のG値に比して四倍以上のアミノ酸の吸収のG値が励起状態から失活するもののG値を含んでいることになる。アミノ酸による一種の放射線化学的増感作用が考えられてよいであろう。

E型に属する高分子化合物では、分子内にある強い分極性の結合のために、(2)の過程で出てきた電子がこの分極性の結合に

一時的にトラップされるであろう。その結果、イオンラジカルの寿命がのびて(5)~(7)に示したような反応が(3)、(4)式より先に起こってしまうために、硫化水素、亜硫酸ガス、酸化窒素との反応が、B~Dの型の高分子化合物と異なったものとなるのであると推定される。

イミドエステルと芳香族アミノ酸の閉環重縮合反応^{*1}

——(ポリキナゾロンの合成)——

(昭和40年12月20日受理)

嵯峨 基生・庄野 利之・新良 宏一郎^{*2}

イミドエステルと芳香族アミノ酸との反応について検討した。

従来、イミドエステルと芳香族アミノ酸との反応では、4-ヒドロキシキナゾリン誘導体を得られるとされているが、本研究の反応で得られた生成物について赤外吸収スペクトル、NMR スペクトルおよび紫外吸収スペクトルより検討した結果、キナゾロン環の寄与が大きい化合物が得られていることを認めた。さらにイミドエステルおよび芳香族アミノ酸を2官能性に拡張して、ポリリン酸を溶媒とする溶液重縮合でポリキナゾロンを得た。ポリマーは耐熱性もかなり良好であった。

1 緒 言

イミドエステル(イミドエーテルとよばれることもある)は、対応するニトリルより1段階の反応で収率よく合成しうる塩基性物質で、反応性にも富んでおり、遊離塩基および塩酸塩のいずれの形でアミン類と反応して最終的には複素芳香環化合物が得られることが知られている。イミドエステル類の化学に関しては、Roger, Neilson¹⁾らの総説がある。

1962年にRied²⁾らは、アントラニル酸と脂肪族イミドエステル類との脱アルコール、および脱水環化反応で(1)、(2)式で示されるような、4-ヒドロキシキナゾリン誘導体を得られることを報告している。

さらにWeygand³⁾らは、アントラニル酸とイミドエステル塩酸塩との反応では、まずアミノ基とイミノ基の反応が先行して脱

塩化アンモニウム反応がおり、ついで脱エタノール環化により(3)式で示したようなベンゾオキサジノ誘導体を得られると報告している。

本報においては、芳香族アミノ酸とイミドエステルの反応について検討し、まずアントラニル酸と脂肪族および芳香族イミドエステル類との反応でモデル化合物を合成した。得られた生成物を赤外吸収スペクトル、紫外吸収スペクトルおよびNMRスペクトルより考察した結果、ヒドロキシキナゾリンよりも、むしろいずれの場合にもキナゾロン環の寄与が大きい化合物であることを認めた。さらにこの反応で、アミノ酸およびイミドエステルを2官能性物質に拡張して、ポリリン酸溶液中で重縮合をおこなった結果、いずれもポリキナゾロンが得られた。

2 結果と考察

2-1 イミドエステル類の合成

実験に使用した3種のイミドエステルは、対応するニトリルより合成した。ニトリルが液体の場合には無溶媒で、また固体の場合には溶媒としてジオキサンを用い、これに計算量の無水エタノールを加え、-5~0°Cに冷却しながら塩酸ガスを吹込み飽和させる。密栓後、室温で約48時間放置すると結晶が析出する。これをエーテル中に分散し、冷却(0°C以下)、かきまぜながら40%炭酸カリウム水溶液で中和する。遊離イミドエステルはエーテル層を蒸発乾固すれば得られる。また、イミドエステル塩酸塩は、いったん遊離塩基として単離したものを、エーテルに再溶解し、塩酸ガスを吹込んで沈殿させて別乾燥して得た。

*1 「閉環重縮合反応(cyclocondensation reaction)」の術語は、「複素環生成高分子合成反応に対し、新しく依田らによって名付けられた(依田, 化学と工業, 18, 656(1965); 高分子, 18, 656(1965)および文献8)。

*2 Motoo SAGA, Toshiyuki SHONO, Koichiro SHINRA 大阪大学工学部応用化学教室: 大阪市都島区東野田。

1) R. Roger, D. G. Neilson, *Chem. Revs.* 61, 179 (1961).

2) W. Ried, W. Stephan, W. Emden, *Ber.*, 95, 728(1962).

3) F. Weygand, W. Steglich, D. Hoffter, *Ber.*, 95, 2264 (1962).

イミドエステルの合成を反応式で示せば一般に (4) 式であらわされる。合成したイミドエステルの沸点 (融点) および収率を表 1 に示した。

表 1 イミドエステルの合成

原料ニトリル	沸点または融点	収率 (%)
71°C/5 mmHg	76
$-(\text{CH}_2)_8-$	131°C/0.1 mmHg	72
75.5°C	65

2・2 モデル化合物の合成

アントラニル酸と 3 種類のイミドエステルとのモデル反応をアミルアルコールおよびポリリン酸 (正リン酸としての換算値 116%) を溶媒とする溶液中でおこなった。アミルアルコールの場合は沸点で、またポリリン酸の場合は 170°C でそれぞれ 3 時間加熱かきまぜるとほぼ定量的な収率で生成物が得られた。

モデル化合物 [I]

モデル化合物 [II]

モデル化合物 [III]

得られたモデル化合物 [I], [II], [III] の融点および窒素分析値を表 2 に示した。またこれらモデル化合物の赤外吸収スペクトルを図 1 に示す。Ried²⁾ らの報告によると、アントラニル酸とイミドエステル類との反応では、脱アルコールおよび脱水環化反応により (2) 式に示したような 4-ヒドロキシキナゾリン誘導

表 2 モデル化合物の融点と窒素分析値

モデル化合物	反応 ^{a)} 溶媒	融点 (°C)	N (%)	
			実測値	計算値
I	AA	234~235	12.53	12.61 (C ₁₄ H ₁₀ N ₂ O として)
	PPA	234~235	12.58	
II	AA	236~237	13.31	13.92 (C ₂₄ H ₂₆ N ₄ O ₂ として)
	PPA	236.5	13.55	
III	AA	315	15.21	15.29 (C ₂₂ H ₁₄ N ₄ O ₂ として)
	PPA	314.5~315	15.63	

a) AA: アミルアルコール, PPA: ポリリン酸

図 1 モデル化合物の赤外吸収スペクトル (KBr 錠剤)

体が得られるとしているが、図 1 から明らかなように、本実験のモデル反応で得られた 3 種の化合物においては、いずれの場合にも 1500~1700 cm⁻¹ の二重結合領域にキナゾロン環の特性吸収⁴⁾ (1690 cm⁻¹ C=O, 1590~1615 cm⁻¹ C=N 等) が認められること、さらに水酸基の吸収がほとんどみられないことから、モデル化合物 [I] の構造を考える場合に得られた生成物が 4-ヒドロキシキナゾリン誘導体 (A) と考えるよりも、キナゾロン誘導体 (B) と考えるのが妥当とおもわれる。

さらにエタノール溶液中で紫外吸収スペクトルを測定した結果を図 2 に示した。広田⁵⁾ らによると、水酸基などのプロトンロープを起し得る水素をもつ基がある窒素複素環式化合物の、互変異性形の構造決定を、紫外吸収スペクトルにより 4-オキシキノリンの例について考察している。こ
図 2 モデル化合物 [I] の紫外吸収スペクトル (エタノール溶媒)
の化合物では、4-オキシキノリン構造 (I) と、4-キノロン構造 (II) の互変異性形の存在が考えられるが、紫外吸収スペクトルが 4-メトキシキノリン (III) に類似しているが、N-メチル-4-キノロン (IV) とは異なることから、4-オキシキノリン構造と結論している。

- H. Culbertson, J. C. Decius, B. E. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 4834 (1952).
- 広田, “紫外・可視スペクトルの解釈”, 共立出版 (1965) p. 46.

本実験で得られたモデル化合物 [I] の場合(図 2) には、290 $m\mu$ ($\log \epsilon = 4.2$) に吸収極大があり、これは前記のキノロン構造の吸収極大の位置に近くキナゾロン構造であると考えても矛盾がない。さらにポリマーと比較するために、モデル化合物およびポリマーの紫外吸収スペクトルを硫酸溶媒中で測定した結果を表 3 に示した。モデル化合物 [I] を硫酸溶媒で測定すると、エタノール溶媒中で測定した場合の $\lambda_{\max}$ ($m\mu$)、および吸収強度と若干異なるが、吸収曲線は同様な傾向を示した。またポリマーでは吸収曲線の傾向は、モデル化合物と同様であるが、共役構造が増すために $\lambda_{\max}$ はいくぶん長波長に移行している。

表 3 モデル化合物およびポリマーの紫外吸収スペクトル測定値 (溶媒, 濃硫酸)

	$\lambda_{\text{max}}, \text{ m}\mu$	$E_{\text{cm}}^{\text{1\%}}$
モ デ ル 化 合 物 [I]	242 294	1280 1490
〃 [II]	241 292	1240 1130
〃 [III]	242 298	1250 1390
ポ リ マ ー ^{a)} (IV)	240 307	1530 960
〃 (V)	239 305	1370 820

a) 表 4 参照

またジメチルスルホキシド溶媒で内部標準試薬として、テトラメチルシランを用いてモデル化合物 [I] の NMR スペクトルの測定をした結果を図3に示した。 τ 値 1.5~3 のピークは芳香環のリングプロトンおよび -NH のプロトンに帰属されるもので

図 3 モデル化合物 [I] の NMR スペクトル
(溶媒: DMSO, 内部標準試薬: テトラメチルシラン)

あり、6~9 にみられる5本のピークはいずれも溶媒によるものである。また τ 値 10 のピークは内部標準試薬に基づくものである。したがって測定範囲内 (τ 値 10~6) では、水酸基のプロトンとおもわれる吸収ピークが検出されないことから、キナゾロン環が形成していることをみとめた。

これはモデル化合物 [II], [III] についても同様なことがいえる。なお、後述ポリマーの場合には溶媒として硫酸しかみあたらないので、NMR の測定は不可能であった。

2・3 ポリ（キナゾロン）の合成

モデル反応で得られた知見から、芳香族アミノ酸およびイミドエステルを2官能性物質に拡張すれば一般に(6)式で示されるようなキナゾロン環を有するポリマーが得られることが予測される。

2・3・1 2 官能性芳香族アミノ酸の合成

3,3'-ベンジジンジカルボン酸：文献記載の方法⁶⁾に従って *o*-ニトロ安息香酸より合成した。mp 275°C, 文献値⁶⁾ 275°C。

ジアミノジフェニルメタンジカルボン酸：文献記載の方法⁷⁾に従ってアントラニル酸とホルムアルデヒドとの反応で合成した。
mp 220°C, 文献値⁷⁾ 220°C。

2・3・2 2 官能性芳香族アミノ酸とジイミドエステルの縮重合
反応 2 種の 2 官能性芳香族アミノ酸と、2 種のジイミドエステルをモノマーとしてジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、およびポリリン酸を溶媒とする溶液法で重縮合をおこなった。ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等の有機溶媒を用いた場合には、反応開始後短時間でポリマーが析出し、以後分子量の上昇がのぞめないで、主としてポリリン酸溶媒で重縮合をおこなった。

2・3・3 ポリマーの赤外吸収スペクトル ポリキナゾロンの生成を確認するために KBr 錠剤法で赤外吸収スペクトルを測定し

表 4 溶液重縮合反応によるポリキナゾロンの合成

No.	芳香族アミノ酸	ジイミドエステル	溶媒 ^{a)}	反 応 条 件		収率 (%)	$\eta_{inh}^c)$	N 分 析 値 (%)		
				温 度 (°C)	時 間 (hr)			実測値	計 算 値	
I			PPA	170	8	92	0.11	14.13	14.88	(C ₂₂ H ₂₄ N ₄ O ₂ として)
II	"	"	DMF	150	1	90	0.06		14.88	
III	"		PPA	170	15	85	0.12	15.98	16.46	(C ₂₀ H ₁₂ N ₄ O ₂ として)
IV	"	"	PPA	170 260 ^{b)} (0.1 mmHg)	24 3 6	93	0.14	16.12 16.25	16.46	
							0.22			—
V			PPA	170	5	92	0.14	13.91	14.35	(C ₂₃ H ₂₆ N ₄ O ₂ として)
VI	"		PPA	170	24	90	0.09	15.22	15.81	(C ₂₁ H ₁₄ N ₄ O ₂ として)

a) PPA: ポリリン酸, DMF: ジメチルホルムアミド

c) 粘度測定は 30℃、濃硫酸中 0.3% でおこなった。

b) いったん単離したポリマーを減圧下で固相重合をおこなった。

- 6) H. E. Fierz=David, L. Blangey, "Farbenchemie", Springer, Wien (1938) p. 115.

- 7) G. Heller, G. Fiesselmann, *Ann.*, 324, 127 (1902).

図4 ポリマーの赤外吸収スペクトル (KBr 錠剤)

た。表4のポリマー (IV), (V) の赤外吸収スペクトルを図4に示した。いずれも、モデル化合物の赤外吸収スペクトルにみられるキナゾロン環の特性吸収 ($1680\sim 1690\text{ cm}^{-1}$ C=O, $1590\sim 1620\text{ cm}^{-1}$ C=N) が認められる。また図4 (IV) では 1770 cm^{-1} に弱いカルボニルの吸収がみられるが、これは副生すると思われる³⁾ オキサジノン誘導体のオキサジノン環カルボニルによるものと考えられる。さらに他の吸収帯もモデル化合物とかなり類似していることから、ポリキナゾロンが生成しているものと考えられる。

この種のポリキナゾロンは、最近⁸⁾ ポリリン酸中の芳香族ジアミノ酸と、ジカルボン酸ジアミドとの反応により合成されているが、著者らの実験結果によれば、ポリリン酸のような無水の系では一般にイミドエステルの加水分解による酸アミドの生成はおこりにくく、また次のような遊離イミドエステル塩基の分解も相当高温までおこらないことを認めている。すなわち、加熱下では式(7)のような分解が考えられるので、硝酸セリウム反応⁹⁾で分解した場合に生成すると考えられアルコールの検出を試みた。

エチルイソフタルイミデート 2g を、ポリリン酸 30g に溶解し、加熱かきまぜながら窒素ガスを通じ、出てくるガスを 10 ml の蒸留水を入れたメスフラスコにみちびく。100°C で1時間、さらに温度を 150°C まで上げて1時間窒素ガスを通じた後、メスフラスコに硝酸セリウムアンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 試薬 (10g を 2N 硝酸 25 ml にとかす) を 0.5 ml 加えた。試料中に数 mg のアルコールが存在する場合には、配位化合物 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6\text{OR}']^{-2}$ をつくって赤変するが、本実験の場合は盲検と同様に黄色であった。

したがって依田⁹⁾ らによって報告された芳香族ジアミノ酸とジカルボン酸ジアミドとの反応と、本実験の反応は別種の反応であるとおもわれる。

2・3・4 ポリマーの示差熱分析および熱天秤試験 芳香環および複素芳香環単位が分子内で繰返された構造のポリマーは熱安定性が優れていることが知られているが、本実験で得られたポリマーについても示差熱分析、および熱天秤試験をおこなった。前

記したポリマー (IV), (V) について測定した結果を図5, 図6に示した。空気中および窒素気流中のいずれの場合にも、400°C 近くまではほとんど重量減少がみられず、熱安定性もかなり良好であるといえる。

図5 ポリキナゾロンの示差熱分析(窒素気流中)
—: ポリマー (IV) ---: ポリマー (V) 図6 ポリマーの熱天秤試験 ($\Delta T=120^\circ\text{C/hr}$)

(a): ポリマー (IV) (b): ポリマー (V)
—: 窒素気流中 ---: 空气中

3 実 験

3・1 イミドエステルの合成

3・1・1 エチルセバコイミデート $\left(\text{H}_5\text{C}_2\text{O}-\text{C}(\text{NH})-(\text{CH}_2)_8-\text{C}(\text{NH})-\text{OC}_2\text{H}_5 \right)$ の合成

100 ml 三口フラスコにセバコニトリル 32.8 g (0.2 mol) をとり、無水エタノール 18.4 g (0.4 mol) を加える。-5 ~ 0°C に冷却しながら乾燥塩酸ガスを吹込む。反応溶液は徐々に赤褐色となり、粘性がましてくる。約1時間塩酸ガスを吹込むと溶液は固化する。その後反応容器を密栓して冷所で 48 時間放置する。得られた固形物をくだいて、エーテル中に懸濁させ、40% 炭酸カリウムで 0°C 以下に冷却しながら中和すると、遊離イミデート塩基はエーテル層に溶解する。エーテル層を炭酸カリウム脱水後、減圧蒸留して bp $131^\circ\text{C}/0.1\text{ mmHg}$ の留分をとる。収量 36.8 g。収率 72%。

8) 依田, 中西, 栗原, 馬場, “第13 回高分子討論会講演集” (1964) p. 518.

9) W. Reid, Truelove, *Analyst*, 77, 325 (1952).

3・1・2 エチルイソフタルイミデート

の合成 200 ml 三つ口フラスコに、イソフタルニトリル 8.96 g (0.07 mol) をとり、ジオキサン 100 ml を加えて完全に溶解する。無水エタノール 6.44 g (0.14 mol) を加えて $-5\sim 0^{\circ}\text{C}$ に冷却しながら乾燥塩酸ガスを吹込み飽和させる。約 90 分塩酸ガスを通じると淡黄色の透明溶液となる。反応容器を密栓して 48 時間放置すると白色結晶が析出する。得られた生成物をエーテル中に分散させて、40% 炭酸カリウムで 0°C 以下に冷却しながら中和する。遊離イミデート塩基はエーテル層に溶解するので、エーテル溶液を無水炭酸カリウムで乾燥後、エーテルを留去する。得られた白色物質をエチルエーテルで再結晶すると mp 75.5°C の白色針状結晶が得られる。収量 10.0 g。収率 65%。

3・1・3 3,3'-ベンジジンジカルボン酸の合成 200 ml 三つ口フラスコに、*o*-ニトロ安息香酸 33.4 g (0.2 mol) をとり、35% 水酸化ナトリウム水溶液 70 ml を加えて溶解する。温度 $100\sim 105^{\circ}\text{C}$ に加熱し、はげしくかきまぜながら 25 g の亜鉛末を 15 分間かけて加えていく。溶液ははげしく反応して無色となる。反応終了後、溶液に 300 ml の温水を加えて別し、過剰の亜鉛末をとりのぞく。ロ液に 2 N 水酢酸 10 ml と亜硫酸水素ナトリウム飽和溶液 1 ml を加える。はげしくかきまぜながら 15% 塩酸水溶液 70 ml を加えると黄褐色沈殿が生じる。沈殿をロ取、乾燥後、60 ml の 15% 塩酸水溶液で一樣なペースト状にして 100 ml の熱湯を徐々に加えながら加熱かきまぜる。 $95\sim 100^{\circ}\text{C}$ で 30 分反応を続けると溶液は黒紫色となる。反応終了後、熱口過し、ロ液を $70\sim 80^{\circ}\text{C}$ に保ちながら 25% アンモニア水 25 ml を滴下し、さらに 20% 酢酸ナトリウム水溶液で溶液の pH $5.4\sim 5.6$ に調節すると、淡黄緑色の沈殿が得られる。収量 21.5 g。収率 79.0%。mp 275°C (文献値⁶⁾ 275°C)

分析値 C 61.93%, H 4.46%

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ としての計算値 C 61.76%, H 4.44%

3・1・4 4,4'-ジアミノジフェニルメタン 3,3'-ジカルボン酸塩の合成 200 ml 三つ口フラスコに、アントラニル酸 27.4 g (0.2 mol) をとり、55 g のエチルアルコールを加えてかきまぜる。アントラニル酸の一部は溶解する。ついではげしくかきまぜながら 37% ホルマリン溶液 8.2 g を徐々に滴下すると、数分後に白色結晶を生ずる。さらに 2 時間反応を続けた後に生成した白色結晶をロ取しアルコールと水で洗浄し乾燥する。得られたメチレンアントラニル酸 28 g を 140 ml の 15% 塩酸水溶液中でかきまぜながら $60\sim 70^{\circ}\text{C}$ に加熱する。数分後に褐色透明な溶液となり、さらに黄色に変化する。5 時間加熱かきまぜた後に 50 g の濃塩酸を加えて放冷すると白色沈殿を生ずる。沈殿をロ取し活性炭を用い 10% 塩酸水溶液で再結晶すると白色針状結晶が得られる。収量 23.2 g。収率 64.6%。mp 220°C (文献値⁷⁾ 220°C)。

分析値 C 50.22%, H 4.89%

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl}_2$ としての計算値 C 50.15%, H 4.46%

3・2 モデル化合物の合成

3・2・1 アントラニル酸とエチルベンズイミデートとの反応

還流冷却器を付した 50 ml ナス型フラスコにイソアミルアルコール 30 g をとり、アントラニル酸 1.37 g (0.01 mol) を溶解する。徐々に加熱しながらベンズイミデート 1.4 g (0.01 mol) を加えて溶液の沸点で加熱還流する。約 30 分後に白色針状結晶

が析出する。さらに 2 時間加熱を続ける。放冷後、反応生成物をロ別乾燥しメタノールで再結晶する。収量 2.05 g, 収率 92.3%。

分析値 N 12.53%

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ としての計算値 N 12.61%

またポリリン酸を溶媒として同様なモデル反応をおこなった。ポリリン酸 30 g にアントラニル酸 1.37 g (0.01 mol) をとかし 60°C で加熱かきまぜながらベンズイミデート 1.49 g (0.01 mol) を加える。 80°C で 30 分、 100°C で 1 時間、さらに 150°C で 2 時間加熱かきまぜる。反応終了後、溶液を水中に滴下し、得られた白色沈殿をロ取、乾燥後メタノールで再結晶して白色針状結晶を得た。収量 1.96 g, 収率 88.2%。mp $234\sim 235^{\circ}\text{C}$ 。

分析値 N 12.58%

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ としての計算値 N 12.61%

3・2・2 アントラニル酸とエチルセバコイミデートとの反応

アントラニル酸 2.74 g (0.02 mol) と、エチルセバコイミデート 2.56 g (0.01 mol) とをアミルアルコール溶媒中で 3・2・1 と同様な操作をすると 1 時間後に白色粉末が析出しはじめる。さらに 2 時間反応を続けた後に、得られた生成物を水酢酸で再結晶して白色針状結晶を得た。収量 3.76 g, 収率 93.5%。mp $236\sim 237^{\circ}\text{C}$ 。

分析値 N 13.31%

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2$ としての計算値 N 13.92%

また、ポリリン酸溶媒中でアントラニル酸 2.74 g (0.02 mol) とエチルセバコイミデート 2.56 g (0.01 mol) との反応を 3・2・1 と同様な操作でおこなった。収量 3.45 g, 収率 85.8%。mp 236.5°C 。

分析値 N 13.55%

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2$ としての計算値 N 13.92%

3・2・3 アントラニル酸とエチルイソフタルイミデートとの反応

アントラニル酸 1.67 g (0.012 mol) とイソフタルイミデート 1.34 g (0.006 mol) を用いてモデル化合物 [Ⅲ] の合成をおこなった。アミルアルコール溶媒中で 3・2・1 と同様な操作で 3 時間加熱還流する。得られた白色粉末をニトロベンゼンで再結晶して白色微細結晶を得た。収量 1.98 g, 収率 90.0%。mp 315°C 。

分析値 N 15.51%

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$ としての計算値 N 15.29%

またポリリン酸溶媒中で 60°C で 30 分、 80°C で 30 分、 100°C で 1 時間、さらに 150°C で 2 時間加熱かきまぜてモデル反応をおこなった。溶液を水中に滴下して得られた生成物をニトロベンゼンで再結晶して白色微細結晶を得た。収量 1.83 g, 収率 83.1%。mp $314.5\sim 315^{\circ}\text{C}$ 。

分析値 N 15.63%

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$ としての計算値 N 15.29%

3・3 ポリキナゾロンの合成

ポリキナゾロンの合成は一般に次のような方法でおこなった。100 ml 三つ口フラスコに、ポリリン酸 50 g をとり、窒素気流を通じながらはげしくかきまぜる。これに 0.005 mol 量の芳香族ジアミノジカルボン酸を徐々に加熱しながら加えていく。約 70°C で透明な溶液となる。次に 0.005 mol 量のジイミデートを少しずつ加え、その後温度を 120°C にして約 1 時間加熱かきまぜたのちに所定の温度まで上げて反応を続けた。反応終了後放冷し、反応溶液を過剰の水中に注ぎ、ロ別水洗し、希アルカリ溶液に一昼夜

浸した。これを口別水洗して減圧乾燥した。

3・4 ポリマーの示差熱解析および熱天秤試験

島津示差熱分析装置 DT-10 型を使用して測定した。乳鉢で粉碎したポリマー試料約 100mg を白金セル (5.8mm 径, 18mm 長さ) に上下を α -アルミナではさんで充填した。標準側試料に

は α -アルミナを用い、熱電対にはアルメル・クロメルを使用した。増幅感度は $\pm 100 \mu V$ 加熱速度は毎分 $7^\circ C$, 雰囲気は窒素気流中でおこなった。また熱天秤試験は島津サーモノ・バランスを用い、加熱速度 $120^\circ C/hr$ で窒素気流中および空気中でおこなった。(昭和 40 年 4 月 3 日, 日本化学会第 18 年会講演)

橋かけポリアクリル酸エステルの膨潤性

(昭和 40 年 10 月 4 日 受理)

室井 宗一・野村 順治^{*1}

橋かけしたアクリル酸エステル共重合体の耐溶媒性におよぼすアルキル基側鎖の長さの影響を知ることを目的として、主としてテトラエチレングリコールジメタクリレート (TEGDMA) との共重合体の膨潤の性質を測定した。共重合体は紫外線の照射による塊状重合で得られた。一定濃度の TEGDMA を共重合したアクリル酸エステル共重合体において、側鎖のアルキル基の炭素数に対する平衡容積膨潤比 (q_m) の挙動は使用した溶媒によって異なった。すなわち、ベンゼンおよびトルエンに対しては、 q_m は炭素数の増加とともに一様に増大した。他方、アセトンおよび酢酸エチルに対しては、 q_m は 2 または 4 個の炭素数で極大を示した。共重合した TEGDMA がすべて橋かけ結合に寄与すると仮定して、膨潤データから μ_g パラメーターを算出し、この μ_g を TEGDMA 濃度に対してプロットしたところ、それらのあいだには直線関係がみられた。アセトンに対するアクリル酸エチル共重合体の μ_g 値を TEGDMA 濃度 0 に外挿した値は、Hansen らが得たポリアクリル酸エチルに対する μ 値, 0.46 とよく一致した。

1 緒 言

近年、熱硬化性アクリル樹脂は、その数々のすぐれた性質のために、各種金属塗料をはじめ、電着植毛用接着剤、織物のサイジング剤として、ますます重要性を増している。これらの用途にアクリル酸エステルが利用される場合には、単独で 사용되는ことは少なく、ほとんど例外なく、2~3 種のモノマーの共重合によって、使用目的に適した機械的性質をそなえたポリマーを得ることが行なわれている。

他方、熱硬化性アクリル樹脂を用いる用途において要求される特性は、その樹脂の性質からも明かなように、まず耐溶媒性にあることは論をまたない。耐溶媒性は、線状ポリマーにおいては、ポリマーの組成によって一義的に決定されるが、橋かけしたポリマーにおいては、橋かけ密度がおおいに寄与する。したがって、このような用途に、内部可塑剤としてアクリル酸エステルを選定するにさいしては、可塑化効果もちろん重要であるが、耐溶媒性および橋かけの反応性におよぼす影響についても同時に考慮されなければならない。アクリル酸エステルの側鎖の長さ可塑化効果の関係についてはよく知られているが¹⁾、その耐溶媒性および橋かけ反応性におよぼす影響についてはあまり知られていない。このために、従来この用途におけるアクリル酸エステルの選定は、経験的に行なわれているにすぎない。

そこで、熱硬化性アクリル樹脂を製造するうえにおいて基礎となるこれらの問題を明らかにすることを目的として、まずジビニル化合物の共重合によって橋かけした各種の、ポリアクリル酸エステルの汎用溶剤に対する平衡膨潤度を測定して、各ポリアクリル

ル酸エステルの耐溶媒性を評価してみた。

他方、橋かけ密度を算出する場合には、膨潤度の測定による方法がもっとも簡便であるが、その前提としては、ポリマー-溶媒間の相互作用パラメーター μ が測定されていなければならない。そこで、以後の橋かけ反応を取り扱う研究に役立つように、膨潤度データから各種ポリアクリル酸エステルの汎用溶剤に対する μ 値を求めてみた。本報においては、その結果について報告する。

2 膨 潤 理 論

Flory²⁾によれば、熱力学的平衡状態における橋かけポリマーに対する膨潤理論式は

$$\ln(1-v_{2g}) + v_{2g} + \mu_g v_{2g}^2 + (\rho V_1/M_e)(v_{2g}^{1/3} - v_{2g}/2) = 0 \quad (1)$$

ここで、 v_{2g} は平衡状態における溶媒中でのポリマーの容積分率、 μ_g はポリマー-溶媒相互作用パラメーター、 V_1 は溶媒の分子容、 ρ はポリマーの比重、 M_e は橋かけ単位あたりの分子量である。

平衡容積膨潤比を q_m とすれば $q_m = 1/v_{2g}$ となる。 $q_m \geq 10$ となるような低い橋かけ度においては、(1) 式は近似的に (2) 式であらわせることが知られている³⁾。

$$q_m^{5/3} \cong (M_e/\rho)(1/2 - \mu_g)/V_1 = (V_0/v_0)(1/2 - \mu_g)/V_1 \quad (2)$$

ここで v_0 は有効橋かけ数、 V_0 はポリマーの体積である。したがって v_0/V_0 は橋かけ密度をあらわす。

3 実 験 方 法

3・1 実験材料

試料の調製に用いたアクリル酸メチル (MA)、エチル (EA)、ブチル (BA)、オクチル (OA)、メタクリル酸ブチル (BMA)、

*1 Soichi MUROI, Junji NOMURA 旭化成工業 (株) 商品開発研究所: 東京都板橋区中台 3 丁目。

1) E. H. Riddle "Monomeric Acrylic Esters" Reinhold Pub. Corp., New York (1954).

2) P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, 18, 108 (1950).

3) P. J. Flory, J. Rehner, Jr., *J. Chem. Phys.*, 11, 521 (1943).