSt, PVC-PSt, PAN-PMMA などのブロック共重合物を合成した。さらに、重合速度がモノマー濃度の2乗、ポリマー濃度の1乗に比例することを明らかにし、重合機構を考察した。

(本報告は、昭和39年4月、日本化学会第15年会講演)

本研究に際し、種々御援助をいただきました三菱モンサント化成株式会社、ならびに、濁度測定に御援助下さいました大阪工業大学後藤邦夫助教授に対し厚く感謝致します。

ジスルフィド結合を有するポリアミドの合成

(昭和40年3月6日受理)

磯波 宏明・井口 正俊*

ジチオジ酢酸および3,3'-ジチオジプロピオン酸の酸クロリドと、各種のジアミンとから、界面重縮合法によって主鎖にジスルフィド結合を有する一群のポリアミドを合成し、基本的な性質について検討した。合成のさい問題となるのは酸クロリドがアルカリに対して敏感であるために、ジアミンとの反応のさいに分解をとまなうことであった。しかし、ジアミンとしてヘキサメチレンジアミンを用いた場合には、かなり高分子量で、結晶性、曳糸性とも良好なポリマーが得られた。ポリマーの繊維周期は対応するアルキレンジカルボン酸を一方の単位とするポリアミドよりも幾分長いようである。またポリマー主鎖中のジスルフィド結合はメルカプタン交換反応によって切断されることがわかった。

1 緒 言

高分子化合物中のジスルフィド結合としては、ケラチンなどタンパク質中のシスチン結合による橋かけが古くから知られているが、この結合を主鎖に含む線状高分子としては、チオコール型のもの以外にはあまり例をみない。われわれはジチオジ酢酸および3,3'-ジチオジプロピオン酸の酸クロリドと種々のジアミンとから界面重縮合法¹⁾によって、主鎖にジスルフィド結合を含む一群のポリアミドを得たので報告する。

このポリマーに含まれるジスルフィド結合は酸化剤、還元剤などにより容易に切断される。本報ではこのポリマーと二、三のメルカプタンとの反応について検討した結果についても報告する。

2 実 験

2.1 原料化合物の合成および調製

2.1.1 ジチオジカルボン酸の合成

i) ジチオジ酢酸: Stoner らの方法²⁾によって、またはメルカ

* Hiroaki TONAMI, Masatoshi IGUCHI 東京工業大学: 東京都目黒区大岡山。

1) E. L. Wittbecker, P. W. Morgan, *J. Polymer Sci.* 40, 289 (1959).

プト酢酸の過酸化水素による酸化によって得た。いずれの場合も粗製物をベンゼン-酢酸エチル混合液(容量比9:1)によって再結晶した。

mp 103°C, 文献値³⁾ 107°C

ii) 3,3'-ジチオジプロピオン酸: 3-メルカプトプロピオン酸を過酸化水素で酸化して得た粗製物を水で再結晶した。

mp 146~149°C, 文献値³⁾ 157.5°C

2.1.2 酸クロリドの合成および確認 2.1.1 で得たジチオジカルボン酸に常法によって塩化チオニルを反応させて得た粗製物(油状)を、減圧蒸留をくり返して精製した。

ジチオジアセチルクロリド bp 120°C/3 mmHg

収率 50~58% (第1回蒸留)

3,3'-ジチオジプロピオンクロリド bp 135°C/3 mmHg

収率 30~50% (第1回蒸留)

酸クロリドの組成はつぎの方法でブチルアミドを合成し、その元素分析によって確認した。すなわち酸クロリドはいずれも0.01 mol/50 ml のベンゼン溶液とし、0.04 mol/100 ml のブチルアミン水溶液とともに家庭用ミキサー中、常温で激しくかきまぜた。直ちに析出した反応生成物を別後、いずれの場合もアセトンから再結晶した。元素分析の結果はつぎのとおり計算値とよく一致

2) G. G. Stoner, G. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* 63, 987 (1941).

3) A. Schöberl, *Ann.* 507, 125 (1933).

した。

ビス *N*-*n* ブチルジチオジアセトアミド 収率 —%
 $C_{13}H_{24}O_2N_2S_2$ N分析値 9.66%, N計算値 9.58%
 ビス *N*-*n* ブチル-3,3'-ジチオジプロピオアミド 収率 75%
 $C_{14}H_{26}O_2N_2S_2$ N分析値 8.54%, N計算値 8.74%

2・1・3 アミン ポリマーの合成に用いたジアミンはヘキサメチレンジアミン、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、およびピペラジンである。ピペラジン以外のジアミンおよび酸クロリド確認のための *n*-ブチルアミドの合成に用いた *n*-ブチルアミンはすべて市販1級品を1回蒸留して用いた。ピペラジンは市販1級の二水和物をそのまま用いた。

2・2 ポリマーの合成

2・2・1 ポリヘキサメチレンジチオジアセトアミド

i) 静置法による合成: 200 ml のビーカーに常温でジチオジアセチルクロリドの 2 g/50 ml テトラクロルエチレン溶液を入れ、ついでその上にヘキサメチレンジアミンの 2 g/50 ml 水溶液を2層をなすように静かに加え、界面に析出するポリマー膜をピンセットで引上げた。得られたポリマーはエタノールおよび水でくり返し洗浄したのち、10 時間以上 60°C で真空乾燥した。ポリマーは淡褐色に着色しており、対数粘度 0.46 (30°C, 0.5% メタクレゾール溶液) であった。

ii) かきまぜ法による合成: ジチオジアセチルクロリド 0.01 mol (2.91 g) を 50 ml のベンゼンまたはテトラクロルエチレンに溶かした溶液 (A 液とする) と、ヘキサメチレンジアミン 0.02 mol (2.32 g, 半分は反応のさい副生する塩化水素の受容体) を 100 ml の水に溶かした溶液 (B 液とする) とを、家庭用ミキサー中で混合し、析出したポリマーを前項同様に別別、洗浄乾燥した。反応温度については両液を反応に先立って約 10°C に冷却して用いたが、反応中は特に制御しなかった。5~6 分のかきまぜののち温度は 24~32°C となった。ポリマーの元素分析の結果は計算値とよく一致した。

$(C_{10}H_{18}O_2N_2S_2)_n$ N分析値 10.43%, N計算値 10.67%
 S分析値 23.44%, S計算値 24.44%

2・2・2 ポリヘキサメチレン3,3'-ジチオジプロピオアミド 2・2・1 ii) に準じ家庭用ミキサー中でのかきまぜにより合成した。すなわち A 液として 3,3'-ジチオジプロピオニルクロリド 0.01 mol (2.47 g) を 50 ml のベンゼンに溶かした溶液、B 液としてヘキサメチレンジアミン 0.02 mol (2.32 g) を 100 ml の水に溶かした溶液を用いた。元素分析の結果は計算値とよく一致した。

$(C_{12}H_{22}O_2N_2S_2)_n$ N分析値 9.40%, N計算値 9.65%
 S分析値 21.92%, S計算値 22.08%

2・2・3 ジチオジアセチルクロリドと他の二、三のジアミンからのポリマー エチレンジアミン、トリメチレンジアミンまたはピペラジンとジチオジアセチルクロリドから 2・2・1 ii) の方法に準じて合成した。A 液としてはジチオジアセチルクロリド 0.01 mol を 50 ml のベンゼンに溶かした溶液、B 液としては各ジアミン 0.02 mol を 100 ml の水に溶かした溶液を用いた。A, B 両液の加え方は表 1 の実験番号 4 に準じ同時とした。元素分析の結果は表 3 の中に記した。

2・2・4 コポリヘキサメチレン (ジチオジアセト・セバコ) アミド ジチオジアセチルクロリドと、常法によって合成したセバジン酸クロリドを種々の割合で合計 0.01 mol となるようにとて、

50 ml のベンゼンに溶かした溶液を A 液とし、ヘキサメチレンジアミン 0.02 mol を 100 ml の水に溶かした溶液を B 液とし、2・2・1 ii) の方法に準じて合成した。元素分析の結果は表 4 の中に記した。

3 結果および考察

3・1 ポリマーの合成条件および性質

ジチオジアセチルクロリドおよび 3,3'-ジチオジプロピオニルクロリドはアルカリに対して極めて敏感で分解し易い。たとえば、組成確認のために *n*-ブチルアミドを合成する場合、エーテル中のごとき均一系でアミンと反応させようとする (アミンは水溶液として滴下) 直ちに褐色に着色し、一部は黒色のタール状となる。この分解は水酸化ナトリウムのような無機塩基はもちろん、トリエチルアミン、ピリジンのような3級アミンによっても起こる。したがって、ポリマーを界面反応で合成しようとする場合、溶媒、分散剤などの効果とともに A 液 (酸クロリド)、B 液 (ジアミン) の加え方も得られるポリマーの性質に影響すると考えた。このことは、ポリヘキサメチレンジチオジアセトアミドを静置法で合成するさい、かなり着色した生成物が得られたことから考えられることである。かきまぜ法では、この分解を避ける方法をも検討したが、その結果は表 1 に示す。実験番号 3, 4 から酸ク

表 1 ポリヘキサメチレンジチオジアセトアミドの合成条件と性質

番号	溶液の加え方	分散剤の添加 ^{a)}	収率 (%)	性状	$[\eta]$ (30°C メタクレゾール)	曳糸性 ^{b)}	mp (°C)
3	A 液 [*] , B 液を同時に加え、5 分間かきまぜ	—	81	淡褐色フレーク	0.56	+	167~169
4	A 液, B 液を同時に加え、5 分間かきまぜ	—	86	淡褐色フレーク	0.55	+	168~171
5	A 液に B 液を 5 分間に徐々に滴下	—	80	淡褐色フレーク	一部不溶	—	167~170
6	A 液, B 液を同時に加え、5 分間かきまぜ	○	64	白色粉末	0.65	+	167~170
7	A 液に B 液を 5 分間に徐々に滴下	○	62	淡灰色粉末	0.48	+	157~160?
8	B 液に A 液を 5 分間に徐々に滴下	○	74	白色粉末	0.58	+	167~171 180**

A 液: ジチオジアセチルクロリド 0.01 mol (2.19 g) を 50 ml のベンゼンに溶かした。

B 液: ヘキサメチレンジアミン 0.02 mol (2.32 g) を 100 ml の水に溶かした。

* 酸クロリドの溶媒はテトラクロルエチレン

a) 非イオン活性剤 (サンレックス) 1 g をジアミン水溶液に加えて用いた。

b) ポリマーをスパチュラ上、空気中で加熱融解し、ガラス棒の先に粘着させて曳糸した結果

** 示差熱分析のピークから求めた。

ロリドの溶媒はテトラクロルエチレンでも、ベンゼンでも差がないことがわかった。5 の実験は析出したポリマーがアルカリに触れて分解することを避けるために試みたが、メタクレゾールに一部不溶の、曳糸性に乏しいポリマーとなった。これは恐らく反応中に過剰の酸クロリドが生成したポリマーのアミド窒素を攻撃したことによって、3 次元的構造が生じたことによるものと思われる。6, 7, 8 の実験では分散剤の影響を調べた。非イオン活性剤 (サンレックス, 日華化学社) の添加により着色の少ない粉末状のポリマーが得られ、固有粘度 $[\eta]$ も幾分大きくなる。しかし、別別が非常に困難であり、収率も落ちるので、以下の実験では主として 4 の方法を踏襲した。

ポリヘキサメチレン 3,3'-ジチオジプロピオアミドについての結果は表 2 に示す。このポリマーはどの場合もほぼ白色であり、

表2 ポリヘキサメチレン 3,3'-ジチオジプロピオアミドの合成条件と性質

番号	溶液の加え方	分散剤の添加 ^{a)}	収率 (%)	性 状	$[\eta]$ (30°C メタクレゾール)	曳糸性 ^{b)}	mp (°C)
1	A液、B液を同時に加え、5分間かきまぜ	—	80	白 色 フレーク	—	卄	181~185 190*
2	A液にB液を5分間に徐々に滴下	—	82	白 色 フレーク	不 溶	—	182~187
3	A液にB液を5分間に徐々に滴下	○	65	白色粉末	一部不溶 1.0 (可溶部)	+	—

A液: 3,3'-ジチオジプロピオニクロリド 0.01 mol (2.47 g) を 50 ml のベンゼンに溶かした。
B液: ヘキサメチレンジアミン 0.02 mol (2.32 g) を 100 ml の水に溶かした。
a), b) については表1の注に同じ。
* 示差分析のピークから求めた。

分子量も上っていることから、分解が起こり難かったことが考えられる。これは酸クロリド自体が $(-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{COCl})_2$ の構造で、S と COCl の間に2個の $-\text{CH}_2-$ 基を有し、1個の $-\text{CH}_2-$ しかないジチオジアセチルクロリド $(-\text{SCH}_2\text{COCl})_2$ に比して、その間の距離がより隔てられていること、したがって $-\text{COCl}$ の S-S 結合に対する影響が小さいことが理由と考えられる。またポリマーを 10% 水酸化ナトリウム水溶液中で加熱すると、ポリヘキサメチレンジチオジアセトアミド (以下ポリジチオジアセトアミドと略す) は速やかに分解、溶解して褐色を呈するが、ポリヘキサメチレン 3,3'-ジチオジプロピオアミド (以下ポリ・ジチオジプロピオアミドと略す) の方はかなり安定であることが定性的に示された。

エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、またはピペラジンとジチオジアセチルクロリドからのポリマーについては表3に示した。元素分析値は計算値とかなりよく一致しているが、収率、曳糸性ともに劣っており、分子量もそれほど上っていない。

ポリマーの融点はヒートプレート型融点測定装置 (島津製作所製) によって、また二、三の試料については示差熱分析曲線のピークからも求めた。結果は表1~3の中に示した。ジスルフィド結合を含むジカルボン酸を一方の単位とする一群のポリアミドでは、対応するアルキレンジカルボン酸を用いたポリアミド (ナイロン) よりもかなり低融点である。たとえばポリ・ジチオジアセトアミドでは、約 170°C という値が得られたが、6-6 ナイロンでは 265°C⁴⁾ とされている。

表3 ジチオジアセチルクロリドと二、三の他のジアミンからのポリマー

ジ ア ミ ン	収 率 (%)	性 状	$[\eta]$ (0.5% 30°C メタクレゾール)	曳糸性	mp (°C)	原 子 組 成	元素分析値 (%)
エチレンジアミン	40	淡 褐 色 フレーク	0.26	—	206~210	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2$	{ N 12.19 S 29.89 } 13.58 31.09
トリメチレンジアミン	51	淡 褐 色 フレーク	0.43	—	157~167	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}_2$	{ N — S 28.21 } 12.72 29.11
ピペラジン	57	淡 褐 色 塊	0.54	—	分 解 (227)	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2$	{ N 11.84 S 26.35 } 12.06 27.60

表4 コポリヘキサメチレン(ジチオジアセト・セバコ)アミド

共重合比(mol%)		収 率 (%)	性 状	$[\eta]$ (30°C, メタクレゾール)	曳 糸 性	mp (°C)	N 分析値	
ジチオジ 酸	セバシン 酸						分析値	計算値
0	100	79	白 色 フレーク	1.76	卄	218~221	—	9.92
20	80	73	↓ (次第に 変化) ↓	1.07	↓ (次第に 変化) ↓	209~220	10.41	10.08
40	60	72		1.16		196~221	10.99	10.22
60	40	71		0.83		186~193	11.54	10.38
80	20	67		0.64		166~177	11.09	10.53
100*	0	86	淡 褐 色 フレーク	0.55	卄	168~171	10.43	10.67

* ジチオジ酸成分 100% のものは表1の4を再掲

コポリヘキサメチレン(ジチオジアセト・セバコ)アミドについては、共縮合比とともにそれらの性質を表4に示した。大体は二つのホモポリマーの中間的なものであるが、融点はかなり幅広くなっている。

3.2 ポリマーの赤外吸収スペクトル

ポリ・ジチオジアセトアミドのギ酸溶液から成膜したフィルム (約 0.05 mm 厚) について得た赤外吸収スペクトル (島津製作所製簡易型赤外分光光度計により記録) を図1に示す。記録された全波数域 620~4000 cm^{-1} にわたり、一般のナイロン⁵⁾ にみられる以外の位置には吸収がみられない。イオウは S-C 結合に関する限り、より低波数域にあらわれるものと思われる。

図1 ポリヘキサメチレンジチオジアセトアミドの赤外吸収スペクトル (吸収帯の帰属は文献5) にしたがう)

3.3 ポリマーのX線回折

ポリジチオジアセトアミド、ポリジチオジプロピオアミド、ポリエチレンジチオジアセトアミド、ポリトリメチレンジチオジアセトアミドの4種類のポリマーについて結晶性を調べるために、粉末 (またはフレーク) 試料について透過法によってX線回折強度曲線を得た (図2)。試料はおおの厚さ約 0.5 mm の板状に固めたもので、あらかじめ 120°C の空气中で2時間アニーリングした。装置は理学電機社製のものを使用した。図2から明らかに、各ポリマーはかなり高い結晶性を有している。また 6-6 または 6-10 ナイロンの (110) 面に相当する 20° (2θ) 付近の強い反射の他に、5~8° 付近に異様な強度の反射が存在する。

つぎにポリジチオジアセトアミドおよびポリジチオジプロピオアミドについては、溶融紡糸試料 (表1の注をみよ) について約 2.5 倍の延伸が可能であったので、これらについて繊維写真の撮影を行った。干渉点は明瞭には得られなかったが、両試料について似通っており、図3に概略を示すように、無配向試料にみられた 20° 付近の反射は赤道上に、低角度の反射は子午線付近に集中することが

4) W. P. Slichter, *J. Polymer Sci.* 35, 77 (1958).

5) C. G. Cannon, *Spectrochim. Acta.* 16, 302 (1960).

図2 ジチオカルボン酸と各種ジアミンからのポリアミドのX線回折強度曲線（粉末試料）

(a): ポリヘキサメチレンジチオジアセトアミド, (b): ポリトリメチレンジチオジアセトアミド, (c): ポリエチレンジチオジアセトアミド, (d): ポリヘキサメチレン 3,3'-ジチオジプロピオアミド

図3 ポリヘキサメチレンジチオジアセトアミドのX線回折図形（ラウエ法，試料-フィルム間距離 5 cm）

わかった。後者については、おそらく主鎖中の原子番号の大きいイオウ原子が作る面の反射であることが、ポリエステルとの対比⁶⁾から推定される。より精密な測定の結果、これらの 2θ はポリジチオジアセトアミドについて 20.8° および 5.75° 、ポリジチオジプロピオアミドについて 20.8° および 5.15° であった。6-6 あるいは 6-10 ナイロンの解析⁷⁾の場合との対比から、これらは (110) 面および (001) 面に相当するものと推定できる。

さて、繊維周期についてであるが、写真では層線が不明瞭であったので、さらに単位胞を形成する三つの角が 6-6 ナイロンあるいは 6-10 ナイロンと同じであるとの仮定をおいて計算したところ、ポリジチオジアセトアミド $\text{[-CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot(\text{CH}_2)_6\cdot\text{NH-}]$ では $19.1\text{ \AA}$ 、ポリジチオジプロピオアミド $\text{[-CO}\cdot(\text{CH}_2)_2\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot(\text{CH}_2)_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot(\text{CH}_2)_6\cdot\text{NH-}]$ では $21.3\text{ \AA}$ という値が得られた。これら是对應する 6-6 および 6-10 ナイロンの繊維周期 $17.2\text{ \AA}$ および $19.8\text{ \AA}$ よりもかなり大きい、この差は上の仮定が正しければ、かさ高で原子価角の異なるイオウ原子の

図4 コポリヘキサメチレン(ジチオジアセト・セバコ)アミドのX線回折強度曲線（粉末試料）

図中右端の数字は共重合比（ジチオジアセト：セバコ）

影響であろう。

コポリマーの回折強度曲線は図4に示すごとくである。結晶性はポリジチオジアセトアミド成分が多くなるほど劣っているようである。中間的共重合比のものでは 6-10 ナイロンの 11° 付近、ポリジチオジアセトアミドの 5.75° の反射が極端に弱くなっていることが認められる。しかし 20° 付近の反射強度があまり変化していないことから、分子鎖間の規則性はかなり保たれているものと考えられる。

3・4 ジスルフィド-メルカプタン交換反応によるポリマー鎖の切断

高分子物質中のジスルフィド結合と低分子メルカプタンとの交換反応については、ケラチン中のシスチン結合について古くから調べられ、羊毛や頭髮のセット方法として利用されているほか、広くタンパク質化学の面で興味を持たれている。主鎖にジスル

図5 メルカプタン添加によるポリジチオジアセトアミド溶液の粘度低下と時間との関係

●: メルカプト酢酸, ×: 2-メルカプトエタノール

6) 例えば、久保，“応用X線（東工大テキスト）” p. 20.

7) C. W. Bunn, E. V. Garner, *Proc. Roy. Soc. A* 189, 39 (1947).

イド結合を有する場合、交換反応が起これば、平均分子量は低下しポリジチオジアセトアミドの場合次のようになる。

このことを溶液粘度の低下から検討した。ポリジチオジアセトアミドの 0.5% メタクレゾール溶液 10 ml をオストワルド型粘度計に入れて 30°C とし、別に 30°C にしたメルカプト酢酸または 2-メルカプトエタノール 1 ml を加えて速やかにかきまぜ(濃度は 0.45% となる)、直後から落下時間を経時的に調べた。いずれのメルカプタンについてもポリマー中のジスルフィドとのモル

比は 75:1 である。そしてメタクレゾールとメルカプタン 10:1 の混合液についての落下時間との比から対数粘度を計算した。

対数粘度は図 5 に示したごとく時間的に単調減少をたどっており、反応は予想したとおりに起こるものと考えられる。いずれのメルカプタンについても、120 時間後にはほぼ平衡値に達しているが、速度的には 2-メルカプトエタノールの方が速いようである。

本研究は高分子学会第 13 回年次大会 (1964 年 6 月・京都) において講演した。

ナフタリン核を主鎖にもつポリイミドの合成と熱分解

(昭和 40 年 1 月 8 日 受理)

西 崎 俊 一 郎*

主鎖に 6 員イミド環をもつポリイミドをナフタリン 1,4,5,8-テトラカルボン酸ジ無水物と、各種第一ジアミンの縮合をジメチルアセトアミド中で行なって得た。第一ジアミンとしては、 , , , , , , をもつものをえらんだ。これらポリイミドの IR 特性吸収帯として、2つの $\nu_{\text{C=O}}$ 1712~1718 cm^{-1} (芳香族), 1705 と 1644 cm^{-1} (脂肪族) を見出し、イミドの生成はアミド酸の分子内縮合によることを明らかにした。熱分解は空气中熱天秤法で測定し、N-脂肪族置換ポリイミドは 300°C 以上で急速に分解するのに対し、芳香族置換のものはおもに 400°C 以上で分解し始めた。ジフェニルエーテルを含むもののがもっとも熱安定性がよかった。熱分解物の IR スペクトルより、脂肪族置換のものでは >NC 結合の断裂がみとめられた。

1 緒 言

主鎖反復単位中にピロメリットイミド環をもつポリマーは、ピロメリット酸ジ無水物と第一ジアミンの縮合によって得られ^{1,2,3)}、これらの熱安定性にはジアミン残基成分が大きな影響をおよぼし、イミド環は熱分解し難いことが報告されている^{4,5)}。

1,8-ナフタル酸無水物は第一アミンと反応して、容易に N-置換ナフタルイミドをつくるのが知られている。このナフタルイミド環はフタルイミド環と比較の点で興味があり、ナフタリン 1,4,5,8-テトラカルボン酸ジ無水物と第一ジアミンとの反応によりポリイミドを合成することを試みた。第一芳香族ジアミンとして、*p*-および *m*-フェニレンジアミン、ベンジジン、*o*-トリジン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルメタンを、また脂肪族ジアミンとしてヘキサメチレンジアミンをえらんだ。

この報告では、これら六員環ジカルボン酸イミド基を主鎖にもつポリイミドの生成について述べ、また、これらの熱安定性を、空气中における熱天秤法および加熱残留ポリマーの IR スペクトルによって検討して得た一、二の知見について述べる。

2 実 験

2.1 原料モノマー

4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、ベンジジン、*o*-トリジン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンは、いずれも前報²⁾と同じく精製したものを用いた。

ナフタリン 1,4,5,8-テトラカルボン酸ジ無水物 (NTDA と称

* Shun-ichiro NISHIZAKI 三菱電機株式会社中央研究所：
尼崎市南清水中野。

- 1) W. M. Edwards, I. M. Robinson, U. S. P. 2,710,853 (1959). ; W. M. Edwards, 日特公告, 昭 36-10,999, 昭 37-97.
- 2) 西崎, 不可三, 工化 66, 382 (1963).
- 3) L. W. Frost, G. M. Bower, J. Polymer Sci. A 1, 3135 (1963).
- 4) 西崎, 不可三, 工化 67, 474 (1964).
- 5) 西崎, 工化 68, 574 (1965).