p-オキシ安息香酸よりエーテルアミド型ポリマーの合成

(昭和40年8月30日受理)

村上 謙吉^{*1}・草野 孝衛^{*1}・兼重 健二^{*2}

p-オキシ安息香酸から Williamson のエーテル合成法により, エチレン-1,2-ジフェノキシ-*p*-ジカルボン酸を合成した。これをチオニルクロリドでエチレン-1,2-ジフェノキシ-*p*-ジアシルクロリドにして界面重縮合法によりジアミンと作用させて, エーテルアミド型ポリマーを合成した。二塩基性酸は mp 約 295~300°C であり, 昇華性を有する。得られたポリマーは, $m=5$ のとき $[\eta]=0.94$ で最高を示した。融点は $m=2$ のとき 350°C で m の増加に従って減少することがわかった。

1 緒 言

紙パルプ工業における副生物であるリグニンの利用に関しては従来から学界, 業界の大きな研究課題となっている。近年このリグニンを処理してバニリンを得, 合成繊維の原料とする研究が数社でなされたが, 得られる合成物は繊維としてかなり良好な性質を有するにもかかわらず, リグニンからバニリンの生成が高価なものとなるため, 合成繊維への工業化には至っていない。

著者らは, バニリンから得られる繊維が良好な性質を有することに着目して, 同様な合成物を他の原料から得ることを考え, その原料としてほとんど同型の構造を有する *p*-オキシ安息香酸を選んだ。これはそのアルキルエステルとして, 防腐, 防パイ効果と, その無毒性のため広く食品工業界において使用されているが, 最近, ポリエステル, ポリエーテル系などの合成繊維の登場に伴い, その芳香族系含有ポリマーの原料として注目されているものである。*p*-オキシ安息香酸は石油化学工業の副生物として得られ, またその大量生産も企図されているようで, バニリンなどに比してきわめて低廉に得られる可能性があり, それゆえ本合成物の品質いかによっては, 工業化に容易に結びつく研究であると考えらる。

2 実 験

3・1 二塩基性酸; エチレン 1,2-ジフェノキシ-*p*-ジカルボン酸

2分子の *p*-オキシ安息香酸からそのフェノール性水酸基をエチレンジブロミドと作用させる¹⁾。すなわちウィリアムソンのエーテル合成法によりエーテル結合を有する二塩基性酸を合成する。

水 250 ml に 16 g (0.4 mol) のカセイソーダを溶かし, *p*-オキシ安息香酸 27.62 g (0.2 mol) を加えたとただちにナトリウム塩となって溶解する。これを四つ口フラスコ中でエチレンジブロミド 18.79 g (0.1 mol) とともに 82~85°C で一定時間環流かきまぜながら反応させる。次にカセイソーダ 5 g をさらに添加して同様に2時間反応させ, 常温まで放冷後, 洗浄した亜硝酸ガスを吹込み, 液が酸性を呈するに至ってからグラスフィルター (G-3)

で口過, 再び四つ口フラスコ中で水および有機溶剤でかきまぜ洗浄して未反応物などを除去する。そしてその後 105°C で3時間乾燥して目的物を得た。

3・2 二塩基性酸クロリド; エチレン 1,2-ジフェノキシ-*p*-ジアシルクロリド

チオニルクロリド 50 ml に対して二塩基性酸 1 g, およびピリジン 1 vol% / SOCl_2 を添加して 76°C で2時間環流する。チオニルクロリドをほとんど留去して, 最後に減圧にすると瞬間的に二塩基性酸クロリドの針状結晶が析出するので, これを四塩化炭素で再結晶して精製する。

3・3 界面重縮合

アミンやアルコールのアシル化に用いられる Schotten-Bauman 反応, アミン類の分離に用いられる Hinsberg 法, この二つの古典的反応はアルコールやアミンの活性水素と酸ハロゲン化物を酸受容体の存在下に, 水溶液中で反応させるものであるが, この簡単で速い反応はきわめて応用範囲の広いポリマー合成法になっている。水と混じらない有機溶媒層のジカルボン酸塩化物と水層のジアミンにおけるように, その界面において反応がなされるとき, 界面重縮合と呼ばれる。

この実験においては, 先に得た二塩基性酸クロリド; エチレン 1,2-ジフェノキシ-*p*-ジアシルクロリドを有機溶媒に溶かし, ジアミンおよび酸受容剤としてのアルカリを水に溶かして, 2層を接触させてかきまぜるいわゆる界面重縮合を行なう。

4 結果および考察

4・1 二塩基性酸

二個のベンゼン核の間にエーテル結合で結合しているメチレン基が 3~10 のパラ置換ジカルボン酸については, モノマーとして使用された報告²⁾があるが, 2個のメチレン基については明確な

*1 Kenkichi MURAKAMI, Takae KUSANO 東北大学非水溶液化学研究所: 仙台市片平丁。

*2 Kenji KANESHIIGE 山陽パルプ株式会社: 東京都千代田区丸の内。

1) Luis H. Bock, James K. Anderson, *J. Polymer Sci.*, 17, 553 (1955).

2) Brit. P. 691,278.

文献記載はなく、そのエステル置換体として 4 年前に依田³⁾による記載がある。次に諸条件による二塩基性酸の生成状況を

表 1 反応濃度とエチレン 1,2-ジフェノキシ-*p*-ジカルボン酸収率

NaOH Br(CH ₂) ₂ Br	1 (mol)		2 (%)	
	1 (mol)	53.1	0	0
2 (%)	68.1	0		

示す。*p*-オキ安息香酸から二塩基性酸の合成過程において、エチレンブromid は反応操作中、8 時間までは徐々に溶解しつつ 2 層に分かれて、下層部に沈降しているのが認められ、反応が進行中であると思われる。図 1 から明らかなように、反応時間 15 時間以上ではもはや、急激な反応収量の増加は望めないことがわかる。表 2 により、0°C、25°C の水に対する溶解性はほとんど差がないことがわかる。

ここに得られた二塩基性酸は昇華性を有し、mp 約 295~300°C を示すが、測定時の昇温速度によりいくらか異なった値を示す(表 3)。

図 1 反応時間とエチレン 1,2-ジフェノキシ-*p*-ジカルボン酸収率

表 2 洗浄方法とエチレン 1,2-ジフェノキシ-*p*-ジカルボン酸収率

1 次 洗 浄 (溶媒 200 ml)	2 次 洗 浄 (溶媒 150 ml)	収 率 (%)
熱 湯	沸騰エタノール	51.3
水 (常温)	"	53.1
水 (0°C)	"	53.1
水 (常温)	沸騰アセトン	48.5

表 3 エチレン 1,2-ジフェノキシ-*p*-ジカルボン酸の溶解性

D	二塩基性	ベ	四塩基性	ク	エ	ア	ベン	メ	ビ	ニ	水	水	二	フ	ト
M	エチレン	ゼ	炭	ル	ホル	ノ	ト	ル	ジ	ベン	化	キ	ノ	エ	
F	ン	ン	素	ム	ル	ン	ド	ル	ン	ン	(°C)	(°C)	素	ン	ル
室温	a	d	d	d	d	c	c	d	d	a	d	b	b	b	d
加熱	a	d	c	d	d	c	c	d	d	a	d	b	b	b	d
a: 可溶, b: やや可溶, c: 難溶, d: 不溶															
加熱: 100°C 以下の沸点のものはその沸点, 100°C 以上のものはすべて 100°C 一定である。															

4.2 二塩基性酸クロリド

エチレン 1,2-ジフェノキシ-*p*-ジカルボン酸は単独ではチオニルクロリドに溶解せず、従ってその促進剤としてピリジンの少量を加えた。ピリジンはチオニルクロリドより沸点はるかに高く、従って完全には留去され難いが、これによる重合に際しての悪影響は考えられず、むしろ二塩基性酸クロリドの良い溶解促進の役目をすると思われる。得られた二塩基性酸クロリドの融点は 110°C であった。ピリジンの完全留去のために、その沸点付近まで

熱することは、二塩基性酸クロリドの融点、安定性などを考えると避けるべきである。試みに空气中放置時間の異なった試料の元素分析の結果は表 4 のとおりである。その他、時間差による溶解性の変化、赤外吸収などから、空气中でかなり不安定であることがわかる。表 5 にもみられるように、再結晶溶媒は四塩化炭素が最も適している。

表 4 エチレン 1,2-ジフェノキシ-*p*-ジアシールクロリドの真空開放後の元素分析結果

時間 (min)	20	300
Cl (%)	21.13	20.81

表 5 エチレン 1,2-ジフェノキシ-*p*-ジアシールクロリドの溶解性

D	ベ	二	ク	エ	ア	ベン	四	メ	ビ	二	フ	ニ	キ
M	ン	塩	ロ	タ	セ	ジ	塩	タ	リ	塩	エ	ト	シ
F	ン	化	ロ	ノ	ト	ル	炭	化	ジ	炭	サ	ル	ン
室温	a	a	a	b	d	a	a	d	a	b	d	d	b
加熱	a	a	a	b	b	a	a	a	a	a	d	d	a
a: 可溶, b: やや可溶, c: 難溶, d: 不溶													
加熱: 100°C 以下の沸点のものはその沸点, 100°C 以上のものは全て 100°C 一定である。													

構造の確認については、赤外吸収によれば二塩基性酸のカルボキシル基の吸収が見られず、1785 cm⁻¹ に COCl の鋭い吸収が現われている。表 6 は元素分析の結果であり、これからほとんど目的の化合物が得られているものと思われる。

表 6 エチレン 1,2-ジフェノキシ-*p*-ジアシールクロリドの元素分析結果 (真空開放後 20 分)

%	C	H	Cl
理 論	56.66	3.57	20.91
実 測	56.46	3.62	21.13

4.3 エーテルアミド型ポリマー

ジアミンの炭素数を変えて得られたポリマーの $[\eta]$ (フェノール溶液, 45°C で測定)、融点 (三田村理研微量融点測定器使用) は図 2 に示した。これから明らかなようにジアミンの炭素数が、奇数、偶数によりその融点は左右され、偶数のとき幾分高いことがわかる。 $[\eta]$ においてはジアミン炭素数が 5 のとき最高を示して、ピークを形づくっている。またこれらのポリマーの結晶性は、再配向しない試料、すなわち重合により得られた粉末を、X 線

図 2 ジアミン炭素数を変えた場合の融点と $[\eta]$

$[\eta]$: 45.0°C, フェノール溶液

回折曲線から比較した⁴⁾ところ、ヘキサメチレンジアミンより得られるものが一番良好な結晶性を示し、約 45% が得られた。次にペンタメチレンジアミンから得られるものも良好な結晶性を示し、他は判別できる程の差を示さず、大体 35% 程度が結晶部分であると思われる。これはおそらく分子中に含まれる二つのアミド基がその間に芳香環を含む側と、ジアミン中のメチレン基側の両方の鎖長を考えると、結晶化が水素結合により構成されているとしたら、 $m=6$ すなわちヘキサメチレンジアミンのときに、それぞれ振動している両鎖長が、ほとんど、芳香環側：メチレン基側=2：1 になる確率が一番大であると考えられる。

構造の確認においては、赤外吸収によれば COCl の吸収が完全に消え新たにアミド基の吸収が現われている (図 3)。

図 3 得られたポリマーの赤外吸収 (KBr 法)

4.4 ヘキサメチレンジアミンからのポリマー

特にヘキサメチレンジアミン ($m=6$) から得られたエーテルアミド型ポリマーのデータを以下に示す。

合成条件は指定項目以外は次の条件で行なったものである。

基準条件 濃度：0.02 mol クロリド，各当量

温度：20°C

溶媒：ベンゼン～水系

時間：5 分

粘度測定： m -クレゾール溶液，30°C で測定

融点測定：三田村理研，微量融点測定器で測定

反応温度 20°C における時間による収率の変化は図 4 に示した。これから反応時間 10 分間で反応が終了するものとみられる。融解重合などの場合と異なって、これらの反応では正確に化学量論的な出発物質量は、それほど重要な意味を有しないことがわかる (図 7)。これはおそらく界面の反応速度がきわめて大であるためと考えられる。酸受容体の機能をもち有するところのジアミンを過剰に加える場合、酸クロリドに対して 4 倍量のジアミンが存在す

図 4 重合時間と収率の関係

図 5 温度と収率， $[\eta]$ の関係

図 6 重合濃度と収率， $[\eta]$ の関係

図 7 ジアミン濃度と収率， $[\eta]$ との関係

れば、かなり $[\eta]$ の低下が認められ、2 倍量のジアミンが存在するとき最高の $[\eta]$ が得られた。従ってこの状態のとき界面近傍の活性点が一番有効に働いていると考える。図 6 における低濃度領域すなわち 0.01 mol において得られるものは収率， $[\eta]$ ともに低いことも同様に界面の活性点の最適な分布を考えることより説明されよう。図 5 の 6°C の反応においても、ベンゼンの凝固点が 5°C であることを考えると、上と全く同様な考え方をあてはめることができる。すなわち凝固点付近であるので分子相互間の運動が少なく、従ってモノマーが界面まで移動することが妨げられているものと思われる。

クロロホルムを酸クロリドの溶媒としたとき (表 8) は、クロロホルムが水に比較的良く溶解することから考えて、反応が行なわれる界面において水層に溶出したクロロホルム溶液中の酸クロリドが加水分解されるために、反応が阻害され、従って高分子量重合物が得られないのであろう。

また、酸受容剤は炭酸ナトリウムよりカセイソーダを用いた方が高い $[\eta]$ を与えている。これは電離度の大きいものの方がその

4) S. Krimm, A. V. Tobolsky, *J. Polymer Sci.*, 7, 57 (1951).

表7 二塩基性酸クロリドの洗浄の影響, 酸受容剤として, NaOH, Na₂CO₃ の影響

酸洗浄剤	酸受容剤	重縮合 時間 (min)	ポリマ ー収率 (%)	[η]	融 点	形 状
アセトン	NaOH	10	88	0.520	302~304	純白軟かく軽い感じ
"	Na ₂ CO ₃	"	69	0.390	299~303	微黄色普通の感じ
エタノール	NaOH	5	80	0.820	300~305	白色軟かく軽い感じ
"	Na ₂ CO ₃	"	65	0.772	307~310	"

表8 有機溶媒の種類による影響

溶 媒	収 率 (%)	[η]	融 点 (°C)	形 状
ベンゼン	84	0.510	300~304	純白軟い感じ
クロロホルム	67	0.298	301~310	" 細粉状
二塩化エチレン	51	—	295~304	微黄色硬い感じ
ニトロベンゼン	85	0.364	302~307	"
トルエン	82	0.386	302~305	白色軽い感じ
テトラヒドロフラン	73	0.275	295~298	" 細粉状

速い反応系に適していることを示すものと考えられる(表7)。カセイソーダの濃度による収率の変化は、5倍当量のカセイソーダを用いたときは、かなり上昇して94%を得た。より過剰のカセイソーダを用いた場合、その収率は急激に低下することが認められた。

4.5 ポリマーの熱安定性

ヘキサメチレンジアミンから得られたポリマーを自動記録熱天秤(応用理化(株)製)を使用して、その70mgを昇温速度3.0°C/min, 空気中で秤量したところ次のような結果を得た(図8)。

これから明らかに、生成したポリマーは300°C付近まで全く安定である。破線で囲んだ部分は融点として観察されたものである。

図8 熱天秤による秤量値(開放空气中)

る。これから重量減少の割合を時間に対してプロットすると、350°C付近で段階的重量減少が観察されるが、これはエーテル結合の安定性を考慮すると、まずアミド基の分解による炭酸ガスが発生し、350°C付近からNH₃の発生が急激に起こるものと思われる⁵⁾。

4.6 *p*-フェニレンジアミンから得られたポリマー

ジアミンに *p*-フェニレンジアミンを用いたとき0.02 mol 当量関係で同じく界面重縮合法により合成したところ、薄褐色粉末状のものが得られた。赤外吸収、元素分析によれば前記ポリマーと全く同型の重合体であることがわかった。融点は脂肪族ジアミンから得られるポリマーに比較して非常に高く、濃硫酸以外には不溶である。濃硫酸により再沈殿したものは、赤外吸収の特性吸収は全く変わらないが、元素分析の結果から、炭素、水素共に数%の減少がみられ、従ってエーテル結合部、またはアミド結合部がわずかに分解されるものと考えられる。

これらの芳香族のみからなるポリマーに関して、低温においてクロロホルムを溶剤として水溶液の芳香族ジアミンを反応させると、高い分子量でポリマーが得られるとも発表されている⁶⁾。これは一般に環状の酸素化非芳香族化合物を溶剤として使用する場合に得ることができるものである。

4.7 二塩基性酸洗浄剤と [η]

表2に記したように、アルコールで洗浄したものは、アセトンで洗浄したものより収率が大きく、かつ表7に示されるように、それぞれの二塩基性酸から得られるポリマーの [η] はかなり異った値を与えている。これらのことと表1における酸受容剤濃度を増したとき収率がなくなることとを考慮すると、これらは互に関連しているものとする。すなわち洗浄剤による [η] の差を形づくるものは、アセトンに溶解し、アルコールにわずかの未溶分を有するものと考えられる。 α -ジブロムエタンをエチレンジブロミドの代りに用いて同じ条件で合成したものは、アセトンに良く溶解する。また、エチレン 1,2-ジフェノキシ-*c*-ジカルボン酸のアルコール洗浄分を、アセトンで抽出したものの抽出分は、赤外吸収によりメチル基の吸収を認めた。また α -ジブロムエタンから得られたものの赤外吸収にも同様の吸収を認めた。これらのことは、反応成分 Na との相互作用によりブロミンの β 結合が α 結合に変わる可能性のあることを、ある程度暗示するものと考えられる。

5) T. Hassel, *Textile Research J.*, 22, 742 (1951).

6) 特許公報, 昭 35-13247.