〔13〕 トランスキニトールポリエステル合成

(1957年6月21日受理)

高 橋 正 夫*

要 旨 ヒドロキノンを水素添加することによってキニトールを合成し、これよりトランスキニトールを分離精製した。トランスキニトールとアジピルクロライドあるいはセバシルクロライドをニトロベンゾール中で溶液重合し、トランスキニトールポリエステルを得た。いずれも良好な繊維形成能を有し、冷延伸も可能である。

結 言

トランスキニトールと脂肪族二塩基性酸の重合によってトランスキニトールポリエステルが得られる。Batzer^{1),2)}はシクロヘキサン環を鎖中に有する種々のポリエステルの合成を行い、その構造と融点および繊維形成能との関係について考察しているが、その中でトランスキニトールポリエステルが良好な繊維形成能を有することを述べている。彼らはこのポリエステルの溶液重合法で合成しており、この方法は特許としても出願されている³⁾。一方トランスキニトールポリエステルの合成を熔融重合によっても行いうことは2,3の特許^{4),5)}が示すところである。この報告ではトランスキニトールと酸クロライドの溶液重合によって良好な繊維形成能を有する重合体を合成した結果について述べる。

1. 重合原料の合成および精製

(1) アジピルクロライド

精製したアジピン酸1モルに対して塩化チオニル5モルを加え、逆流冷却器をつけて50~60°Cに5時間加熱する。ガスの発生が終れば加熱をやめる。得られた濃黄色の液中の過剰の塩化チオニルを減圧下に留出させて除き、ついで浴温を150°C以下のできるだけ低温に保って減圧蒸留を少なくとも3回以上繰り返す行い、無色透明の主留分を得た。主留分中の-COOHの存在は赤外線吸収スペクトルの5.8 μ 付近の吸収の有無によっても判断した。

(2) セバシルクロライド

セバシン酸を原料としてアジピルクロライドに準じて合成した。

(3) トランスキニトール

ヒドロキノンを水添することによってトランスキニトールを合成する方法についてはBatzer¹⁾, Olberg⁶⁾, Perrine⁷⁾, Svirbely^ら⁸⁾をはじめ多くの報告がみられる。このうちBatzerは最も詳細にその方法を述べているので主としてこの方法に従って合成した。融点は142.1~143.2°Cである。文献値142.6~143.1°C¹⁾, なお詳細な実験結果は別報⁹⁾に述べる予定である。

(4) ニトロベンゾール

二塩基性酸のクロライドとトランスキニトールの重合反応の溶媒として用いるニトロベンゾールは十分に精製されなければならない。精製が不十分であると高分子量の重合体を得ることはむづかしい。精製は次の方法によった。

* 東洋レーヨン(株)研究部中央研究所(大津市石山北大路宮之内町)

市販のニトロベンゾールを 5% カセイソーダ水溶液で 3 回洗浄後、純水で 5 回洗浄し、ついで CaCl_2 で乾燥する。次に常圧で蒸留を 1 回、1 mmHg 前後の減圧で蒸留を 3 回行う。水分率が重合の良否に影響するのでいずれの場合も器具を十分乾燥し、 P_2O_5 を液に少量加え窒素ガス気流下で行った。減圧蒸留 3 回後の主留分は微黄色を呈し、屈折率 $n_D^{20}=1.5525$ 、水分率 0.02% 前後であった。

2. 重 合

ニトロベンゾールは大体 120°C 以上の温度でトランスキニトールポリエステルを溶解するので、ニトロベンゾールを溶媒としてアジピン酸あるいはセバシン酸のクロライドとトランスキニトールとをその中に混合し、加熱して反応させるという重合方法を用いた。この方法を以下に述べる。

不活性ガス(ここでは窒素ガスを用いた)導入口、温度計および逆流冷却器を有し、あらかじめ不活性ガスで十分に置換乾燥された三ツ口フラスコに、モル比でできるだけ正確に 1/1 に秤量したトランスキニトールとアジピルクロライド(あるいはセバシルクロライド)および重量でこれらの約 2.5~3 倍のニトロベンゾールを入れ、油浴中でゆっくり加熱する。発生する塩化水素は不活性ガスの流通によって送り出され、逆流冷却器を経て捕集される。約 2~3 時間をついやして反応温度(アジペートの場合は $140\sim 150^\circ\text{C}$ 、セバケートの場合は約 130°C)にまで加温する。反応温度より 10 数度低温で溶液は均一となる。反応温度でさらに 3~6 時間保ち、この間ゆっくりと不活性ガスを通ずる。塩化水素の発生が終れば加熱を中止し、ニトロベンゾールをアセトンあるいはメタノールで抽出除去する。重合体の η_{sp}/c はフェノール四塩化エタン混合溶媒で測定した。第 1 図に重合経過の数例を示す。これによれば反応開始後約 4~5 時間で反応はほとんど完了し、それ以後は重合体の η_{sp}/c はほとんど上昇しないことがわかる。重合結果を第 1 表に示す。

ポリキニトールアジペートでは $\eta_{sp}/c=0.6$ 以上になると良好な繊維形成能を有し冷延伸性も大きい。一般に着色のあるものは繊維形成能が良くない。セバケートは η_{sp}/c の小さい試料

第 1 図 トランスキニトールとアジピルクロライド(またはセバシルクロライド)の溶液重合

が得られなかったので曳糸性の現われる限界値について示すことはできない。これらの重合体のうちで分子

第 1 表 Results of Polymerizations

Polymer	η_{sp}/c Phenol-Tetrachlorethane Mixed Solvent C=0.5 g/100 cc	Color of Polymer	Ability of Filament Formation	
			Spinnability	Cold Drawing
Poly-trans-Kinitol Adipate	0.48	Grey White	Fairly Good	Not Good
	0.60	"	"	"
	0.62	White	Good	Good
	0.66	Grey White	Fairly Good	Not Good
	0.73	White	Good	Good
	0.84	"	"	Very Good
	0.85	"	"	"
-Sebacate	1.36	"	Very Good	"
	1.38	"	"	"

量の大きいものは溶融状態より急冷によって半透明の固体を得ることができる。

Batzer はポリトランスキニトールセバケートのクロロホルム溶液における $[\eta]$ と $\bar{M}_n$ (浸透圧法による) の間に次式がなりたつことを示している¹⁾。

$$[\eta] = 2.15 \times 10^{-4} n^{0.86} \quad (\text{ただし } n \text{ は鎖員数})$$

この方法に従って $\eta_{sp}/c = 1.38$ の重合体の粘度をクロロホルム溶液で測定し、 η_{sp}/c vs C の直線の外挿によって $[\eta] = 0.94$ を得た。これから $\bar{M}_n = 20.800$ となる。

3. 融 点

十分に熱処理して結晶化させた重合体の小片(アジペートは 200°C, セバケートは 120°C において 60 分間熱処理した)を用い、ペネトロメーターによって測定した。ペネトロメーターによる融点測定法の詳細は Edger および Hill¹⁰⁾ によって述べられている。

測定結果の 1 例をポリトランスキニトールアジペートについて示すと第 2 図のようになる。また融点の測定結果をまとめると第 2 表のようになる。比較のためにヒドロキノンポリエステルの値¹¹⁾を併記した。これらの値は文献値とだいたい一致している。多少の相違は測定法の相違によるものと考えられる。ベンゼン環のかわりにシクロヘキサン環を導入することによって mp はわずかの低下がみられるが、その値はきわめて小さいことがわかる。構造とこれら転移点との関係については別に考察する¹²⁾。

第 2 図 ペネトロメーターによるポリトランスキニトールアジペートの融点測定 ($\eta_{sp}/c = 0.84$)

第 2 表 m.p. of Polymers

Polymer	mp (corrected value)	Literature Value
Poly-trans-Quinitol Adipate	223.7°C ($\eta_{sp}/c = 0.53$) 224.8 (0.84)	230°C ¹⁾
" Sebacate	151.2 (1.38)	143 ¹⁾
Polyhydroquinone Adipate	229.6 (0.57)	235 ¹³⁾
" Sebacate	174.5 (0.74)	—

文 献

- 1) H. Batzer and G. Fritz: *Makromol. Chem.*, **14**, 179(1954)
- 2) H. Batzer and G. Fritz: *ibid.*, **11**, 85(1953)
- 3) Imhausen Werke: *G.P.*, 140 1/55 (March 31, 1955)
- 4) J.W. Fisher: *U.S.P.* 2,621,167 (Dec. 9, 1952)
- 5) C. J. Frosch: *U.S.P.* 2,315,613 (Apr. 6, 1943)
- 6) R.C. Olberg, et al: *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1096(1944)
- 7) T.D. Perrine, et al: *ibid.*, **69**, 1542(1947)
- 8) J. Svirbely, et al: *ibid.*, **72**, 3756(1950)
- 9) 高橋正夫: 東レ集報へ投稿中

- 10) O.B. Edger and R. Hill: *J. Polym. Sci.*, 8, 1(1952)
- 11) 高橋正夫: 未発表データ
- 12) 高橋正夫: 高化投稿中
- 13) 山口惟孝, 高柳素夫および栗山捨三: 工化, 58, 358(1955)

Preparation of Trans-Quinitol Polyester

By Masao Takahashi

Cyclohexanediol (the cis-and trans-mixture) was prepared by the catalytic hydrogenation of hydroquinone. The separation of the cis-and trans-1,4-cyclohexanediol (quinitol) from the mixture was accomplished by the method of Batzer, which consisted of converting the diols into the diacetates. The polymerizations to produce trans-quinitol polyester was carried out by heating trans-quinitol and adipylchloride (or sebacyl chloride) in nitrobenzol under nitrogen atmosphere. These polymers have good fibre-forming properties and the resulted fibres are capable of cold drawing.