ポリピロメリットイミドグアナミン類の合成

(昭和45年5月9日受理)

卯西昭信・結城 章・荒木克彦・本田 格^{*1}

ポリピロメリットイミドグアナミンは2,4-ジヒドラジノ-6-フェニル(またはメチル)-s-トリアジンと無水ピロメリット酸から合成された。ポリマーは二段階に合成された。すなわち非プロトン系極性溶媒中で無水ピロメリット酸とジヒドラジノ-s-トリアジン化合物とを反応させる開環付加反応および熱による脱水閉環反応である。ポリピロメリタミン酸およびポリピロメリットイミドのジメチルスルホキシド中の極限粘度はそれぞれ 0.12~0.38 dl/g および 0.16~0.46 dl/g であった。ポリイミドはジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシドおよびピリジンに溶解した。しかしこのポリマーはもろかった。

モデル化合物は 2,4-ジヒドラジノ-6-フェニル(またはメチル)-s-トリアジンと無水フタル酸より合成された。そしてモデル化合物はポリマーと示差熱分析、熱重量分析、赤外吸収スペクトルで比較された。

1 緒 言

ポリピロメリットイミドは耐熱性高分子、特に熱安定性のよいものとして知られている¹⁾。また s-トリアジン環を有する樹脂としてメラミン樹脂が知られ、これも比較的熱に対して安定である。さらに s-トリアジン環を有するメラミン型線状高分子としてはすでにいくつかの報告がある²⁾。

一方耐熱性を有する s-トリアジン環とイミド環を有する高分子についてはその耐熱性が十分に期待できる。そこで著者らは、さきに 2-アミノ-4, 6-ジヒドラジノ-s-トリアジンと無水ピロメリット酸を反応させて、s-トリアジン環とイミド環を有するピロメリットイミド-メラミンを合成する方法を報告した³⁾。しかしこのポリマーは溶媒に対する溶解性が極端に悪いものであり、この種のポリマーについては、いまだ検討が充分にされていない。

本報告は、s-トリアジン環を有するポリイミドを合成するにあたって工業原料であるベンゾグアナミン、アセトグアナミンより合成する方法を検討した。

さきに 2,4-ジヒドラジノ-6-フェニル(またはメチル)-s-トリアジンはそれぞれベンゾグアナミンまたはアセトグアナミンに無水ヒドラジンを反応させることにより合成できることを報告した⁴⁾。本報告は、これらジヒドラジノ-s-トリアジン化合物と無水ピロメリット酸とを非プロトン系極性溶媒を用いて反応させて、ポリピロメリタミン酸グアナミン(A)を合成し、さらにこれらを加熱閉環させてポリピロメリットイミド-グアナミン(B)を合成した。そしてこれらの溶媒、閉環条件、耐熱性など検討した。

さきに報告したポリピロメリットイミドメラミンより溶解性の良好なものであったのでここに報告する。

2 実 験

2.1 試 料

2,4-ジヒドラジノ-6-フェニル-s-トリアジン(DPT), 2,2-ジヒドラジノ-6-メチル-s-トリアジン(DMT), 2-アミノ-4-ヒドラジノ-6-メチル-s-トリアジン(AHT)は既報の方法⁴⁾で合成した。無水ピロメリット酸は、市販無水ピロメリット酸を無水酢酸で再結晶を2回行ない、これを減圧下で昇華精製した。無水フタル酸は市販無水フタル酸を昇華、精製し、これをただちに使用した。ジメチルスルホキシド(DMSO)は市販品にベンゼンを加え、水を共沸混合物として除去した後、減圧蒸留した。ジメチルホルムアミド(DMF), ジメチルアセトアミド(DMA), N-メチル-2-ピロリドン(NMP)は前報³⁾のように無水にして用いた。

2.2 モデル化合物

2.2.1 N,N'-ビス-(2-カルボキシベンゾイルアミノ)ベンゾグアナミン(V) 精製した無水フタル酸 1.500 g (0.01013 mol) と

*1 Terunobu UNISHI, Akira YUUKI, Katuhiko ARAKI, Itaru HONDA 福井大学工学部工業化学科：福井市文京。

1) C. E. Sroog, A. L. Endrey, S. V. Abrano, C. E. Berr, W. M. Edwards, K. L. Olivier, *J. Polym. Sci.*, A, 3, 1373 (1965); G. M. Bower, L. W. Frost, *J. Polym. Sci.*, A, 1, 3135 (1963).

2) H. K. Reimschuessel, A. M. Lovelace, E. D. Hgaerman, *J. Polym. Sci.*, 40, 270 (1959); Z. N. Pazenko, *Sim. Fiz. Khim. Poliveretanov*, 1967, 41; *Chem. Abst.*, 69, 97267 C (1968); G. F. Ehlers, J. D. Ray, *J. Polym. Sci.*, A, 2, 4989 (1964); G. F. Ehlers, J. D. Ray, *J. Polym. Sci.*, A, 4, 1645 (1966).

3) 卯西昭信, 岸本英樹, 本田 格, 工化, 72, 1110 (1969).

4) 卯西昭信, 大前忠史, 藤原 守, 本田 格, 有機合成化学, 28, 346 (1970).

表 1 合成条件および結果

実験番号	DPT または DMT		無水ピロメリット酸		溶媒 (ml)	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	収率 ^{*3} (%)	加熱条件			収率 ^{*4} (%)	[η] ^{*5}	
	(g)	(mmol)	(g)	(mmol)					温度 (°C)	時間 (hr)	圧力 (mmHg)		(A)	(B)
1	0.5231 ^{*1}	2.408	0.5253	2.408	DMA	11	20	66	120~130	8	2~5	99	0.35	0.36
2	0.5120 ^{*1}	2.357	0.5142	2.357	DMF	8	20	61	"	"	"	99	0.22	0.22
3	0.4988 ^{*1}	2.296	0.5008	2.296	DMSO	7	25	75	"	"	"	100	0.38	0.46
4	0.5961 ^{*1}	2.744	0.5986	2.744	NMP	8	20	67	"	"	"	99	0.30	0.31
5	0.9980 ^{*2}	6.432	1.4030	6.432	DMSO	10	25	82	"	"	"	100	0.21	0.24
6	0.9617 ^{*2}	6.198	1.3519	6.198	DMA	15	20	70	"	"	"	99	0.14	0.18
7	1.0188 ^{*2}	6.566	1.4322	6.566	DMF	15	20	80	"	"	"	99	0.15	0.18
8	1.0356 ^{*2}	6.674	1.4558	6.674	NMP	15	20	51	"	"	"	100	0.12	0.16

*1 DPT *2 DMT *3 (A) の収率 *4 (A) から (B) の収率 *5 DMSO 30°C

DPT 1.100 g (0.005064 mol) を DMA 6 ml 中で 1 時間, 20°C 以下でかきまぜた。混合と同時にわずかに発熱が認められた。つぎにこれを水中に投入して白色粉末を得た。水で洗浄後, 乾燥した。収量 1.69 g (収率 65.0%), mp 336~337°C (急熱)。

分析値 C: 57.99%, H: 4.03%, N: 19.39%

C₂₅H₁₉N₇O₆ としての計算値

C: 58.48%, H: 3.73%, N: 19.10%

2・2・2 N,N'-ビスフタルイミド-ベンゾアナミン (VI) 無水フタル酸 1.500 g (0.01013 mol) と DPT 1.100 g (0.00506 mol) を DMA 6 ml 中で混合し, これを 120~130°C で 2.5 時間加熱し, 一夜放置すると白色沈殿をえた。これを水で洗浄後, 乾燥した。収量 2.30 g (収率 95%)。これを DMA で再結晶した。mp 353~355°C。

分析値 C: 62.29%, H: 3.76%, N: 19.99%

C₂₅H₁₅N₇O₄ としての計算値

C: 62.89%, H: 3.17%, N: 20.54%

また別に (V) を 120~130°C, 30 mmHg, 3 時間保っても (VI) と同一の化合物 (mp 352~355°C) がえられた。赤外吸収スペクトルおよび混融試験によりこれを確認した。

2・2・3 N,N'-ビス-(2-カルボキシベンゾイルアミノ)アセトグアナミン (VII) および N,N'-ビスフタルイミド-アセトグアナミン (VIII) DMT 0.5383 g (0.003469 mol) と無水フタル酸 1.0211 g (0.006894 mol) を DMSO 6 ml 中で 4 時間, 室温でかきまぜた後, 水中に投入して白色沈殿を得た。これを水で洗浄した後, 乾燥して (VII) 0.94 g (収率 60%), mp 334~336°C (急熱)。

分析値 C: 52.99%, H: 3.92%, N: 21.45%

C₂₀H₁₇N₉O₆ としての計算値

C: 53.22%, H: 3.85%, N: 21.27%

これを 120°C, 20~30 mmHg で 8 時間保つと (VIII) 0.81 g (収率 58%) を得た。DMA: H₂O=1:1 で再結晶を行ない mp 353~354°C を得た。

分析値 C: 57.57%, H: 3.27%, N: 23.97%

C₂₀H₁₃N₉O₄ としての計算値

C: 57.82%, H: 3.16%, N: 23.61%

また DMT 1.0205 g (0.006577 mol) と無水フタル酸 1.9359 g (0.01307 mol) を DMA 10 ml, 4 時間, 120°C に保っても (VIII) と同一化合物 1.61 g (収率 60%) (粗融点 334~342°C) が得られた。精製し, 赤外吸収スペクトルおよび混融試験により確認した。

2・3 重合反応

2・3・1 ポリピロメリタミン酸グアナミン DPT または DMT

を精秤し, 溶媒中に加え, 1 時間かきまぜて十分懸濁させた後, これに DPT または DMT と当量量の無水ピロメリット酸を加え, 均一溶液になるまでかきまぜを行なった。生成した粘稠な溶液を水中に投入して析出した沈殿を乾燥し, (I) または (III) を得た。

2・3・2 ポリピロメリットイミドグアナミン (I) または (II) を 2~5 mmHg, 120~130°C で 8 時間保つと脱水閉環して黄色に変化し, (II) または (IV) が生成した。

2・4 示差熱分析および熱重量分析

前報³⁾に記載のように行なった。

3 結果および考察

3・1 重合反応

ポリピロメリタミン酸グアナミン (A) およびポリピロメリットイミドグアナミン (B) の合成条件および結果を表 1 に示す。つぎにポリマー (B) の元素分析結果を示す。

重合反応は溶媒が DMSO の時, 収率, 生成ポリマーの粘度で最良の結果を示した。このポリマーは, ポリピロメリタミン酸構造を有している時は, 白色粉末であるが, 閉環するとわずかに淡黄色に着色してくる。R=NH₂ の場合は, ポリピロメリタミン酸構造を有している時, DMSO に溶解したのみで閉環するとまったく溶解しなかった³⁾。このアミノ基の代りにメチル基またはフェニル基になるとその溶解性が大きくなった。つぎにその溶解性を表 3 に示す。

表 2 ポリマー (B) の元素分析

実験番号	計算値 (%)			分析値 (%)		
	炭素	水素	窒素	炭素	水素	窒素
1	57.15	2.27	24.55	56.57	2.01	23.95
2	"	"	"	55.46	2.23	24.38
3	"	"	"	56.87	2.07	23.96
4	"	"	"	56.09	1.95	23.71
5	49.86	2.09	29.07	46.65	1.82	29.05
6	"	"	"	48.81	1.98	28.65
7	"	"	"	48.34	1.85	28.72
8	"	"	"	48.35	1.91	28.51

表 3 ポリマー (B) の溶解性

	I	II	III	IV
DMF	+	+	+	+
DMA	+	+	+	+
DMSO	+	+	+	+
NMP	+	+	+	+
ピリジン	+	+	+	+
濃硫酸	+	+	+	+
10% aq NaOH	+	+	+	+
m-クレゾール	-	-	-	-

+: 可溶 - : 不溶

これらポリマーは非プロトン系極性溶媒に溶解性を示した。硫酸への溶解は着色がひどく、分解をとまなっているものと考えられる。

このポリマー溶液をガラス板上に流し、乾燥してえられたフィルムはいずれももろく、堅いフィルムであったが、(II)の方が(IV)と比較してより柔軟性に欠けていた。

閉環反応は、120～130℃、20～30 mmHg で8時間保つことにより行なわれた。閉環反応を8時間以上保ったものと8時間保ったものと赤外吸収スペクトルを検討したが、反応は8時間以内で完了していることがわかった。

3・2 熱重量分析 (TGA) および示差熱分析 (DTA)

(V) および (VI) の示差熱分析および熱重量分析曲線を図1に示す。

(V) の TGA 曲線は 130～200℃ にかけて少しずつ減量して繰返し単位当り水2分子に相当する量の約7%が減量した。これと同じ温度範囲において DTA 曲線で吸熱現象が見られた。1気圧下、昇温速度 5℃/min で加熱すると閉環反応は 130℃ より始まる。しかし室温に保たれたデシケーター中でも減圧下では閉環することが認められた。340～345℃ でさらに吸熱現象が見られた。これは (V) が熱により (VI) になり、その融解である。毛細管で測定した融点(緩熱)とはほぼ一致した。融解後、400℃ 付近より分解にもとづく発熱現象が見られた。これは (I), (II) の分解ともほぼ一致しており、原子間の結合の弱い所の切断による分解であることがわかった。この弱い結合は、前報⁵⁾の結果よ

図1 (V), (VI) の DTA 曲線および TGA 曲線
.....: (V), —: (VI), 昇温速度 300℃/hr

図2 (I) および (II) の DTA 曲線および TGA 曲線
.....: (I), —: (II), 昇温速度 300℃/hr

りその熱分解温度がほぼ一致することより N-N 結合と考えられる。

つぎに (I) および (II) の DTA 曲線, TGA 曲線を図2に示す。

(I) の DTA 曲線の吸熱現象は 100～220℃ で示し, TGA 曲線で (II) との差が繰返し単位当り2分子の水の量約9%となった。すなわち 100℃ 付近より脱水閉環反応が始まり, 220℃ で閉環反応が完了していることがわかった。さらに 400℃ より減量し出し, 発熱しているのでここで分解が開始されたことがわかった。TGA 終了後, 試料は融解した様子はなく, 粉末状ポリマーが黒化していただけであった。

(III), (IV) および (VII), (VIII) の場合も同じような現象を示していた。(III), (IV) および (VII), (VIII) の DTA 曲線および TGA 曲線を図3, 4に示す。

(VII) の DTA 曲線は (V) よりも低温度で吸熱現象を示しており, s-トリアジン環の置換基がメチル基である方がフェニル基

図3 (III) および (IV) の DTA 曲線および TGA 曲線
.....: (III), —: (IV), 昇温速度 300℃/hr

図4 (VII) および (VIII) の DTA 曲線および TGA 曲線
.....: (VII), —: (VIII), 昇温速度 300℃/hr

表4 (I)～(VIII) の赤外吸収スペクトル

	イミド環 (cm ⁻¹)	アミド+ s-トリアジン環 (cm ⁻¹)	s-トリアジン環 (cm ⁻¹)
I	—	1650～1700	1540, 825
II	1800, 1740, 1345	—	1545, 835
V	—	1650～1700	1545, 825
VI	1800, 1735, 1343	—	1545, 825
III	—	1650～1700	1550, 805
IV	1800, 1740, 1355	—	1550, 810
VII	—	1650～1700	1550, 805
VIII	1800, 1740, 1350	—	1540, 810

である場合よりも閉環反応がおこり易いことがわかった。

3・3 赤外吸収スペクトル

赤外吸収スペクトルの特性吸収を表4に示す。赤外吸収スペクトルにおいても、それぞれピロメリタミン酸構造およびピロメリットイミド構造を支持し、モデル化合物と相当するポリマーはよ

い一致を示した。アミド基のカルボニルの吸収はs-トリアジン環の吸収と重なって幅広く見られた。

元素分析を担当した当研究室下村与治技官、高岡道夫技官に感謝します。

— ノ — ト —

希土類元素酸化物とビスマス酸化物の反応

(昭和45年6月29日受理)

松本 久司^{*1}・足立 吟也^{*2}・塩川 二郎^{*2}

1 緒 言

希土類元素を含む複合酸化物についてはかなり研究されている。著者らも第Vb族元素であるアンチモンの酸化物と希土類元素酸化物との複合酸化物を合成したが²⁾、アンチモンと同族であるビスマスの酸化物との反応に関してはまったく未知であるのでこの系について若干検討した。検討したのは酸化ランタン-酸化ビスマス系および酸化プラセオジム-酸化ビスマス系で、前者の場合は原子比が2:1の、後者の場合は3:1と1:1の複合酸化物を得た。

2 実 験

酸化ランタン La_2O_3 、または酸化プラセオジム Pr_6O_{11} (いずれも99.9%以上、アメリカンポタッシュ製)と酸化ビスマス(99.9%、半井化学薬品株式会社)とを所定量、秤取し充分混合し、所定の温度(850~1350°C)で加熱した。系の熱重量分析には理学電機サーモフレックスを、生成物の粉末X線回折には同社製ガイガーフレックス($\text{CuK}\alpha$ 線, Ni フィルター)を使用した。また生成物はいずれもヘキサミンを指示薬とするEDTAによるキレート滴定法でランタン、プラセオジムおよびビスマスを定量した。この結果から酸素量も算出した。

3 結 果 およ び 考 察

希土類元素酸化物(La_2O_3 、あるいは Pr_6O_{11})と酸化ビスマス(Bi_2O_3)の混合粉末を空气中、850~1350°Cで加熱(2.5hr)し、生成物の粉末X線回折および化学分析を行なった結果、酸化ランタン-酸化ビスマス系では両酸化物中の金属原子の比が2:1のと

き化学量論的に反応し、加熱温度が1200°Cのとき未反応物の回折線の共存しないものが得られた(表1)。

酸化プラセオジム-酸化ビスマス系は1200°Cで加熱すると金属原子の比が3:1および1:1の複合酸化物が得られた。中間組成である3:2, 2:1のものについても検討した結果、いずれも生成した複合酸化物の共存するものであることが明らかになった。なお得られた生成物は原料の酸化プラセオジムと同形の立方晶系で格子定数は3:1のものが $a=5.520\pm0.006\text{Å}$ 、1:1のものが $a=5.571\pm0.004\text{Å}$ であった。表2, 表3に格子面の指数との関係を示した。

それぞれの系について熱重量分析を行なった結果を図1に示す。

(1) 酸化ランタン-酸化ビスマス系では1200°C付近までは重量変化はないが、1350°C以上で熱分解をはじめ酸化ビスマスを蒸

表1 $\text{La}_4\text{Bi}_2\text{O}_9$ ($2\text{La}_2\text{O}_3\cdot\text{Bi}_2\text{O}_3$) のX線回折線の観測値

面 間 隔 (Å)	相 対 強 度 (I/I_0)	面 間 隔 (Å)	相 対 強 度 (I/I_0)
3.645	8	1.980	33
3.373	39	1.720	13
3.241	100	1.701	28
2.829	54	1.691	13
2.013	31	1.622	10

表2 $\text{Pr}_6\text{Bi}_2\text{O}_{12}$ ($3\text{Pr}_2\text{O}_3\cdot\text{Bi}_2\text{O}_3$) のX線回折線の観測値

立方晶系 $a=5.528\text{Å}$

格子面の指数 (hkl)	相 対 強 度 (I/I_0)	面間隔の観測値 (Å)	面間隔の計算値 (Å)
111	100	3.190	3.185
200	44	2.761	2.760
202	49	1.949	1.951
113	40	1.663	1.666
222	9	1.595	1.593

表3 $\text{Pr}_6\text{Bi}_6\text{O}_{18}$ ($\text{Pr}_2\text{O}_3\cdot\text{Bi}_2\text{O}_3$) のX線回折線の観測値

立方晶系 $a=5.571\text{Å}$

格子面の指数 (hkl)	相 対 強 度 (I/I_0)	面間隔の観測値 (Å)	面間隔の計算値 (Å)
111	100	3.218	3.214
200	33	2.786	2.785
220	29	1.971	1.969
113	26	1.679	1.680
222	7	1.608	1.610

*1 Hisashi MATSUMOTO 神戸市立工業高等専門学校：神戸市垂水区舞子台。

*2 Ginya ADACHI, Jiro SHIOKAWA 大阪大学工学部：吹田市山田上。

1) たとえば, R. Roth, "Progress in the science and technology of rare earths. Vol. 1", edited by L. Eyring Pergamon Press. N. Y. (1964), p. 167.

2) G. Adachi, T. Kawahito, H. Matsumoto, J. Shiokawa, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 681 (1970).