図 8 脱塩化水素度と飽和酸素量 (-CH=CH- 単位基準)

合濃度にはほぼ比例する。このときの飽和酸素量を図 6 に示したが、これも試料中の二重結合濃度に比例する。これらを二重結合数を基準として計算したときの酸化速度を図 7 に示したが、初期酸化速度は脱塩化水素度に比例する。脱塩化水素度の大きい試料ほど、後処理過程で微量の酸素により酸化を受け易く、共役連鎖は切断され、鎖長分布も広くなると報告したが⁴⁾、上述の結果はこれを支持するものである。同じく飽和酸素量を図 8 に示したが、これは脱塩化水素度に反比例する。この理由は前述したように、二重結合濃度が低いと(5)式の反応が優先して結合酸素量が多くなると考えたと理解し易い。

(1966 年 12 月, ポリ塩化ビニル討論会発表)

(N-フェニル)アルキレンアミン型重合体の合成^{*1}

(昭和 43 年 6 月 24 日 受理)

金子 正夫・土田 英俊・篠原 功^{*2}

アニリンからポリ(N-フェニル)アルキレンアミン $\text{[N-(CH}_2\text{)}_n\text{]}_p$ の合成を検討した。アニリンと α, ω -ジハロアルカン(X-R-X)との反応において、R; $-(\text{CH}_2)_2-$ では、ジアニリノエタン $\text{Ph-N(CH}_2\text{)}_2\text{-N-Ph}$ (1) を得るが、縮合反応の進行により鎖状重合体を生成せず、系の組成比、溶媒種に関係なく環化が優先してピペラジン $\text{Ph-N(CH}_2\text{)}_2\text{-N-Ph}$ (2) となる。(1)とR; $-(\text{CH}_2)_3-$ では3~4量体のオリゴマー $\text{[N(CH}_2\text{)}_2\text{N(CH}_2\text{)}_3\text{]}_n$ (3) が得られた。コハク酸塩化物との溶液重

縮合では $\bar{M}_n > 3000$ のポリアミド $\text{[N(CH}_2\text{)}_2\text{N-C(CH}_2\text{)}_2\text{C(=O)Ph]}_n$ (4) が得られるが、ポリアミンへの還元は容易でない。(2)

の $\text{BF}_3 \cdot \text{Ph-O-Ph}$ による開環重合ではオリゴアルキレンアミン $\text{[N(CH}_2\text{)}_2\text{]}_n$ (5) が得られた。

1 緒 言

(N-フェニル)アルキレンアミン型重合体は、アミノ置換フェニルの効果により強い求電子置換促進作用を有すると考えられるので、これの合成を検討した。側鎖にアミノ基を有する重合体に比較して、主鎖にアミノ窒素を保有する重合鎖の生成は困難であるが、ポリ(N-フェニル)アルキレンアミンとしては(N-フェニル)エチレンイミンの開環重合体^{1,2)}が知られており、また類似構

造の重合体としてアニリンとエピクロルヒドリンの重縮合により可紡性重合体³⁾が得られている。ここではアニリン誘導体を出発物質とした検討を行なった。

2 実 験

2.1 原 料

2.1.1 アミン類

a) アニリン 市販の1級試薬に亜鉛末を入れて還元蒸留し、bp 184~185°C の留分を用いた。

b) ジアニリノエタン アニリン 4 mol と 1,2-ジクロルエタ

2) 鍵谷 勤, 近藤富造, 福井謙一, 日本化学会第 20 年会要旨, IV, 137 (1967)

3) A. S. Carpenter, Brit. P., 675665.

*1 本報を「オリゴマーに関する研究 (第 24 報)」とする。前報, 工化, 71, 1553 (1968)。

*2 Masao KANEKO, Eishun TSUCHIDA, Isao SHINOHARA 早稲田大学理工学部応用化学科: 東京都新宿区西大久保。

1) H. W. Heine, B. L. Kapur, C. S. Mitch, J. Am. Chem. Soc., 76, 1173 (1954)。

ン 1 mol を、カキマゼ装置、還流冷却器、温度計、窒素導入管付き四つ口フラスコに仕込み、窒素雰囲気中 80°C で反応させる。約 5 時間後に発熱して 150~160°C になり、固化して反応が終結する。これを繰返し水洗し、のちメタノールに溶解し、水に再沈殿して目的物を分離、これを減圧蒸留で精製し (bp 180~183°C/1.5 mmHg), mp 66~67°C のジアニリノエタンを得た。

c) *N,N'*-ジフェニルピペラジン アニリン 1 mol, 1,2-ジブロムエタン 1 mol および無水炭酸ナトリウム 2.1 mol を前述と同じ四つ口フラスコに仕込み、ほぼ同様の操作を行ない、冷メタノール不溶部をエタノールにより再結晶して mp 164~165°C の精製物を得る。

d) *N,N'*-ジフェニル-1,4-ジアザシクロオクタン ジアニリノエタンと 1,4-ジクロロブタンの等モルを過剰の無水炭酸ナトリウム存在下に上記の方法で 160°C, 2~3 時間加熱し、固化後、水洗、冷メタノール洗いを行ない、不溶部をエタノールで再結晶する。

2.1.2 ハロゲン化合物 a) 1,2-ジブロムエタン, 1,2-ジクロロエタン, 1,3-ジブロムプロパンおよび 1,4-ジクロロブタンなどについては、それぞれ市販の 1 級試薬を精留し、定沸点留分を使用した。

b) コハク酸塩化物 無水コハク酸と五塩化リンを常法により反応させ、減圧蒸留により精製した。bp 98.0°C/30 mmHg, $n_D^{15} = 1.4783$ 。

2.1.3 ポリ塩化ビニル ポリ塩化ビニル (三井化学製, 3000-SL) はテトラヒドロフラン溶液からメタノールに沈殿させて精製した。

2.1.4 溶媒類 トルエン, クロロホルムは常法により精製した。

2.2 アミンとハロゲン化アルキルの反応

2.2.1 アニリンとジハロエタンの反応 還流冷却器、滴下漏斗、温度計、窒素導入管を取付けた四つ口フラスコに所定量のアニリン、酸受容体として 2~3 倍モルのアニリンまたは無水炭酸ナトリウムを加え、窒素雰囲気下でジハロエタンを滴下、所定時間加熱して反応させる。反応後、水洗により副生塩を除き、メタノールで処理して可溶部は水に沈殿させ、不溶部と分離する。生成物は分子量、赤外吸収スペクトル、元素分析、融点を測定した。メタノール可溶部はジアニリノエタン、不溶部は *N,N'*-ジフェニルピペラジンであった。なお、ベンゼン, THF, ジオキサソ, DMF, ニトロベンゼン, エタノール, ピリジン中の反応を検討した。

2.2.2 ジアニリノエタンとジハロアルカンの反応 前と同じく、所要量のジアニリノエタン、酸受容体として等モルまたは 2 倍モルのジアニリノエタン、あるいは無水炭酸ナトリウム、トリエチルアミン、さらに溶媒としての作用も果すピリジンなどを仕込み、窒素雰囲気下で所要量のジハロアルカンを滴下、加熱して反応させる。その反応条件を表 1 に示した。反応後、生成物から水洗により副生塩を除去、メタノール可溶、不溶のそれぞれについて前と同様に分析した。メタノール可溶部はモノマーまたはオリゴマー、不溶部は環化生成物である。

2.2.3 ジアニリノエタンとコハク酸塩化物の反応 トルエンまたはクロロホルムを溶媒としてジアニリノエタンを仕込み、窒素雰囲気下でコハク酸塩化物溶液を滴下、室温または溶媒沸点下で

表 1 アニリンと 1,2-ジハロエタンの縮合

No.	[アニリン]/[ジハロエタン] (モル比)	ハロゲン 種	溶媒	酸受容体	反応条件	
					温度 (°C)	時間 (hr)
1	3	Br	—	アニリン	60	7.5
2	"	"	—	"	130~210	3.0
3	"	Cl	—	"	130~160	4.0
4	1	Br	—	Na ₂ CO ₃	83~150	5.0
5	"	Cl	—	"	80~98	10.0
6	"	Br	ベンゼン	CaCO ₃	80	5.0
7	"	"	THF	"	66	"
8	"	"	ジオキサソ	Na ₂ CO ₃	101	4.0
9	"	"	DMF	—	153	"
10	"	"	ニトロベンゼン	Na ₂ CO ₃	210	"
11	"	"	エタノール	—	78	"
12	"	"	ピリジン	ピリジン	115	0.5
13	2	"	"	"	"	7.0

重合を行なう。酸受容体は主として過剰のジアニリノエタンを利用、モル比 $1 \leq [\text{ジアミン}]/[\text{塩化物}] \leq 3$ で重合させた。反応混合液をロ別し、残分を水洗し、ロ液は 5 倍量の石油エーテルで再沈殿させたが、得られたものはいずれもポリアミドであった。

2.3 環状アミンの開環重合

N,N'-ジフェニルピペラジンまたは *N,N'*-ジフェニル-1,4-ジアザシクロオクタンを用い、触媒として 10 mol% の三フッ化ホウ素ジフェニルエーテラートを加えて反応させた。重合操作は前述の窒素雰囲気下における四つ口フラスコ中、あるいは真空封管による重合を行なった。生成物は 3% 炭酸ナトリウム水溶液で洗って触媒を除き、分析した。

3 結果と考察

3.1 アミンとハロゲン化アルキルの縮合

アニリンと 1,2-ジハロエタンの縮合反応⁴⁾では一般にジアニリノエタンと *N,N'*-ジフェニルピペラジンが生成するが、過剰のアニリンを酸受容体として用いる場合は、モル比 $[\text{アニリン}]/[\text{ジハロエタン}] = 3/1$ のときはピペラジンが主に生成し、 $4/1$ のときはジアニリノエタンが主生成物である。

一般にジアミンとジハロゲン化合物の重縮合においては過剰のジアミンが酸受容体として作用し⁵⁾、例えば 2,5-ジメチルピペラジンとテレフタル酸塩化物の重縮合においては両モノマー比が 2/1 (モル比) の所で高重合体が得られている。これから、アニリンをモノマーとする場合は、2 倍モルのアニリンが酸受容体として有効に作用すると考えられるので、表 1 の実験 No. 1~3 の条件 ($[\text{アニリン}]/[\text{ジハロエタン}] = 1/3$ (モル)) で反応を行なったが、主生成物としてはピペラジンで、他に少量のジアニリノエタンが得られたのみであった。無水炭酸ナトリウムを酸受容体として反応させたが同じ結果であった。さらに No. 6~13 で溶媒効果を検討したが、いずれも生成物はジアニリノエタンとピペラジンのみであった。この中、No. 12 では 27% 収率で褐色粘稠物質が得られ、この赤外吸収スペクトルは後に得られたオリゴ (*N*-フェニル) アルキレンアミンのそれとほぼ一致しているが、未反応単量体および一部酸化により副生する物質の分離が困難で分子量は確認できなかった。

アニリンの易動性水素 2 個のうち一つが反応すると他の反応性は低下すると考えられ、従って、まずジアニリノエタンが生成する

4) W.G. Morley, *Chem. Ber.*, 12, 1794 (1879).

5) P.W. Morgan, S.L. Kwolek, *J. Polymer Sci., A*, 2, 181 (1964).

表 2 ジアニリノエタン (DAE) と 1,3-ジブロムプロパン (DBP) の縮合

No.	[DAE] /[DBP] (モル比)	酸受容体	反応条件		生成鎖状物		生成環化物	
			温度 (°C)	時間 (hr)	収率 (%)	分子 量	収率 (%)	分子 量
1	1	NaOH (メタノール溶媒)	65	5	0	—	0	—
2	2	DAE	98	2	48.3	474	0	—
3	1	Na ₂ CO ₃	160~210	6	28.0	650	14	251
4	1	—	160~210	6	0	—	14	251

注) 収率は両単量体の等モル反応を仮定したときの重量 %。

が、次いでジハロエタンが作用すると生成する6員環は安定なため環化反応が優先するので鎖状重合体は得られない。そこでつぎにジアニリノエタン (DAE) を単量体として α,ω -ジハロアルカンとの縮合を試みた。ジハロエタンの場合、酸受容体 (過剰の DAE, Na₂CO₃, トリエチルアミンまたはピリジン), 反応条件 (80~200°C, 5~20 時間) のいかによらずピペラジンのみしか得られなかった。ジブロムプロパンを用いた結果は表 2 に示したが, No. 2, 3 で 2~4 量体のオリゴマーが得られた。No. 2 のオリゴマーは mp 50°C でメタノール, ベンゼン, アセトン, THF に可溶, 石油エーテル, 水に不溶である。その赤外吸収スペクトルは図 1 に示したが, 3280 cm⁻¹ に ν_{OH} , 1598, 1500, 755, 695 cm⁻¹ にフェニル核, 1320 cm⁻¹ に $\nu_{C_{arom}-N}$, 1215 cm⁻¹ に $\nu_{C_{alip}-N}$ による吸収が見られる。元素分析値は C 77.15%, H 7.89%, N 10.86% でこれは組成式 C_{8.8}H_{10.1}N_{1.0} で表わされ, つぎの構造式に相応する。

(計算値 C: 78.12%, H: 8.10%, N: 10.72%)
(実験値 C: 77.15%, H: 7.89%, N: 10.86%)

実験 No. 3 のオリゴマーも同様な物性を有し, 類似の赤外吸収スペクトルを示した。実験 No. 1 では生成物が何も得られなかったが, この程度の温度では縮合反応が進行しないからと考えられる。実験 No. 4 では環化物のみしか得られなかったが, これは酸受容体を存在させずに行なったため, DAE の一部が臭化水素塩を形成して不活性になったためと考えられる。

1,4-ジクロロブタンの場合には同様な反応条件で鎖状生成物は得られず, *N,N'*-ジフェニル-1,4-ジアザシクロオクタンが約 30% 収率で得られ, 他は DAE が回収された。窒素原子を含む複素環化合物は 6 員環のみならず, 7, 8 員環でも安定である。シクロパラフィンの場合は 8 員環は 7 員環より不安定であり, 複素環の場合もこれに準ずると考えられるが, その安定度の差は少ないと考えられる。したがって 1,4-ジクロロブタンの場合, 環化物しか得られず, かつ収率が低いのはクロロ化物の低反応性が一因と考えられる。

一般にこの種の反応速度は遅いため反応率は高くなり, また酸受容体の存在下でもアミン単量体の一部は副生するハロゲン化水素と反応して不活性になり, 両単量体の等モルの平衡がとり難く, 従って高重合体は得難い。しかしながら迅速な縮合反応を利用すると比較的容易に高重合体を得られるので, つぎに DAE

とジカルボン酸塩化物の重縮合により, *N*-フェニル置換ポリアミドの合成を試みた。

DAE とコハク酸塩化物の各等モルをトルエン溶液中, 110°C, 4 時間反応させ, 100% に近い収率でポリアミドを得た。この赤外吸収スペクトルを図 2 に示したが, 1640 cm⁻¹ に第三アミドの強い吸収, 3390 cm⁻¹ に ν_{NH} , 2930 cm⁻¹ に ν_{asCH_2} , 1594, 1495 cm⁻¹ にフェニル核, 772, 700 cm⁻¹ にモノ置換フェニル核, 1260 cm⁻¹ に $\nu_{C_{arom}-N}$, 1200 cm⁻¹ に $\nu_{C_{alip}-N}$ による吸収が見られる。融点は 250~270°C, ベンゼンに一部可溶, 石油エーテル, メタノールに不溶で, ベンゼン可溶部は $\bar{M}_n=3170$ である。ベンゼン可溶部, 不溶部両者の赤外吸収スペクトルは一致するので不溶部はさらに高重合体と考えられる。室温下の反応で単量体 DAE を酸受容体とした場合の, 単量体仕込み組成による収率, 分子量に関しては一定の傾向は見られず, $\bar{M}_n=900\sim1300$ のオリゴアミドが 5~100% 収率で得られた。

以上のようにアミンと塩化物の縮合によるアルキレンアミン合成ではオリゴマーしか得られず, ポリアミド合成では高重合体は得られるが, ポリアミンへの還元は容易でない。そこでこれらの反応により副生する環状化合物の開環重合を行なった。

3.2 環状アミンの開環重合

結果を表 3 に示したが, *N,N'*-ジフェニルピペラジンは, 実験 No. 2, 4 および 5 の条件で重合した。重合体の赤外吸収スペクトルを図 3 に示したが, 3400 cm⁻¹ に ν_{NH} (2 級), 1320 cm⁻¹ に

図 1 オリゴ(*N*-フェニル)アルキレンアミンの赤外吸収スペクトル
点線は単量体 (DAE)

図 2 ポリアミドの赤外吸収スペクトル

図 3 *N,N'*-ジフェニルピペラジンの開環重合体の赤外吸収スペクトル
点線は単量体のピペラジン

表 3 環状アミンの開環重合^{a)}

No.	単量体	重合条件		重合体	
		温度 (°C)	時間 (hr)	収率 (%)	分子量 ^{b)} $\bar{M}_n$
1	N,N'-ジフェニル ピペラジン	165	10	単量体回収	—
2		250	30	49.2	420
3		250	1	単量体回収	—
4		280	10	54.0	477
5	N,N'-ジフェニル-1,4- ジアザシクロオクタン	300	10	47.3	775
6		250	10	単量体回収	—
7		300~350	1	44.0	1,183 ^{c)}

a): 触媒は $\text{BF}_3 \cdot \text{Ph-O-Ph}$, 10 mol%. b): アセトン可溶部について.
c): THF 可溶部について.

$\nu_{\text{Carom-N}}$, 1220 cm^{-1} に $\nu_{\text{Calip-N}}$ による吸収がみられる。メタノール, アセトン, THF に一部可溶で, アセトン可溶部は mp 70~105°C で, 分子量はピペラジンの 2~4 量体に相当し, 元素分析値は $\text{C}_{9.3}\text{H}_{10.3}\text{N}_{1.0}$ (単量体, $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_1$) の組成を有する。アセトン不溶部は 300°C 以下で融点を認めない。不溶部の赤外スペク

トルは可溶部とほぼ一致し, 希塩酸に溶解する。これらの事実から不溶部は一般に高重合度の線状重合体と考えられる。アセトン不溶部の元素分析では灰分を認めるため, 再現性ある分析値は得難いが, 注意深い脱塩操作により重合体を精製して分析すると, $\text{C}_{8.5}\text{H}_{10.6}\text{N}_{1.0}$ (計算値 $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_1$) となり, さきのアセトン可溶部の分析値とほぼ一致する結果が得られた。

8 員環のジアザシクロオクタンは実験 No. 7 の条件で重合し, 重合体の赤外スペクトルはピペラジンの開環重合体の場合に類似する。THF に一部可溶で, 可溶部は mp 92~114°C, 分子量は約 4 量体に相当し, 元素分析値は $\text{C}_{10.5}\text{H}_{7.7}\text{N}_{1.0}$ (単量体: $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_1$) の組成を有する。THF 不溶部は 300°C 以下で融点を認めず, 希塩酸に溶解し, 赤外スペクトルは可溶部とほぼ一致する。これから, ピペラジンの開環重合体と同じく, 不溶部は高重合度の線状重合体と考えられる。

(1967 年 4 月, 日本化学会第 20 年会講演)

トリル酸誘導体からのポリアミド-イミド

(昭和 43 年 7 月 8 日 受理)

高坂 亨^{*1}・庄野 達哉^{*2}・小田 良平^{*2}

新しいトリカルボン酸の合成を目的として, *m*-ならびに *p*-トリル酸エステルと無水マレイン酸をラジカル的に反応させ, トリル酸のメチル基の部分に無水マレイン酸が付加した構造を持つトリカルボン酸を合成した。このトリカルボン酸はその構造からも明らかなように, 同一分子内に芳香族性と脂肪族性のカルボキシル基を含む新しい多塩基酸であり, 各種重縮合系高分子原料としての応用が考えられるが, ここでは各種ジアミンと重縮合させていったんポリアミド酸としたのち環化させてポリアミド-イミドとし, その性質の一,二を検討した。

このポリアミド酸はアセトン, メタノール, クロロホルム, ベンゼンなどの通常の溶媒には不溶であり, ジメチルホルムアミド, ジメチルアセトアミド, ジメチルスルホキシド, *N*-メチルピロリドン, ヘキサメチルホスホリアミドなどの極性有機溶媒には可溶であり, ジメチルホルムアミド中における還元比粘度は 0.23~0.34 であった。また, このポリアミド酸を脱水閉環させて得られるポリアミド-イミドはその主鎖構造から予想される以上の耐熱性を示し, 窒素ガス中では約 450°C までの加熱に対しほとんど安定であった。

1 緒 言

ポリアミド-イミドは耐熱性高分子の 1 種類としてかなり以前から研究されているのみならず, すでにその工業生産も行なわれているが, これはトリメリット酸無水物のような芳香族トリカルボン酸と, 同じく芳香族ジアミンとを重縮合させたのち, 分子内脱水を行なって閉環させるというプロセスによって作られている模様である¹⁾。芳香族多塩基酸, たとえばこのポリアミド-イミドの原料であるトリメリット酸は石油のリホーミング成分から得られるブソイドクメンの酸化などの方法によって合成されているが, 一般に高価であることが難点とされている。

著者らはこれらに代替し得るようなポリカルボン酸をできるだけ入手の容易な原料から, しかも簡単な方法で合成することを目的とし, Shechter らの方法²⁾を応用し, 次のようなルートによ

て同一分子内に芳香族性と脂肪族性の両者のカルボキシル基を持つトリカルボン酸を合成した。

次にこの新しいトリカルボン酸を各種ジアミンと重縮合させて, トリメリット酸とジアミンとから得られるものとはほぼ同等の熱安定性を持ったポリアミド-イミドが得られた。

なお, ポリアミド-イミドにおける酸成分の相違がポリマーの各種性質におよぼす影響についての詳細な検討は今後の課題とする予定である。

2 実 験

2.1 トリカルボン酸無水物-塩化物, 3-(クロロホルミル-フェニル)-1,2-プロパンジカルボン酸無水物 [I] の合成
市販品の *m*-ならびに *p*-トリル酸を常法に従ってメチルエ

*1 Toru KOUSAKA 日本瓦斯化学工業 (株) 平塚研究所: 平塚市八幡上川原.

*2 Tatsuya SHONO, Ryohei ODA 京都大学工学部合成化学教室: 京都市左京区吉田.

1) Chem. Week, Oct. 3, 1964.

2) H. Shechter et al., J. Org. Chem., 21, 1473 (1957).