最近の芳香族ポリマーの合成

岩 倉 義 男*

Syntheses of Aromatic Polymers.

Yoshio IWAKURA*

I. はじめに

人工衛星、月ロケットといった宇宙開発研究の進展にともない、耐熱材料として耐熱性高分子の重要性は高まりつつあるが、一方、一般的高分子材料としても高分子の耐熱性向上の要望は大きくなっている。一般的に耐熱性高分子というばあい、その耐熱温度が問題になるが、普通には 300°C 以上というのが基準になり、400~500°C でも十分耐えるもの、ときには 1000°C ぐらいまでの温度に耐えるものが研究の対象になっている。300°C 以上の高温に耐える高分子の性質として融点または軟化点は 300°C 以上であり、しかも高温でこの有用な機械的強度を失わないこと、熱処理に対して安定であること、酸素やオゾンを含めて化学薬品に対して抵抗性が大きいこと、さらに放射線などに対して抵抗性の大きいことなどが要求される。一方実用面からはこのような耐熱性高分子は熱可塑性があり、または溶解性がよくて成型加工がより容易なことが要望される。このような性質の要求をより満足させて行くためには、当然合成および物性の両面の研究が系統的に行われねばならない。問題をポリマーの融点の上昇ということに絞って考えて見れば、融点(T_m)は熱力学的には $T_m = 4H/4S$ で、 $4H$ は溶融エンタルピーであり、 $4S$ は溶融エントロピーであるから、 T_m を上昇させるためには $4H$ を大にし、 $4S$ を小にすることが必要になる。 $4H$ は主として分子間力に関与した量であるから、ファンデルワールスまたは水素結合型の強い分子間力をもつポリマーをつくれれば融点はあがることになる。そしてこのばあいポリマーは高い結晶性をもつことになる。一般にアミド結合や尿素結合の存在は分子間

に強い水素結合をつくるので、ポリマーの融点は上昇する。 $4S$ は分子の可撓性とか対称性などに関係する量で、主鎖の剛直性が増加するほど減少し、 T_m は上昇する。主鎖の剛直性は可撓性のすくない環構造を主鎖中に導入することにより得られる。現在までの知見では可撓性のすくない、より平面的な環構造の導入がもっとも適当しているようで、耐熱性高分子合成の基本方針として、芳香族環や複素環などを繰返し単位にもついわゆる芳香族ポリマーの合成がとりあげられたわけである。さらにまた各種ポリマーの熱分析(重量熱分析および示差熱分析)による熱安定性試験の結果からも、芳香族系の環状構造をもつポリマーが熱安定性の良いことが認められてきている。そこで耐熱性高分子研究分野ではいわゆる Polyaromatics とか Polyaromatic heterocycles などといわれる芳香族ポリマーの研究が圧倒的に多い。

筆者は本稿では芳香族ポリマーとしてベンゼン核やナフタリン核を含んで耐熱性の良い芳香族ポリマーとさらに複素環も含んで耐熱性のよい芳香族系のポリマーをとり上げ、最近の合成研究を中心に解説することにする。

II. 全共役系芳香族ポリマー(ポリ芳香族炭化水素)

ポリ-*p*-フェニレン 全共役系芳香族ポリマーの典型でありまた最も簡単なものとしてポリ-*p*-フェニレンが考えられる。ベンゼン核が *p*-位の対称構造を保ちつつ、共役系で結合したポリマーができれば、耐熱性の良いものになるであろうとの類推はナフタリンやアントラセン、または *p*-ターフェニルや *p*-セクシフェニルなどの熱安定性の良さから生れる。図 1 は E. Clar の著書による環数と融点の関係である。従来耐熱性高分子の合成研究に志した何人かの研究者が、ポリ-*p*-フェニレンの合成研究を行っている。

Edwards¹⁾ らは Wurtz-Fittig 反応を応用して、*p*-ジ

* 東京大学工学部合成化学科(東京都文京区本郷7丁目)

* Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo (7-Chome, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo)

図 1

クロルベンゼンとカリウム-ナトリウムをジオキサン中で反応させ、分子量 3,000 のポリ-*p*-フェニレンを得た。芳香族炭化水素、ピリジン、クロルホルムに溶解し、融点は 550°C 以上であった。

C.S. Marvel らは 1,3-シクロヘキサジエンを $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3\text{-TiCl}_4$ 型のチグラ-触媒で重合させ、生成したポリ 1,3-シクロヘキサジエンをクロラニールや塩素を用いて脱水素し、ポリ-*p*-フェニレンを合成している。分子量 5,000~10,000 軟化点 170~180°C のポリ 1,3-シクロヘキサジエンからの脱水素は完全に進行しなかったようであるが、得られたポリ-*p*-フェニレンの融点は 530°C 以上であった²⁾。黒色粉末として得られている。

ケース工業大学の Kovacic 教授らはベンゼンから直接 *p*-ポリフェニル の合成を行っている。ベンゼンが AlCl_3 や FeCl_3 によってしばしばポリマーを与えるという事実に注目し、 AlCl_3 , FeCl_3 , $\text{AlCl}_3\text{-CuCl}_2$ または MoCl_5 などと水との触媒系でベンゼンの酸化的重縮合反応を研究している。

たとえば $\text{AlCl}_3\text{-CuCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系を用いると 35~37°C、常圧という温和な条件でベンゼンが重合し、ポリ-*p*-フェニレンを得ている。この重縮合反応は酸化的カチオン重合として、つぎのような反応機構が提出されている。得られたポリマーはいまだ純粋なポリ-*p*-フェニレンとは云えないようで、重合度は相当高いと推定しているが、カッ色のものである³⁾。耐熱性については、たとえば

500°C で 30 min の加熱で重量減少は 5% であった。

Kovacic らはさらに Lewis Acid Catalyst-Oxidant 系によるナフタリンの重合反応を研究している。 $\text{FeCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ でナフタリンを 20~25°C で 2 hr の反応で 1,1'-ビナフチルおよび 1,4-ジ- α -ナフチルナフタリンを 20~30% くらいの収率で得ている。

Hellmann らは Ullmann 反応を利用して、1,4-ジブromo または ジヨード-2,3,5,6-テトラフルオロベンゼンと活性銅との重縮合反応を行い、分子量 1,500 ぐらいのポリ-*p*-フルオロフェニレンを合成した。融点は 500°C 以上であって、フルオロカーボンポリマーが耐熱性の大きいことも示している⁵⁾。

ポリ-*p*-キシリデン Campbell⁶⁾ らは Wittig 反応を応用して、*p*-キシリレン-ビス(トリフェニルホスホニウムクロリド)とテレフタルアルデヒドとをリチウムエチラートを触媒としてエタノール中で反応させ、Wittig 反応の繰返しを行わさせて、相当するポリ-*p*-キシリデンを合成している。

このポリマーは分子量はあまり大きくなく、1,200 ぐらいであるが、その融点は 400°C 以上である。

ポリ-シアノテレフタリデン テレフタルアルデヒドと *p*-キシリレンジニトリルをナトリウムメチラートを触媒とし、無水エタノール中で反応させて合成している⁷⁾。

III. 非共役系芳香族ポリマー (ポリ芳香族炭化水素)

ポリ *p*-キシリレン M. Szwarc は, *p*-キシレンを真空中 900°C 前後に加熱すると脱水素して, キノンジメチド (*p*-キノジメタン) を生成し, これを急冷すると重合してポリ *p*-キシリレンが生成することを見出した⁹⁾. その結晶融点は 375~425°C, 2 次転位点は約 55°C であ

り, 塩素化ビフェニル, 安息香酸ベンジルなどに熱時可溶である。

最近 UCC (ユニオンカーバイド社) は Parylenes と称するポリ *p*-キシリレン製品を開発した。Gorham の研究によるとジ-*p*-キシリレンを原料として *p*-キシリレンポリマーを合成している。ジ-*p*-キシリレンは-*p*-キシレンを水蒸気存在で 950°C で熱分解すると 2 量化し, ジ-*p*-キシリレン (1) を生成する。(1) は 1 mm 減圧下 600°C で分解して 100% *p*-キシリレン (*p*-キノジメタン) (2) を生成する。(2) は 30°C 以下で 100% 重合し, ポリ *p*-キシリレンを生成する⁹⁾。

この方法で得られたポリ *p*-キシリレンは結晶性ポリマーで融点 400°C, ガラス転移点 80°C である。

Gorham は *p*-キシリレンの重合機構についてつぎのように述べている。ジ-*p*-キシリレンは 500°C で熱分解して 100% *p*-キシリレン (2) を生成するが, この蒸気は凝縮して (3) のようなビスラジカルを生成する。このラジカルにつぎつぎに *p*-キシリレンが反応してポリマーを生成するというのである。

このメカニズムは他の実験によりさらに確められている。すなわちアセチルジ-*p*-キシリレン (mp 110~111°C) (4) を 0.4 mm で 570°C で熱分解し, 生成した蒸気は最初に 90~100°C の管を通す。そこで重合反応がおきるが生成したポリマーはポリ (アセチル-*p*-キシリレン) であった。ついで重合しなかった蒸気は 30°C の管に導入する。そこでも重合反応がおきるが生成したポリマーはポリ *p*-キシリレンであった。このことから次式のよ

したがってこの場合つぎのようなジラジカルを生成する分解はおきていないわけである。

上の実験からわかるように置換 *p*-キシリレン蒸気にはその凝縮重合温度に相違の存在することは興味あることである。つぎにその温度と生成ポリマーの融点を示す。

モノマー	凝縮重合温度 (°C)	ポリマー mp°C
<i>p</i> -キシリレン	30	400
2-メチル- <i>p</i> -キシリレン	60	200~210
2-エチル- <i>p</i> -キシリレン	90	160~170
2-クロル- <i>p</i> -キシリレン	90	290
2-シアノ- <i>p</i> -キシリレン	130	270
2-ブロモ- <i>p</i> -キシリレン	130	270
ジクロル- <i>p</i> -キシリレン	130	>300

UCC 法によればポリ *p*-キシリレンは強靱なフィルムとして固体表面に生成されるので, コーティング用いろいろな利用される。このポリマーは 220°C では 10 年間の使用に耐えるといわれる。

ポリジュリレン ポリ (ジメチル-*p*-キシリレン) であって, ジュレンの熱分解によって生成される。当然 UCC 法でも合成されると思われるが, 記載はない。得られるポリマーの融点は約 300°C である。

ポリ-2,5-ジメトキシ-*p*-キシリレン Winberg ら

はさきに *p*-キシリレンアンモニウム塩をアルカリの存在でトルエン中で熱分解させ、ポリ-*p*-キシリレンを得ているが、Taylor らも同様な熱分解反応により、ポリ-2,5-ジメトキシ-*p*-キシリレンを合成した¹⁰⁾。

このポリマーの融点は 235°C である。興味あることにこのポリマーを加水分解すると、ヒドロキノン型ポリマーすなわちポリ-2,5-ジオキシ-*p*-キシリレンを生成する。

ポリ (ジフェニルメチレン) ソ連の Korshak 教授らはジフェニルメタンを *t*-ブチルヒドロパーオキシドを触媒にして、ラジカル的に脱水素してできるラジカル同志のカップリングによりポリマーを生成する方法を見出している。この反応を Polyrecombination と名付けている¹¹⁾。

得られたポリマーの融点は 205~220°C で、分子量は 1 万以上である。

Korshak らは *p*-ジイソプロピルベンゼンからもパーオキシドを触媒とし、200°C で反応させ、熱安定性のよい、mp 300°C のポリマーを合成している。

その他 さきに述べた Wittig 反応を利用し、つぎのような *m*-キシリデン型ポリマーを合成している⁶⁾。

このポリマーの融点は約 180°C である。

Haas らは硫酸触媒を用い、つぎのような芳香族炭化水素ポリマーを合成した¹²⁾。

あとの方のポリマーの融点は 260~280°C であるが、分子量は小さい。

Bailey らは、2-ビニルプタジエンとベンゾキノンをを用い、Diels-Alder 反応の繰返しを行わせ、つぎに示すような縮合多環ポリマーを合成している¹³⁾。

このポリマーの融点は 340~400°C である。

IV. 芳香族ポリエーテル

General Electric 社はポリフェニレンオキシド (PPO) を開発した。2,6-ジメチルフェノールを塩化第一銅-ピリジンコンプレックスを触媒とし酸素を反応させるといわゆる酸化カップリングの反応がつぎつぎに行われてポリフェニルエーテルを生成する。この反応はラジカル反応でフェノキシフリーラジカルを中間に生成するものと考えられる。2,6-ジ-*t*-ブチルフェノールの酸化カップリング反応では 2 量体を生成するがこの現象もラジカル反応を支持する。

Hay の研究によれば、このようにして分子量 20,000 ~ 30,000 の PPO が容易に得られ、15 万以上のものもできる¹⁴⁾。このポリマーはクロルホルム、トルエン、ニトロベンゼンに可溶であり、その軟化点はおよそ 250°C である。PPO は射出成型でき、その製品の実用温度は -170°C ~ +190°C であり、とくに熱変形温度が高いのが特長である。耐酸、耐アルカリ性も大である。

Price 教授は 2,6-ジメチル-4-ブロモフェノールの赤血塩による酸化を行って高分子量の PPO を作っているがこの反応もラジカル反応である¹⁵⁾。

PPO 製造原料の 2,6-ジメチルフェノールはフェノールとメタノールから合成される。

p-ジメチロールジュレンから脱水反応によって相当するポリエーテルが得られるが、融点は 380~385°C で熱安定性がよい。

Lenz の研究によれば *p*-ブロモチオフェノールのアルカリ塩を固相重合縮合させるとポリフェニルチオエーテル(ポリフェニレンスルフィド)が得られる¹⁶⁾。これは結晶性ポリマーで融点は 270~285°C であって耐熱性がよく、耐熱性接着剤として用いられる。熱天秤による耐熱性試験では空气中で 400°C まではほとんど重量減少が認められない。しかし高温では架橋反応をおこしているらしい。

V. 芳香族ポリスルホン

最近の *Chem. & Eng. News* は UCC での新しい熱可塑性樹脂ポリスルホンの開発を報じている¹⁷⁾。繰返し単位のなかに 4 つのフェニルグループ、それぞれ 1 個のイソプロピリデン、エーテル、スルホン基を有するもので耐熱性および耐酸化性を有するほかに良好な電気的性質をもち、酸、アルカリ、洗剤、潤滑油やエチレングリコールに耐え、実用温度は -102 ~ +150°C であり、各方面の用途が期待される。UCC のオランダ特許 (6, 408, 130) によれば、このポリスルホンはビスフェノール A のカリウム塩を *p*, *p'*-ジクロル-ジフェニルスルホンとをジメチルスルホキシドとクロルベンゼン中で反応させて作っている。

VI. 芳香族ポリエステル

ポリエチレンテレフタレート 原料のテレフタル酸がフタル酸や安息香酸から純粋に合成されるようになりジメチルテレフタレートとエチレングリコールからエステル交換反応で製造する従来法のほかに、テレフタル酸とエチレングリコールから直接ポリエステルの製造する方法が実施されてきている。

シクロヘキサジメタノールからの芳香族ポリエステル ジメチルテレフタレートを接触水添するとシス、トランスの 1,4-シクロヘキサジメタノールが合成される。このグリコールを用い、ジメチルテレフタレートまたは、ジメチルイソフタレートとエステル交換反応を利用してポリエステルのつく。

		mp
トランス	100%	315~320°C
シス	100%	255~263°C
トランス/シス	50/50	283~287°C
トランス/シス	60~70/40~30	290~300°C

トランス/シス=1/1 のシクロヘキサジメタノールとイソフタル酸ジメチルからのポリエステルの融点はずっと低下し 156~167°C である。

Eastman Kodak 社で企業化されている Kodel はシス/トランス=1/3 のジオールを用いており、融点は 290~295°C、繊維の強度 2.5-3.0 g/d、伸度 24~30% である。染色性がよく、ピリングのすくないのが特長である。

コポリエステル テレフタル酸ジメチルとイソフタル酸ジメチルとエチレングリコールとから相当するコポリエステルがつくれ、繊維やフィルムに用いられている。Vitel, Vycron の名で市販されている。

ジメチルテレフタレートと *p*-(β-オキシエトキシ)安息香酸オキシエチルエステルとエチレングリコールとからのコポリエステルも開発されていて、Grilene の名で知られている。

ポリカーボネート ビスフェノールとホスゲン（界面重縮合法）または、ビスフェノールとジフェニルカーボネート（エステル交換）の反応でポリカーボネートが合成される。ビスフェノールAからのポリカーボネートは工業化されている。

このポリカーボネートの融点は 220~230°C 二次転移点 149°C である。

さらに高融点のポリカーボネートとしてはビスフェノールAの代りに 4,4'-ジオキシジフェニル-1,1-シクロヘキサンを用いてつくるポリカーボネートがあり、融点が 250~260°C。二次転移点 171°C である¹⁸⁾。

さらに二次転移点の高い、耐熱性の良好なポリカーボネートがつぎのようにして合成されている¹⁹⁾。

興味あるものとして、一種のビスフェノールであるフェノールフタレインやフルオレseinからのポリカーボネートが界面重縮合法により合成されている。

分解点 >350°C, η_{sp}/c 2.29
二次転移点 240°C

この研究は Morgan のほかにソ連の Korshak も行っている²⁰⁾。

ビスフェノールからのポリエステル ビスフェノールAを用いて界面重縮合により各種の芳香族ポリエステルが合成されているが耐熱性もよい。

軟化点(結晶性) 250~300°C
[η] = 1.5

ビスフェノールからポリエステルの合成法としてはジフェノールジアセテートとジカルボン酸との重縮合反応による方法もある²¹⁾。この方法でつくったポリエステルの軟化点をあげておく。

その他 *m*-および *p*-アセトキシ安息香酸の溶融自己重縮合により相当するポリエステルが合成される。

m-および *p*-からのコポリエステルもつくられているが、*m/p*=2/3 のコポリエステルが融点は高く、強度も大で、耐酸化性、耐加水分解性の大きなフィルムや繊維をつくるのに適している。流れ温度は 300°C である。2,6-ナフタリンジカルボン酸とエチレングリコールからのポリエステルも融点が高いが、Ionizing Radiation に耐える性質が大きいので注目されている。

アゾベンゼン 4,4'-ジカルボン酸のエチレングリコールエステルも作られており、これは高分子染料である。

p-キシリレングリコールとテレフタル酸とからのポリエステルは mp 238°C であるが、テレフタルアルデヒドの Tischenko 反応によるポリエステルは mp 120°C である²²⁾。

フェノールフタレインとイソフタルクロリドから界面重縮合により相当するポリエステルもつくられており、シクロヘキサノンに可溶で、繊維として 2.4 g/d のものが得られ、分解点は 400°C 以上である²⁰⁾。

収率 94% η_{inh} 0.76

フェロセン核をふくむポリエステルとして 1,1'-フェロセンジカルボン酸クロリドとビスフェノールAとからのものが界面重縮合によりつくられている²³⁾。

VII. 芳香族ポリアンヒドライド

芳香族ポリアンヒドライドは脂肪族ポリアンヒドライドと異なり、融点が高く、耐加水分解性が良好である。

ポリアンヒドライドは一般にジカルボン酸と無水酢酸とから相当する混合酸無水物をつくり、つぎにこれを溶融重縮合してつくる²⁴⁾。

コポリアンヒドライドも種々作られている²⁵⁾。

VIII. 芳香族ポリアミド

芳香族ジカルボン酸-脂肪族ジアミンよりのポリアミド
 テレフタロイルクロリドと脂肪族ジアミンとの界面重縮合反応により各種の高融点のポリアミドが合成されている²⁶⁾。これらのポリアミドは濃硫酸、トリフルオロ酢酸には溶解するので、繊維を紡糸することはできる。繊維の強度は 2~5 g/d, 伸度は 10~40% である。

ピペラジンやジメチルピペラジンとテレフタロイル-, イソフタロイル-またはフタロイルクロリドとから界面重縮合により相当するポリアミドが合成される²⁷⁾。

m-キシリレンジアミンとテレフタロイルクロリドからのポリエステルは融点が 300°C 以上であるが、*m*-キシリレンジアミンとアジピン酸とからの熔融重縮合で得られるポリアミドは mp 243°C であり²⁸⁾, MXD-6 ナイロンとして注目されている。

全芳香族ポリアミド 水に一部可溶な有機溶剤(シクロヘキサノン, テトラヒドロフラン, テトラメチレンスルホンなど)を用いる界面重縮合法および生成ポリアミドを溶解または膨潤させるような有機溶剤(たとえばジメチルアセタミド, N-メチルピロリドン, テトラメチル尿素, ヘキサメチルホスホルアミドなど)を単独または有機塩基と共用して行う低温溶液重縮合法によって芳

香族ジアミンと芳香族ジカルボン酸クロリドから相当する全芳香族ポリアミドの高重合度のものが収率よく合成されている。この中には Du Pont 社で開発したポリ-*m*-フェニレンイソフタルアミドがあり, Nomex または HT-1 と呼ばれる。Nomex の開発にあたっては低温溶液重縮合法の適用と LiCl などの塩と極性溶媒との組合せによる芳香族ポリアミド用の溶媒の発明が重要であった。

Mark らは一部水に可溶な有機溶剤を用いる界面重縮合によって次の芳香族ポリアミドを合成した²⁹⁾。

du Pont 社では低温溶液重縮合法として溶媒メチレンクロリドを用い, 脱塩化水素剤としてトリエチルアミンを使用し, *m*-フェニレンジアミンとイソフタロイルクロリドとを反応させているといわれる。反応試薬, 溶剤などは完全に無水にしたものを用いなければならない。反応は室温で短時間に, ほぼ定量的に終了する。得られるポリアミドの融点は 375°C といわれ, LiCl 5% を含むジメチルアセタミドに溶解するので, 繊維, フィルムに成型される。乾式紡糸され, 延伸された繊維は 4.9 g/d であり, 熱安定性, 耐薬品性, 加水分解安定性がすぐれている³⁰⁾。

界面重縮合, 低温溶液重縮合のほかにポリアミドの合成法としてはジアミンと芳香族ジカルボン酸エステルとの熔融固相重縮合による方法もある。たとえばつぎの例があげられる³¹⁾。

上記 3 方法でつくられた芳香族ポリアミドの融点を示す。

最近 Preston は全芳香族の規則性コポリアミドを合成し、これらが耐熱性が良好であることを報じている³²⁾。アミド結合を含むジアミンはつぎのようにして合成する。

同様にしてつぎのジアミンがつくられる。

N-メチルピロリドン, LiCl 5% をふくむジメチルアセタミドを溶媒とし, 低温溶液重縮合により, イソフタロイル-およびテレフタロイルクロリドとのポリアミドを合成している。これらからは繊維が紡糸できている。

これらからは強靱なフィルムも成型される。

その他 Stephens は 4,4'-スルホニルベンゾイルクロリドを用いて界面重縮合により各種のポリアミドを合成している³³⁾。

2,5-ジメチルピペラジンからのポリアミドはジメチルホルムアミド, ギ酸にとけるので紡糸できる。得られた

繊維の乾強度 2.7 g/d, 伸度 13% 吸水率 11.6% Zero-strength temp. (0.1 g/d の荷重下, 繊維の切断する温度) 340°C である。

ピリジン核をふくむポリアミドとしてつぎのようなものがある。

リンをふくむ芳香族ポリアミドも種々作られているが融点は一般に低い。相当するジカルボン酸エステルを用いて熔融重縮合または界面重縮合により合成されている³⁶⁾。

含金属ポリアミドとしてフェロセン核をふくむ芳香族ポリアミドがつくられている³⁷⁾。

チオフェン環を含むポリアミドもつくられており、一例を示す³⁸⁾。

イミダゾール環をふくむ芳香族ポリアミドがつぎのように界面重縮合法により合成された。400°C まで熱安定であり、ジメチルアセタミド、ジメチルスルホキシドに溶解する³⁹⁾。

芳香族ポリアミドとして高分子染料がつくられている⁴⁰⁾。

さらにまた興味あるものとして芳香族ポリオキサミドの研究がある。Hall らは芳香族ジアミンとジフェニルジチオールオキサレートとをテトラメチレンスルホン中で 130~200°C で加熱し相当するポリオキサミドを合成しており、ジクロル酢酸や N-メチルピロリドン溶液から強靱で、可撓性のあるフィルムをつくっている⁴¹⁾。

IX. 芳香族ポリヒドラジド

Frazer は等モル量の芳香族ジヒドラジドとジ酸クロリドとをヘキサメチルホスホルアミド中で低温溶液重縮合反応により、320~400°C 以上の融点を有する各種の芳香族ポリヒドラジドを合成している⁴²⁾。一例を示す。

芳香族ポリヒドラジドはヒドラジンを最も簡単なジアミンと考えれば芳香族ポリアミドとも考えられる。脂肪族ジヒドラジドは低融点 (200~300°C) であり、ジメチルスルホキシドに不溶である。芳香族ポリヒドラジドはジメチルスルホキシドやジメチルアセタミドにとけるので、繊維の紡糸ができる。

芳香族ポリヒドラジドの融点は真の融点を示すのではなく、ポリヒドラジドは 280°C 以上で脱水反応を伴ってポリオキサジアゾールに変化する。芳香族ポリオキサジアゾールは高融点で、有機溶媒には不溶になる。ポリオキサジアゾールのプリカーサーがポリヒドラジドであるとの解釈ができることになる。

上記構造式のポリヒドラジドからの繊維の性質は強度 5.2g/d, 伸度 14%, 吸水率 4.5%, 密度 443 g/cm³ であった。

ポリヒドラジドは塩基の存在で、エノル化するため、白から黄色に変色する。芳香族ポリヒドラジドは 1 価および 2 価の金属塩と塩基性でキレート化する。繊維も Cr³⁺, Co²⁺, Ag⁺ と DMF 中でキレート化させることができる。

キレート繊維
淡黄色
強度 1.08 g/d
伸度 96%

X. 芳香族ポリイミド

ポリピロメリットイミドがとくに重要である。純粋なピロメリット酸無水物と芳香族ジアミンとをジメチルアセタミド中で反応させると相当するポリアミドカルボン酸を生成する。

このポリアミドカルボン酸はジメチルアセタミドやジメチルホルムアミドに溶解するので、繊維やフィルムをつくることができる。この繊維やフィルムを加熱するか無水酢酸-ピリジン処理すると脱水環化反応が進行してポリイミドを形成する⁴³⁾。

ポリピロメリットイミドは 800°C まで耐熱性があり、酸化に対し高度の抵抗性をもち、非常に強靱で、焰や放射線にもよく耐える性質をもっている。du Pont 社の H-フィルム (Kapton) はピロメリット酸無水物とジアミノジフェニルエーテルからつくったポリイミドである。

du Pont ではプリカーサーとしてのポリアミドカルボン酸のジメチルアセタミド溶液を耐熱性接着剤として開発することに成功している。

Bruck は H-フィルムの 800~850°C の高温熱処理により、比抵抗 $9 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-2}$ 程度の Semiconductor の得られることを報じている⁴⁴⁾。自由電子を含むつぎのような構造式が与えられている⁴⁵⁾。

ポリアミドカルボン酸の基礎的な構造研究についての報告もある⁴⁵⁾。

ポリイミドフィルム (H-フィル

ム) の Zero-strength temp. (20 psi の荷重下フィルムの切断する温度) は 815°C で、同様にして測定した Mylar (ポリエチレンテレフタレート) のそれは 250°C である。H-フィルムの耐熱性がいかに優秀であるかわかる。

ピロメリット酸無水物の代りにベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物を使用することもできる。

Amoco Chemicals 社ではトリメリット酸無水物と芳香族ジアミンの組合わせてポリイミドポリアミドを開発しているという⁴⁶⁾。

XI. 複素環をふくむ芳香族ポリマー

1. ポリベンゾイミダゾール Marvel 教授らはジアミノベンジジンとジフェニルイソフタレートとの固相重縮合反応により、耐熱性がよく、しかも溶解性のよいポリベンゾイミダゾールを合成した⁴⁷⁾。

このポリベンゾイミダゾールはジメチルスルホオキシド、ジメチルアセタミド、ギ酸に溶解するので、繊維やフィルムをつくることができ、また耐熱性接着剤としても利用できる。このポリマーは正式にはポリ-2,2'-(*m*-フェニレン)-5,5'-ビベンゾイミダゾールと呼ばれる。ジメチルスルホオキシド溶液から紡糸され、温熱蒸気中で 1.8 倍、360°C で 1.2 倍に延伸された繊維は、強度 4.16

g/d, 伸度 6.9% であって, 300°C, 48 hr の加熱でも強度に大きな影響が認められないほど耐熱性も良好である。

私どもの研究室ではジアミノベンジジン塩酸塩とイソフタル酸とをポリリン酸中で加熱することにより, 均一な溶液反応として重縮合反応を進行させ, 容易にポリベンゾイミダゾールを合成する方法を見出した⁽⁴⁸⁾。この場合ポリリン酸は溶媒と同時に縮合剤として作用している。Marvel 教授はさらに各種のポリベンゾイミダゾールを合成している⁽⁴⁷⁾。

セラニーズ社がポリベンゾイミダゾール繊維を開発中といわれ, Narmco materials 社ではラミネート材料, 耐熱性接着剤を市販している。

2. 芳香族ポリオキサジアゾール, ポリトリアゾール

前にも述べたようにポリオキサジアゾールは芳香族ポリヒドラジドの脱水環化反応により合成される。

このポリオキサジアゾールは濃硫酸にはとけるが, 有機溶媒に不溶である。ポリ (1, 3, 4-オキサジアゾール) の繊維はポリヒドラジド繊維からつくられるが, 強度は 2.6 g/d, 伸度 3.1% であり, 400°C で連続加熱しても安定である。

われわれの研究室ではポリリン酸または発煙硫酸中でテレフタル酸と硫酸ヒドラジンを加熱させることにより相当するポリオキサジアゾールを合成することを見出した⁽⁴⁹⁾。

Lilyquist らは前記芳香族ポリヒドラジドをポリリン酸中でアニリンと反応させ, ポリトリアゾールの合成を行っている^(49a)。

ポリ-(*m/p*-フェニレン)-4-フェニルトリアゾールはギ酸に溶解するので, これから紡糸したり, フィルムにすることができる。290°C でアニーリングしたフィルムは引張強度が 9200 psi, 伸度 13.0%, Zerostrength temp. 423°C, ガラス転移温度 280°C である。

3. 芳香族ポリチアゾール, ポリベンゾオキサゾール
3,3'-ジメルカプトベンジジンとイソフタル酸フェニルエステルとの固相重縮合反応⁽⁵⁰⁾およびジメルカプトベンジジン塩酸塩と芳香族ジカルボン酸とのポリリン酸 (PPA) 中での溶液重縮合反応⁽⁵¹⁾によりポリベンゾチアゾールが合成される。

チアゾールポリマーとしてたとえば *p*-ビス (プロムアセチル) ベンゼンとジチオテレフタルアミドとの重縮合反応により相当するポリチアゾールが合成されている⁽⁵²⁾。

W.C. Sheehan がチアゾールポリマーの繊維, フィルムについて広汎な研究結果を発表している⁽⁵³⁾。たとえばつぎのようなポリマーを酢酸溶媒での反応で合成しているが, その η_{inh} は 3.96 にもおよんでいて, 繊維もつくられ, 耐熱性も良好である。

3,3'-ジヒドロオキシベンジジン塩酸塩または3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロオキシビフェニル塩酸塩と相当するジカルボン酸とをPPA中で重縮合させることによりポリベンゾオキサゾールを合成している⁵¹⁾。

4. ポリテトラアザピレン テトラアミノナフタリンとジフェニルイソフタレートとの固相重縮合反応でポリディヒドロテトラアザピレンをつくり、さらにこれを空気酸化してポリテトラアザピレンがつくられている。DMSOやDMACに可溶性で、耐熱性もすぐれている。4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸ジフェニルエステルや2,6-ナフタリンジカルボン酸ジフェニルエステルなどを使用してのポリテトラアザピレンがつくられている⁵⁴⁾。

5. ポリキノキサリンS tileやSillionらはDMF、ジオキサンを溶媒とし、ジアミノベンジジンと1,4-ジグリオキサロベンゼンとを重縮合させポリキノキサリンを合成した⁵⁵⁾。

$$[\eta] = 1.27$$

元素分析 ヘキサメチルホスホルアミドに可溶

ポリマーは450°Cまでの熱安定性をもつ。

6. ポリキナゾリンジオン ベンジジンジカルボン酸と

-フェニレンジイソシアナートとのポリリン酸中での反応で、耐熱性のあるポリキナゾリンジオンが得られる。このばあいには分子内転位反応をとまなっている⁵⁶⁾。

芳香族ジイソシアナートを利用する高分子合成反応について述べたついでにいいたいことは芳香族ジイソシアナートとしては

-フェニレンジイソシアナート、4,4'-ジイソシアナートジフェニルメタン、1,5-ジイソシアナートナフタリン、2,6-トルイレンジイソシアナートなどが合成市販されておるので、これらを用いての重付加反応生成物ポリウレタン、ポリ尿素、ポリチオウレタンなどこの系統の芳香族ポリマーは多種多様に合成されているということである。ここではその2,3について触れ、詳細は省略する

7. ポリキナゾロン 3,3'-ジカルボキシベンジジンとジカルボン酸ジアミドとの PPA 中での重縮合反応で、高融点のポリキナゾロンが得られる⁵⁶⁾。

8. 1,3-dipolar cycloaddition を用いる Poly-aromatic heterocycles の合成 イソフタロニトリルジ-N-オキシドと *m*-フェニレンビスマレインイミドとの 1,3-dipolar cycloaddition によりつぎのようなポリマーが生成された⁶⁰⁾。

ビス (N-フェニルニトロソ) から同様にポリマーを合成した⁶¹⁾。

9. ポリイミダゾピロロン 最近の NASA の研究によるとピロメリット酸無水物とテトラミンとの DMF 中での反応でまず Poly-amine-acid-amide をつくり、つぎにこれを熱または化学処理によってポリイミダゾピロロン (血赤色) にしている。このポリマーは 1 種のはしご状ポリマーで耐熱性が優秀であるとともに Ionizing Radiation に対しても抵抗性がきわめて大きい⁶²⁾。

(昭和 40 年 7 月 21 日受理)

文 献

- 1) G.A. Edwards, G. Goldfinger, *J. Polymer. Soc.* **16** 589 (1955)
- 2) C.S. Marvel, G.E. Hartzell, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 448 (1959); D.A. Frey, M. Hasegawa, C.S. Marvel, *J. Polymer Soc.* **A1** 2057 (1963)
- 3) P. Kovacic, A. Kyriakis, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 454 (1963); P. Kovacic, R.M. Lange, *J. Org. Chem.* **28** 968, 1864 (1963); P. Kovacic, R.M. Lange, *J. Org. Chem.* **29** 2416 (1964)
- 4) P. Kovacic, F.W. Koch, *Polymer Preprints* **6** 64 (1965)
- 5) M. Hellmann, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **77** 3650 (1955)
- 6) R.N. Mc Donald, T.W. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.* **82** 4669 (1960)
- 7) R.W. Lenz et al., *J. Org. Chem.* **25** 813 (1960)
- 8) M. Szwarc, *J. Polymer Sci.* **6** 319 (1951)
- 9) W.F. Gorham, *Polymer Preprints* **6** 73 (1965)
- 10) J.D. Taylor, H.S. Kolesinski, *J. Polymer Sci.*

- B1** 117 (1963)
- 11) V.V. Korshak et al., *J. Polymer Sci.* **52** 213 (1961)
- 12) H.C. Haas, et al., *J. Polymer Sci.* **15** 503 (1955)
- 13) W.J. Bailey et al., *J. Org. Chem.* **27** 3295 (1962)
- 14) A.S. Hay, *J. Polymer Sci.* **58** 58 (1962)
- 15) G. Staffin, C.C. Price, *Rubber world* **139** 408 (158); G.D. Staffin, C.C. Price, *J. Am. Chem. Soc.* **82** 3632 (1960); C.J. Kurian, C.C. Price, *J. Polymer Sci.* **49** 267 (1961)
- 16) R.W. Lenz et al., *J. Polymer Sci.* **43** 167 (1960); *ibid* **58** 351 (1962)
- 17) *Chem. & Eng. News* **43** April 26 (1965) p. 48
- 18) H. Schnell, *Ind. Eng. Chem.* **51** 157 (1959)
- 19) W.J. Jackson et al., *Ind. Eng. Chem. Product Research and Development* **2** 246 (1963)
- 20) P.W. Morgan, *J. Polymer Sci.* **A2** 437 (1964); V.V. Korshak et al., *Vysokomol. Soedin.* **4** 339 (1962)
- 21) A. Conix, *Ind. Eng. Chem.* **51** 147 (1959)
- 22) Yu. V. Mitin et al., *Vysokomol. Soed.* **2** 716 (1960)
- 23) F.W. Knobloch et al., *J. Polymer Sci.* **54** 651 (1961)
- 24) 依田 *Makromol. Chem.* **32** 1 (1959); A. Conix, *J. Polymer Sci.* **29** 343 (1958)
- 25) 依田 *Makromol. Chem.* **56** 10 (1962)
- 26) N.E. Shashoua et al., *J. Polymer Sci.* **40** 343 (1959)
- 27) N. Katz, *J. Polymer Sci.* **40** 337 (1959)
- 28) E.F. Carlston et al., *Ind. Eng. Chem.* **49** 1239 (1957)
- 29) H.F. Mark, N. Ogata et al., *J. Polymer Sci.* **61** S 49 (1962)
- 30) du Pont, 日特公 昭 35-14399
- 31) O. Ya. Fedotova et al., *Vysokomol. Soed.* **2** 899 (1960)
- 32) J. Preston; *Polymer Preprints* **6** 42 (1965)
- 33) W.C. Stephens, *J. Polymer Sci.* **40** 359 (1959)
- 34) 岡太ら, 有合化 **16** 252, 255, 360, 416, 458 (1958)
- 35) 長谷川ら, 工化 **65** 661 (1962)
- 36) V.V. Korshak et al., *J. Polymer Sci.* **31** 319 (1958); *ibid.* **47** 543 (1960)
- 37) F.W. Knobloch et al., *J. Polymer Sci.* **54** 651 (1961)
- 38) 岩倉, 林, 今井, 高化 **16** 662 (1959)
- 39) 岩倉, 宇野, 今井, 福井 *Makromol. Chem.* **77** 41 (1964)
- 40) du Pont, *USP* 2,994,693 (1961)
- 41) H.K. Hall et al., *Polymer Letters* **1** 277 (1963)
- 42) A.H. Frazer et al., *J. Polymer Sci.* **A2** 1137, 1147, 1825 (1964)
- 43) G.M. Bower et al., *J. Polymer Sci.* **A1** 3135 (1963); C.E. Sroog et al., *ibid.* **A3** 1373 (1965); 西崎ら, 工化 **66** 382 (1963)
- 44) S.D. Bruck, *Polymer Preprints* **6** 28 (1965)
- 45) M.L. Walloch, *Polymer Preprints* **6** 53 (1965)
- 46) *Chem. Eng. News* **43** April 26, (1965) p. 49
- 47) H. Vogel, C.S. Marvel, *J. Polymer Sci.* **50** 511 (1961)
- 48) 岩倉, 宇野, 今井 *J. Polymer Sci.* **A2** 2605 (1964); R.T. Foster, C.S. Marvel, *ibid.* **A3** 417 (1965)
- 49) 岩倉, 宇野, 原, *ibid.* **A3** 45 (1965)
- 49a) M. R. Lilyquist et al., *Polymer Preprints* **4** 6 (1963)
- 50) P.M. Hergenrother et al., *J. Polymer Sci.* **A2** 4795 (1964)
- 51) 今井, 宇野, 岩倉 *Makromol. Chem.* **83** 167 (1965)
- 52) 井上ら, 工化 **63** 1014 (1960); C.S. Marvel et al., *J. Org. Chem.* **26** 95 (1961)
- 53) W.C. Sheehan et al., *J. Polymer Chem.* **A3** 1443 (1965)
- 54) F. Dawans, C.S. Marvel et al., *ibid.* **A2** 5005 (1964)
- 55) J.K. Stille et al., *J. Polymer Sci.* **A2** 3867 (1964); **B2** 209 (1964); **A3** 1013 (1965); B.J. Sillion et al., *ibid.* **B2** 203 (1964)
- 56) 依田ら, 13 回高分子 許論会 要旨集 p. 518, 525 (1964, 11)
- 57) T.W. Campbell et al., *J. Appl. Polymer Sci.* **2** 155 (1959)
- 58) T.W. Campbell et al., *J. Polymer Sci.* **62** 379, 387 (1962)
- 59) T.W. Campbell et al., *J. Am. Chem. Soc.* **84** 1493 (1962)
- 60) 岩倉, 秋山, 白石 *Bull. Chem. Soc. Japan* **38** 335 (1965)
- 61) 岩倉, 秋山, 白石 *Bull. Chem. Soc. Japan.* **38** 513 (1965)
- 62) *Chem. & Eng. News* **43** May 17, 1965, p. 38