資 料

ベンゼンの重合体—(ポリフェニル)—について UDC 678.746.2

The polymers of benzen -polyphenyls-

三 原 一 幸*・長 倉 潔*
MIHARA Kazuyuki, NAGAKURA Kiyoshi

1. は じ め に

電気伝導性塗料に関してはすでに三原¹⁾の紹介があるが、最近高分子化合物に対して電気伝導性や耐熱性などの金属的要素を付与しようとする新しい試みがなされている。電子が分子から分子へ自由に動き回れるか、あるいは移動しうる陽孔（電子が抜けた孔）が存在するならばその高分子体は電気伝導性となる。電子が分子から分子へ移動するためには、電子が励起されねばならぬが、その際励起エネルギーが小さいほどよい。

ベンゼンの原子軌道の模型は図-1に示すように、炭素原子はそれぞれ両隣りの炭素原子および水素原子と σ の結合をし、同一平面上にあってベンゼンの骨格をつくっている3本の SP^2 軌道（図-1, b）と、さらにそのベンゼン核の面に垂直方向に π 電子が $2P_z$ 軌道で存在し（図-1, c）左右両隣りの炭素原子の π 電子と全く同じように重なっている（図-1, a）。 c_1 の π 電子は c_2 および c_6 の π 電子と結合をつくっているが、それぞれ相互にその位置を交換し移動することができる。同様に c_2 の π 電子は c_1 と c_3 に交換移動が可能であり、もし c_1 の π 電子が c_2 に移動していたならば、それは c_3 にまで行けることになる。このようにして c_1 の π 電子は $c_1 \rightarrow c_2 \rightarrow c_3 \rightarrow c_4 \rightarrow c_5 \rightarrow c_6 \rightarrow c_1$ のように一巡して元に戻ることができる。それゆえすべての π 電子は分子内を自由に動き回ることが可能である。

このように π 電子の分子軌道同志を重なり合うように多数の共役化した2重結合を規則正しく配列し結晶化すれば、移動するための電子の励起エネルギーは小さくてよく、電導性となりやすい。また共役2重結合をもつ炭素原子は SP^2 軌道を取り、平面構造が予測される。結晶性、平面構造高分子は上述のように電気伝導性をもつばかりでなく、耐熱性、あるいは耐薬品性が高い樹脂と

して注目されている。

ベンゼンは典型的な共役2重結合化合物であり、これがさらに多数連なれば上述の諸性状が一層強く現われてくることであろう。塗料工業において、安価でかつ容易に入手しうるベンゼンを単に溶剤としてばかりでなく、

(a) π 電子軌道

(b) σ 電子軌道

昭 40, 6. 10 受理

* 大阪ワニス工業(株)東京研究所
東京都大田区蒲田 4-1-8

(c) π, σ 電子軌道 (H原子は省略)

図-1 ベンゼンの原子軌道

合成原料として用いて適当な重合体を得られるならば興味あるものができると考えられる。ベンゼン重合体すなわちポリフェニルは未だ実用化されていないが、最近ベンゼンモノマーからそのホモポリマーへの重合が初めて成功したという報告もあり、その重要性が認められている。

2. 合 成 法

2.1 Fittig, Ullman 縮合反応

ハロゲン化ベンゼンと金属との反応によるもので、従来ポリフェニルの一般的合成法として用いられてきた。

Mが Na の場合が Fittig 反応, Cu の場合が Ullman 反応である。この反応機構については

①金属アルキル中間体説

②ラジカル反応説

の両説があり確定していない²⁾。

Ullman 反応³⁾は主として対称ビフェニルの合成に用いられる。有機半導体としての性質はフェニル核の数が多いほど向上するはずであるが、Ullman 反応では Sexi-フェニル程度のオリゴマー以上の高縮合度のものをうるのは困難である。Sexi-フェニルは有機半導体あるいはシンチレーター用として興味をもたれ、芳香族ヨウ素化合物から 2, 3 つくられている⁴⁾⁻⁶⁾が、いずれも純度が悪く、収率も低く実用的でない。野崎ら⁷⁾は 4-iodoterp-phenyl と銅粉末とを 280°C で Ullman 縮合を行ないさらに繰り返し真空昇華を行なって、40~80% の高収率で、高純度の Sexi-フェニルを得た。このものの性状は融点 428~429°C、で液状結晶状態をつくり、543°C で透明となる。またヨウ素や銅などの不純物を含有せず、シ

ンチレーター用として単一大結晶をつくることのできる。

さらに *p*-ジクロロベンゼンと活性銅とを加熱反応することによりポリフェニルをうる⁸⁾との報告があるが、ベンゼン核の置換ハロゲン基の反応性は $I > Br > Cl$ の順であり、Br, Cl 化合物は *o*-, または *p*-位に電子吸引基が存在しなければならない。溶媒としてジメチルホルムアミドを用いると収率をあげることができる⁹⁾。Edward ら¹⁰⁾は Fittig 反応により *p*-ジクロロベンゼンと KNa₂ 合金との縮合で炭素 6 員環を約 34 個含有する高分子量の *p*-ポリフェニルを得た。

生成物は構造が一定しておらず、5 Cl/mol. 程度の塩素を含み、キノイド形特性をもっていることをスペクトル的に確認した。ポリフェニルは一般に溶解性がないが、このものはベンゼン、ピリジン、クロロホルム、などに溶解することが特長であり、溶液粘度は低粘度であって、高分子電解質のような異常現象を示し、 $\eta_r/C-C$ の関係図 (η_r : 比粘度, C : 溶液濃度) に極大値があり、濃度 1% 溶液で一定値となる。 $\eta_r/C-C$ の関係が極大を示す領域ではせん断力が減少すると η_r/C が増大する。これらのことから、このポリマーは主として *p*-ポリフェニルを主体とする剛直な線状ポリマーであることが推定される。融点 550°C 以上の茶褐色固体である。

2.2 リチウム化合物による縮合反応

芳香族臭素化物を *n*-ブチルリチウムで処理すると相当する芳香族リチウム化物を生じる¹¹⁾。

このものをエーテル溶液として CoBr₂ を加えて数日間還流し、酸化するとポリフェニルを生じる¹²⁾。

この場合空気や乾燥酸素などで酸化するとハイドロキノンとなる。(9)の反応を *p*-フェニレンジリチウム (I) で行なうと、ベンゼン環を 7~8 個含み、エーテル不溶性のポリフェニルとなり、収率は 80% であるが、4,4'-ジリチウム・ビフェニル ($\text{Li}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Li}$) (II) で行なうとベンゼン環を 2~4 個含有する混合物で、エーテル可溶性のものが、収率 50% で得られる。これ

らのオリゴマーの電気伝導度は $10^{-10} \sim 10^{-12}$ mho/cm を示す。

ジハロゲン化物に脱ハロゲン剤として粉末 Li を用い、さらに無水テトラヒドロフラン (T. H. F.) を溶媒にすれば副反応を起こすことなく、低温 ($-20^\circ \sim -60^\circ \text{C}$) で数時間の反応により収率よく高分子量の線状ポリマーをうることができた¹³⁾。これは副生するハロゲン化リチウムが T. H. F. に可溶なために副生物が脱ハロゲン化剤を被覆して反応を抑制しないからであって、ヘキサクロロベンゼンのような他の触媒では縮合させることができないものも本法によると可能である。

生成物は T. H. F. に可溶で軟化点が 250°C 、耐熱性が大であり、塗料およびプラスチック製造用原料として有効なポリ芳香族樹脂であるといわれる。

縮合剤として Ti, V, Co などのハロゲン化物を用いるものや¹⁴⁾、ベンゼンのリチウム誘導体とジフェニルとかから酸触媒を用い平均重合度 8~10 の *p*-ポリフェニレンオリゴマーを合成する方法もある¹⁵⁾。Winkler ら¹⁶⁾は *o*-ジリチウムベンゼンを遷移金属の塩化物で酸化縮合し、*o*-ポリフェニルを得た。

生成物はベンゼン環 1~8 個のものができ、使用する遷移金属原子の 3d 軌道上の電子数と相関関係があるらしいが確かでない。

2.3 Grignard 反応

Woods らは¹⁷⁾ 3-エトキシ-2-シクロヘキサノンと Grignard 試薬との反応で段階的に novic phenyl (ベンゼン環 9 個) までの種々のポリフェニルを合成している。

(VI) と (VIII) とは異性体である。

$R \cdot M = R \cdot MgBr$, または $R \cdot Li$,

$R = C_6H_5$, *o*-, *m*-, *p*-

$C_6H_5 \cdot C_6H_4$,

(XI) の化合物の性状は表-1 のとおりである。

表-1 ポリフェニル (XI) の性状

R	m. p. (°C)	λ_{max} (m μ)	溶 媒
C_6H_5	235~236	261	<i>o</i> -キシレン
<i>o</i> - $C_6H_5 \cdot C_6H_4$	165~166	263, 240	ベンゼン エタノール
<i>m</i> - $C_6H_5 \cdot C_6H_4$	186~188	257	<i>o</i> -キシレン
<i>p</i> - $C_6H_5 \cdot C_6H_4$	268~269	282	<i>p</i> -Cymene
4- <i>m</i> -terphenyl	305~306	281	"

同様にして種々の分枝状ポリフェニル¹⁸⁾や *m*-ポリフェニル¹⁹⁾, *o*-ポリフェニル²⁰⁾が合成されている。

2.4 シクロヘキサジエンの重合

Marvel ら²¹⁾はシクロヘキサジエンをチグラー触媒を用いて重合し、ポリ-1, 3-シクロヘキサジエンを得、さらにクロラニルで酸化、脱水素を行なって *p*-ポリフェニルを得た。

生成物は分子量 5,000~10,000 (ベンゼン環 60~120) で融点 530°C 以上、高結晶化度の茶褐色固体で、濃硫酸にわずかに溶解する。不純物が含まれているが、*p*-ポリフェニルを主成分とするもので、*p*-線状ポリマーという点で前述の Edward らの Fittig 反応と共に注目されている。

Erofeev ら²²⁾も同様に 1,3-シクロヘキサジエンをヘプタン溶液中、0~−40°C で重合を行なっている。不溶性部分の量が最大になる条件は反応温度 −20°C、触媒の TiCl₄ 量 0.07 mol/l 程度であり、その分子量は 2404 のポリフェニルである。Kern ら²³⁾もフェニルシクロヘキサジエンからクロラニル酸化により *o*-ポリフェニルを合成した。

2.5 ベンゼンの重合

ベンゼンの重合に関してはかなり古くから研究が行なわれていた。FeCl₃²⁴⁾あるいは AlCl₃ または AlBr₃²⁵⁾のようなフリーデル・クラフト型触媒を用いるもので、いずれもカ酷的な条件であって複雑な polynuclear 構造をもつ黒色固体であった。

Cleveland の Case 技術研究所の Kovacic らはベンゼンの重合に関する一連の研究を行ない、はじめ FeCl₃ Brönsted acid (水、酢酸、ニトロエタンなど) 系触媒を用い、80°C、2時間の反応でベンゼンのカチオン重合を行ない、黒褐色固体を得た²⁶⁾。ところがこの生成物は複雑な構造の polynuclear 化合物であって、線状ポリマーではなかった。

最近彼らは上述のカチオン重合機構をさらに一歩進めてルイス酸-水-酸化剤の3成分を含む系でゆるやかに反応を行ない、低温短時間でベンゼンから線状ポリフェニルの合成に成功した。生成物は元素分析、I. R., X線回析、熱分解 G. L. C., 酸化分解、溶解性、色、耐熱性などの試験結果から *p*-ポリフェニルを主成分とすることが認められた。

AlCl₃-水-CuCl₂ 系の場合は AlCl₃ が触媒、水が助触媒となり、CuCl および HCl が副生されることから CuCl₂ が酸化剤として働くことが認められた²⁷⁾。

ベンゼン 1 mol, AlCl₃ 0.5 mol, CuCl₂ 0.5 mol の混合物に窒素気流中で水 1 ml を滴下し、35~37°C、30 分で反応し塩素ガスを発生して微細、淡褐色固体の生成物をうる。反応条件と生成物の性状は表-2 に示すとおりである。

表-2 AlCl₃-CuCl₂-水系によるベンゼンの重合

温度 (°C)	時間 (分)	生成物 <i>p</i> -(ポリフェニル)					
		収率 (g)	元素分析 (%)				C/H 原子比***
			収率 (%)**	C	H	Cl	O
35~37	15	11.0	58	93.38	5.36	0.62	1.45
"	30	12.0	63	92.87	5.25	0.73	1.47
80*	60	11.7	62	92.80	4.99	1.80	0.80

(注) ベンゼン : AlCl₃ : CuCl₂ : 水 = 1 : 0.5 : 0.5 : 1 (モル比)

* 初期 35~40°C で 30 分反応後昇温。

** CuCl₂ を基礎とした収率

*** *p*-ポリフェニルの理論値 C/H=1.5

触媒として 5 塩化モリブデン (MoCl₅) を使用する場合²⁸⁾の反応条件と生成物の性状は表-3 のとおりであるが、MoCl₃, HCl を副生し、MoCl₅ は触媒と同時に前述の CuCl₂ と同様に脱水素酸化剤としての作用をする。

表-3 MoCl₅ 触媒によるベンゼンの重合*

助触媒 種類	量 (モル)	温度 (°C)	時間 (分)	収率 g/mol NoCl ₅	色	生成物 <i>p</i> -ポリフェニル 元素分析(%)			C/(H+Cl) 原子比
						C	H	Cl	
水	0.25	50	30	4.4	黄褐	91.71	5.28	2.72	1.45
"	"	50~55	100	8.9	褐	89.25	4.66	4.66	1.56
"	"	"	300	9.9	黒褐	89.63	4.74	4.16	1.55
"	"	40~43	100	8.5	淡褐	91.14	4.76	3.04	1.57
"	"	80	100	9.6	黒褐	85.41	3.94	9.07	1.71
TiCl ₄	0.01	"	100	21.2	"	85.16	3.83	9.98	1.74
.....		"	120	13.0	"	76.43	2.63	19.74	2.00

* ベンゼン : MoCl₅ = 2.5 : 0.5 (モル比)

生成物中には塩素化合物も存在しており, MoCl₅ が芳香族の塩素化やあるいは塩素がカルボニウムイオンの生長反応に役立ち, *p*-クロロフェニル末端基として存在することを示している。助触媒の水がない場合あるいは高温反応では収率が增大するが, 塩素含有量, C/H の比が大となり色も褐色から黒褐色になる。この場合は多環状ポリマーも生成するためである。助触媒として TiCl₄ を用いると収率が大きくなっているが, この原因については不明である。

触媒として FeCl₃ を使用する場合²⁹⁾は MoCl₅ の場合と同様に FeCl₃ が触媒と酸化剤の両作用をもち, FeCl₂ と HCl とを副生する。

ベンゼン : FeCl₃ : 水 = 2 : 1 : 1 モルで反応を行なう場合, 70°C, 30 秒でかなり反応が進むがさらに高温長時間反応を行なうと黒褐色多環状化合物を生じやすい。これは一度生成したポリフェニルがさらにベンゼン, FeCl₃ などと反応して環化するためであると考えられている。

これらルイス酸-酸化剤を含む系におけるベンゼンの重合機構に関してはつぎのように説明されている³⁰⁾。

以上のような酸化カチオン重合である。

多環状ポリマーの生成の際は FeCl₃ : H₂O = 1 : 1 モルの場合が収率が高く, HCl の発生速度がすみやかであり, 水が助触媒として有効に作用することが認められた²²⁾が, *p*-ポリフェニルの重合においては水の添加量が多くなるにつれて収率が低下し, 生成物中の酸素含有量が增大する。水は AlCl₃ を加水分解し触媒能力を低下させるためであって収率を上げるには触媒濃度を高くしなければならない。しかしながらルイス酸によるオレフィンの重合では, Brönsted acid が助触媒として必要であることが認められており, 反応開始剤として少量の水あるいは Brönsted acid が必要となる。さらに生成ポリマー中に酸素が含まれることから, これが停止反応に寄与していることが考えられる。

AlCl₃-CuCl₂ 系においては AlCl₃ : CuCl₂ = 2 : 1 モル比で最高の収率となる。酸化剤としての CuCl₂ の作用はルイス酸の作用より大であるが, 前述のように FeCl₃, MoCl₅ などは触媒と酸化剤の両作用をもっている。これらの酸化剤は 1,4-シクロヘキサジエンの脱水素によるベンゼンの生成に役立つことからポリフェニルの場合も停止反応時の脱水素芳香族化に寄与していることが認められる。

しかしルイス酸の共存下において, はじめて酸化剤としての効果を示し, CuCl₂ 単独では脱水素反応は起きない。さらに CuBr₂, PbO₂, MnO₂, N₂O₃, NO₂ クロラニル, *p*-ベンゾキノンなどが酸化剤として役立つが, AlCl₃-CuCl₂ 系が最も良好であった。ベンゾキノンは生長カルボニウムイオンと反応して生長反応を抑制し, クロラニルや酸化窒素などは反応停止剤として作用するので, 生成物中に硝酸塩が認められる。この触媒による場合は生成物の縮合度は 8 程度であり, またベンゾキノンやクロラニルは *p*-ポリフェニルとなるよりも多環状化合物になりやすい。FeCl₃ や MoCl₅ は核塩素化反応を起こ

2.8 置換ポリフェニル

加熱ベンゼン核に側鎖を導入すると溶解性がよくなる。

Kern ら⁴⁰⁾は Fittig-Ullman 反応でメトキシ置換 *p*-ポリフェニルオリゴマーの合成を行ない、また松尾ら⁴¹⁾はアルキルベンゼンについて $\text{AlCl}_3\text{-H}_2\text{O-CuCl}_2$ 系触媒による重合を検討し、分子量 1300 程度のポリトルエンを得た。反応に際しては温度による影響が大きい。0～15℃の反応ではベンゼン単独重合の場合よりも収率がよいが、反応温度を 80℃ にするとトルエンの重合もベンゼンの重合も両者間の差が余りなくなる。またベンゼンとトルエンとを共縮合させる場合、10℃ ではホモポリマーが得られないが 80℃ では共縮合が得られる。キシレンやイソプロピルベンゼンではほとんど重合物が得られなかった。

岩田ら⁴²⁾は $\text{AlCl}_3\text{-CuCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系触媒を用いて、トルエン、*o*-, *m*-, *p*-キシレン、エチルベンゼン、クロルベンゼン、安息香酸エチルなどの重合を行なっている。

ポリキシレンはベンゼンと同様の方法により合成され、耐熱、耐薬品性の樹脂となるが、 α, α' -ジハロゲン化 *p*-キシレンを水の共存下でニッケルあるいはコバルト金属末と反応させるか⁴³⁾、あるいはそれらにアルコールを併用してつくることのできる^{44,45)}。またジ-*p*-キシレンを 450～700℃ で熱分解することにより *p*-キシレン共重合体を合成する特許がある⁴⁶⁾。

3. 性 状

有機半導体化合物における電気伝導は分子内の電子の移動性、すなわち電子の励起エネルギーに関係がある。また不飽和結合や非電子対のような励起されやすい電子をもった化合物に紫外線や可視光線などを当てると特定波長の光を吸収する。光量子が吸収されるということは $h\nu$ なるエネルギーを与えられたことになる。それゆえこれら電子吸収スペクトルの吸収極大波長 ($\lambda_{\max}$) と電導性とは相関関係がある。ベンゼン誘導体ではつぎのようにエチレン吸収帯 (E-吸収帯) とベンゼン吸収帯 (B-吸収帯) との 2 つの吸収帯がみられるが、E-吸収帯の方が吸収強度が大きい。

表-6 ベンゼン吸収帯

吸 収 帯	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$
E-吸 収 帯	200～265 m μ	3,500～90,000
B-吸 収 帯	255～300 "	150～2,500

p-フェニル化合物においてベンゼン環の数と $\lambda_{\max}$ との間には一定の関係式がある⁴⁸⁾。

$$(\lambda_{\max})^2 = A - BC^n \quad (21)$$

(A, B, C は常数, C は溶媒に無関係, n は両端のベンゼン環を除いたベンゼン環の数)

この式はポリエン化合物における共役系の主吸収帯の極大波長との関係式と同じであり、すなわち *p*-ポリフェニルの E-吸収帯に相当している。したがって共役系の数が増すと $\lambda_{\max}$ は長波長側につれ、吸収強度も増大する。ところが *m*-ポリフェニルでは互に隣接している 2 個のベンゼン環のみの共役で、他のベンゼン環には影響をおよぼさないで、ベンゼン環が増大しても $\lambda_{\max}$ はビフェニルと同じで変化しないが、その吸収強度だけが大きくなるにすぎない。クロロホルム溶液における吸収極大波長と強度は表-7 のとおりである。

Davydov⁴⁹⁾ は *p*-ポリフェニルにおいて共役系の吸収帯の位置とベンゼン環の数との関係を定量的に表わす式を導いている。

$$\Delta E_{\min} = A - 2 |M| |\cos[\pi/(n+1)]| \quad (22)$$

($\Delta E_{\min}$: 共役吸収帯に相当する遷移エネルギー, M : 隣接するベンゼン環間の相互作用, n : ベンゼン環の数)

n が大になれば吸収帯は長波長側につれる。Gillman

表-7 ポリフェニルの電磁波吸収

ポリフェニル	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$
<p>(<i>p</i>-ポリフェニル)</p>		
$n=0$	251.5 m μ	18,300
1	280	25,000
2	300	39,000
3	310	62,500
4	317.5	73,000
<p>(<i>m</i>-ポリフェニル)</p>		
$n=0$	251.5 m μ	18,300
1	251.5	44,000
10	253	233,000
14	255	316,000

表-8 (22) 式における常数 A, M

クロロホルム溶液		ヘキサン溶液	
$A(\text{cm}^{-1})$	$M(\text{cm}^{-1})$	$A(\text{cm}^{-1})$	$M(\text{cm}^{-1})$
50,000	10,300	50,900	102,000

ら⁵⁰⁾は Sexi-フェニルについて (22) 式の A, M を求め表-8 のような値を示している。

n が無限大の場合は $\lambda_{\max}$ は 339 m μ (クロロホルム溶液), あるいは 328 m μ (ヘキサン溶液) である。(22) 式の関係式は (21) 式とよく似ている。

p-ポリフェニルはベンゼン環が同一平面上に並んだ線状分子であり, つぎのような共鳴構造をとっている。

$n=34$ の場合室温における抵抗率は $10^{11} \Omega \text{cm}$, エネルギーギャップは 0.94 eV 程度の電導性を示す⁵¹⁾。しかしポリフェニルの電気特性に関してはあまり調べられていない。

表-9 *p*-ポリフェニルの融点

n	融点 (°C)
$n=0$	69~70
1	209~210
2	304~305
3	385~390

耐熱性に関しては比較的良好に検討されており, *p*-ポリフェニルの融点は表-9 に示すようにきわめて高く, 耐熱性にすぐれている²⁹⁾。

Silverman ら⁵²⁾は *p*-ter フェニルを 460~480°C に加熱して, 熱分解を行ないビフェニルの生成を認めたが, さらにそれが重合しベンゼン環を 4~6 個もったポリフェニルも生成することを確認した。Kovacic ら^{27)~29)}はベンゼンのカチオン重合で得られたポリフェニルを空气中で 450°C, 1.5 時間加熱した場合の重量損失がわずかに 16% であって, 500~525°C までは十分に耐熱性があることを認めている。マッフル炉で 30 分間加熱した場合の重量損失を表-10 に示す。

表-10 *p*-ポリフェニルの耐熱性²⁷⁾

加熱温度 (°C)	400	450	500	550	600
重量損失 (%)	1.8	3.2	5.0	78.0	99.4

真空中で 750~800°C で *p*-ポリフェニルを熱分解させると $n=1\sim3$ の低分子量の *p*-ポリフェニルが昇華してくる。またポリテトラフルオロエチレンとくらべるとポリフェニルは熱分解初期の重量減少度はやや大きい, その後一定となり 500°C 以上ではむしろ前者よりも耐熱性がよいといわれている⁵³⁾。

Weiss⁵⁴⁾は種々の多芳香族化合物の耐熱性および耐放射線性を調べている。その結果ビフェニル < *p*-ter-フェニル < *o*-ter フェニル < *m*-ter フェニルの順に性状はよくなる。いずれも 350~400°C で高温照射した場合の耐久性も良好である。縮合環化合物ではナフタレン, パイレン, クリセン, フェナスレンなどがほぼ ter-フェニルと同程度ですぐれている。

p-ポリフェニルを希酢酸溶液中で還流下無水クロム酸により酸化するとテレフタル酸や 4,4'-ビフェニルジカルボン酸を生成する。前者は ter phenyl から, 後者は *p*-quater phenyl からの生成物であろうと考えられる^{27)~29)}。

ポリフェニルはクロロホルム, *p*-キシレン, 熱エーテルなどに不溶性である。Kovacic ら^{27)~29)}の生成物では, これら溶剤による抽出量は 0.2% 以下であり, 一般に溶剤には溶解しにくい。

4. 分 析 法

ガスクロマトグラフィーによる方法では Gudzinowicz ら⁵⁵⁾がアビエゾン L-クロモソルブ W のカラムで β 線イオン化検出器を用い, 265°C で ter フェニル異性体の分離を行なった。Baxter ら⁵⁶⁾はベンゼン環を 6 個まで含むポリフェニル類の分離を 300~430°C で行ない, また

彼ら⁵⁷⁾は内部標準物質としてトリフェニルメタンを加え、アピエゾン L-クロモソルブのカラムにより 300°C でビフェニルおよび ter-フェニル (o-, m-, p-) の定量を行ないうたことを認めた。中野ら⁵⁸⁾はシリコンカラムを用いて 230°C の低温でも分析可能なことを見出している。Moffot ら⁵⁹⁾は LiCl-耐火レンガのカラムを用い 11 °C/min の割合で昇温させ 150~465°C の範囲でビフェニルから m-octa フェニルまでのポリフェニルの気-固クロマトグラフィーによる分析を行なった。

Ritter ら⁶⁰⁾は吸着剤として Kiesel gel G あるいは酸化アルミニウムを用いて薄層クロマトグラフィーによる分析を行なった。Silverman ら⁶¹⁾は bi-および p-, o-, m-ter フェニルのシクロヘキサン溶液にホルムアルデヒドと硫酸とを作用させて呈色反応を行ない、この方法がさらに重合度の高いポリフェニルの検出に対しても有効であることを認めた。

ポーラログラフィーによる方法は Silverman ら⁶²⁾が行なっている。

紫外線吸収スペクトル法に関しては前述のとおりであるが、ベンゼン環 12 個までを含むものについて $\lambda_{\max}$ が 250~260 m μ の部分の吸光度を調べ吸光度と分子量の対数との関連性から m-ポリフェニルの分子量の測定が可能である⁶³⁾。

赤外線吸収スペクトルではモノ置換ベンゼン環の吸収が 765, 695 (w) cm⁻¹ にあり、p-置換体の吸収が 805~807 cm⁻¹ にある。そのほか 1000, 1400, 1480 cm⁻¹ にやや強い吸収があるから、これらから p-フェニルの確認ができる。しかし 805~807 cm⁻¹ の p-置換体の吸収は分子量が増すにつれて長波長側にずれる²⁷⁾。表-11 に p-フェニルの吸収帯を示す。

ベンゼン環が 3~4 個程度の低分子量のものは比較的分析が容易であるが、高分子量の場合は溶剤に不溶性で且つ高融点なので普通の方法では分子量の測定が困難である。分子量が無限大になれば $\lim. C/H \rightarrow 1.5$ (モル比) になるわけであるので、元素分析によりポリフェニルの凡その推定ができる。

表-11 p-フェニルの IR 吸収帯

ポリフェニル	IR 吸収帯
p-ter phenyl	837 cm ⁻¹
p-quater "	826 "
p-quinque "	818 "
シクロヘキサジェン からのポリフェニル	811 "

5. 用 途

ポリフェニルの用途としては一般にその耐熱性が利用されており、半導体的性状を利用した例は少ない。

原子炉の冷却剤⁶⁴⁾,⁶⁵⁾, 耐熱性接着剤⁶⁶⁾, などに用いられており、またポリフェニルの塩素化物はパテ⁶⁷⁾, 耐炎性構造材料⁶⁸⁾, 湿潤剤, 塗料, ワックスなど⁶⁹⁾, ペースト顔料の湿潤剤⁷⁰⁾,⁷¹⁾ 印刷インク用樹脂⁷²⁾, 木材防腐剤⁷³⁾, ロケット燃料のパインダー⁷⁴⁾, ガスクロマトグラムのカラム液相⁷⁵⁾などに用いられている。

6. 終 り に

ポリフェニルの物性に関してはあまりよく検討されておらず、現在その実際面への利用度も少ない。

今後ますます石油化学の発達に伴い、安価な原料を有効に利用し、いかに低コストで性能のすぐれた塗料をつくるかを考えなければならない。ベンゼンの重合は現段階では色材工業との関連性は薄いかもしれないが、重合が困難であるといわれていたマレイン酸の単独重合も可能になったし、そう意味では興味深いものであろうかと思われる。

引 用 文 献

- 1) 三原一幸, 色材, 34, 566 (1961)
- 2) 小芳芳郎, 「有機反応論」p. 246, 昭和 28 年 (国民科学社)
- 3) F. Ullmann, *Ann.*, 332, 48 (1904)
- 4) R. Pummerer and K. Bittner, *Ber.*, 57, 84 (1924)
- 5) R. Rummerer and L. Selinsberger, *ibid.*, 64, 2477 (1931)
- 6) A. E. Gillan and D. H. Hey, *J. Chem. Soc.*, 1939, 1170 (1931)
- 7) T. Nozaki, M. Tamura, Y. Harada and K. Saito, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 33, 1329 (1960)
- 8) A. A. Berlèn, *J. Polymer Sci.*, 55, 621 (1961)
- 9) 増尾富士雄, 「大有機化学」10 巻, p. 510, 昭和 34 年 [朝倉書店]
- 10) Gerald A. Edwards and Geo Goldfinger, *J. Polymer Sci.*, 16, 589 (1955)
- 11) R. G. Jones, "Organic Reaction" vol. VI. p. 352 (1951) [John Wiley and Sons. Inc.]
- 12) Marcel Jozefowiiz and Reme Buvet, *Compt. Rend.*, 253, 1801 (1961)
- 13) 特公, 昭 38~14843.
- 14) V. Ya Bogomolnyi and B. A. Dolgolosk, *Izvest. Akad. Nauk, S. S. S. R., ot del khim. Nauk*, 1961, 1919 (1961)
- 15) M. Jozefowiiz, *Bull. Soc. Chim. France*, 1963, [10] 2036 (1963)
- 16) Hans J. S. Winkler and G. Wittig, *J. org. chem.*,

- 28, 1733 (1963)
- 17) G. F. Woods, D. D. Centola, H. E. Ruskie and C. D. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 5227 (1960)
- 18) G. F. Woods, John C. Oppelt and Robert B. Isaacson, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 5232 (1960)
- 19) M. Bennett, N. B. Sunshine and G. F. Woods, *J. Org. Chem.*, 28, 2514; 2517 (1963)
- 20) G. F. Woods and Franksotti, *J. Org. Chem.*, 26, 312 (1961)
- 21) C. S. Marvel, G. E. Hartzell, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 448 (1959)
- 22) B. V. Erofeev, S. F. Naumova and T. P. Maksimova, *Sb. Nauchn. Robot, Akad. Nauk. Belorussk. S. S. R., Inst. Fiz. Organ. Khim*, 1961, [9], 80 (1961)
- 23) Werner Kern, Walter Heitz and Hermann Ottowirth, *Makromol Chem.*, 42, 177 (1961)
- 24) V. Thomas, *Compt. rend.*, 126, 1211 (1898)
- 25) C. H. Thomas, "Anhydrous Aluminium chloride in organic chemistry", p. 716. (1941), [Reinhold Publ. Corp.] New York, N.Y..
- 26) P. Kovacic and C. Wu, *J. Polymer Sci.*, 47, 45 (1960)
- 27) P. Kovacic and Alexander Kyriakis, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 454 (1963).
- 28) P. Kovacic and R. M. Lauge, *J. Org. Chem.*, 28, 968 (1963)
- 29) P. Kovacic and F. W. Koch, *J. Org. Chem.*, 28, 1864 (1963)
- 30) P. Kovacic and J. Oziomek, *J. Org. Chem.*, 29, 100 (1964)
- 31) Warren W. Kaeding, *J. Org. Chem.*, 28, 1063 (1963)
- 32) Hans Wynberg, A. P. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 3308 (1963)
- 33) H. Lohaus, *Ann.*, 516, 295 (1935)
- 34) R. N. McDonald and T. W. Campbell, *J. Org. Chem.*, 24, 1969 (1959)
- 35) T. W. Campbell and R. N. McDonald, *Org. Syntheses*, 40, 85 (1960)
- 36) L. F. Fieser and M. J. Haddadin, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 2392 (1964)
- 37) V. R. Skvarchenko, D. Ts. Tsybikova and R. Ya Levina, *Zhur. Obschei Khim.*, 30, 3504 (1960); C. A., 55, 19856^d (1961)
- 38) N. A. Slovokhotova, G. K. Sadovskaya and V. A. Kargin, *J. Polymer Sci.*, 58, 1293 (1962)
- 39) 竹田凱光, 古川淳二, 化学, 16, 725 (1960)
- 40) W. Kern, H. W. Ebersbach and I. Ziegler, *Makromol. Chem.*, 31, 154 (1959)
- 41) 松尾, 桐元, 杉浦, 高分子学会, 中国四国支部研究発表会, 講演, 1963年10月(於徳島)
- 42) 岩田栄一, 富樫弘子, 日化, 第17年会講演
- 43) 特公, 昭 38~24739
- 44) 特公, 昭 38~24740
- 45) 特公, 昭 38~24741
- 46) 特公, 昭 38~343
- 47) 平山健三, 日化, 75, 682 (1954); *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 373; 379 (1955)
- 48) Jacques J. Panouse, *Bull. Soc. Chem. France*, 1956, 1568 (1956)
- 49) A. S. Davydov, *Zhur. Eksptl. Teoret. Fiz.*, 18, 515 (1948); C. A., 43, 3714 (1949)
- 50) A. E. Gillman and D. H. Hey, *J. Chem. Soc.*, 1939, 1170 (1939)
- 51) 黒田晴雄, 化学の領域, 17, 113 (1963)
- 52) L. Silverman, Katherine Trego, W. Houk and Mary E. Shideler, *J. Appl. Chem.*, 8, 616 (1958)
- 53) W. W. Wright, *Soc. Chem. Ind., Monograph*, 13, 248 (1961); C. A., 56, 7489^c (1962)
- 54) J. Weiss, C. H. Collins, J. Sucher and N. Carciello, *Ind. and Eng. Chem., Product Research and Development*, 3, 73 (1964)
- 55) B. J. Gudzinowicz and W. R. Smith, *Anal. Chem.*, 32, 1767 (1960)
- 56) R. A. Baxter, R. T. Keen, *U. S. At. Energy Comm.*, NAA-SR-3154 p. 30 (1959); C. A., 55, 4269 (1960)
- 57) R. T. Keen, R. A. Baxter, L. J. Miller, R. C. Shepard and M. A. Rotheran, *U. S. At. Energy Comm.*, NAA-SR-4356 p. 51, (1961); C. A., 55, 13160^c (1961)
- 58) 中野文雄, 遠藤弘一, 分化, 13, 1138 (1964)
- 59) A. J. Moffat and P. W. Solomon, *U. S. At. Energy Comm.*, IDO-16732, p. 10 (1961); C. A., 56, 5386 (1962)
- 60) F. J. Ritter and G. M. Meyer, *Nature*, 193, 941 (1962)
- 61) L. Silverman and Wanda Bradshaw, *Anal. Chem.*, 27, 96 (1955)
- 62) L. Silverman, Wanda Bradshaw and Mary E. Shideler, *Anal. Chem.*, 31, 1669 (1959)
- 63) L. Silverman and William Hauk, *Anal. Chem.*, 27, 1956 (1955)
- 64) U. S., 2, 915, 567; 2, 909, 486; 2, 980, 599
- 65) J. J. Schmidt-Collerus, J. A. Krimel and G. E. Bohner, *J. Chem. Eng. Data*, 6, 118 (1961)
- 66) J. Dickstein and B. D. Halpern, *U. S. Dept. Com., Office Tech. Serv.*, AD 266, 452, p. 47, (1961), C. A., 57, 16851^c (1962)
- 67) U. S., 2, 840, 486
- 68) U. S., 3, 038, 871
- 69) U. S., 2, 859, 252
- 70) U. S., 2, 713, 006
- 71) 特公, 昭 40~10423
- 72) U. S., 3, 036, 924
- 73) U. S., 2, 549, 127
- 74) U. S., 3, 014, 796
- 75) Walter W. Hanneman et al., *Anal. Chem.*, 32, 1386 (1960)