Syntheses of Condensation Polymers and Addition Polymers

II. Syntheses of High Polymers Containing Two Different Linkages by Polyaddition or Polyaddition-condensation

By Ryohei Oda, Shohei Tokiura, Akira Miyasu
and Masaya Okano

Some unsymmetrical compounds were synthesized, which contain acryloyl or epoxy group as one terminal group, and one of acryloyl, epoxy, ester and urethane groups as the other (e.g., $\text{CH}_2\text{-COX-R-COOC}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{-CHCOX-R-COOC}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{-CHCOX-R-OCO-R-NHCOOC}_2\text{H}_5$, where $\text{X}=\text{O}, \text{NH}$; $\text{R}=(\text{CH}_2)_5$, $p\text{-C}_6\text{H}_4$). Syntheses of polymers containing two different linkages were attempted by the polyaddition or polyaddition-condensation reactions of above compounds with aliphatic diamine, diol or amino-alcohol of 4 or 6 carbon atoms. The polyaddition-condensations between hexamethylenediamine and each of ethyl N-acryloyl-p-aminobenzoate, N-carbethoxy-p-aminobenzoic acid glycidyl ester or N-carbethoxy-ε-amino-caproic acid glycidyl ester produced light yellow hard resins with a softening point of ca. 140°C.

第3報 重縮合により2種の結合が2つずつ交互に並んだ 高分子の合成(その1)

(1958年9月29日受理)

小田良平・時浦昌平・美安 明・岡野正弥

要 旨 アジピン酸ジクロリドやテトラメチレンジイソシアナートと脂肪酸アミノ酸エステル、オキシ酸エステル、ジアミンのモノウレタン化物、アミノアルコールのウレタン化物との反応で、ポリメチレン鎖をばさんで2個の酸アミド、エステル、尿素、ウレタン結合を分子の中央に有する種々のジエステルやジウレタンを合成した。つぎにこれら長鎖ジエステルまたはジウレタンと脂肪酸ジアミン、ジオールとの重縮合で、2種の結合が2つずつ交互に規則正しく並んだ高分子をつくった。そのうちポリアミド・尿素ではかなりの曳糸性を認めたが、2種の結合の1つにエステルを含むものでは曳糸性のないことを知った。

筆者らは第1報¹⁾において非対称2官能性化合物どうし、または対称、非対称2官能性化合物間の重縮合による2種の結合を持つ高分子の合成について述べたが、この方法では反応に関与する4つの官能基の反応性の差が著大でないと、生成高分子中に2種の結合が規則正しく3列することが困難な場合が多い。一方合成繊維として利用可能性からすると当然結合の規則正しい配列が望ましい。今その1つとして2種の結合が2つずつ交互に規則正しく並んだ場合を、酸アミド、エステル、尿素、ウレタンの4結合の組合せについて考えると、次の6とおりが可能である。

- [I] -(酸アミド)-(酸アミド)-(エステル)-(エステル)-
- [II] -(酸アミド)-(酸アミド)-(尿素)-(尿素)-
- [III] -(酸アミド)-(酸アミド)-(ウレタン)-(ウレタン)-

- [IV] -(エステル)-(エステル)-(尿素)-(尿素)-
- [V] -(エステル)-(エステル)-(ウレタン)-(ウレタン)-
- [VI] -(尿素)-(尿素)-(ウレタン)-(ウレタン)-

このうち各結合がポリメチレン鎖でつながり、[III]、[III]、[VI]に相当するものが一部岩倉²⁾によって報告されているが、系統的な研究はない。すなわち氏はまずポリメチレンジイソシアナートとω-アミノ酸、またはω-オキシ酸の反応で分子の中央に2個の尿素、またはウレタン結合をもつジカルボン酸(またはエステル) $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_m\text{HNOCHN}(\text{CH}_2)_n\text{NHCONH}(\text{CH}_2)_m\text{COOH}$, ($n=4, 6, 8$; $m=1, 4, 5$), $\text{H}_5\text{C}_2\text{OOC}(\text{CH}_2)_m\text{OOCHN}(\text{CH}_2)_n\text{NHCOO}(\text{CH}_2)_m\text{COOC}_2\text{H}_5$, ($n=4$; $m=4, 5$) をつくり、これとヘキサメチレンジアミンの重縮合で [III]、[III] に相当する高分子を、また同様に尿素結合2個を含むジオール

$\text{HO}(\text{CH}_2)_5\text{HNOCHN}(\text{CH}_2)_6\text{NHCONH}(\text{CH}_2)_5\text{OH}$ をテトラメチレンジイソシアナートと反応させて、[VI]に相当するものを得ている。

われわれはまずアジピン酸からアジピン酸ジクロリド、テトラメチレンジイソシアナートをつくり、これを原料とし、次の過程に従い中央に酸アミド、またはエステル結合を2個有するジエステル(ジカルボン酸)(A-1, A'-1, A-2)またはジウレタン(A-3, A-4)を、同様に尿素、またはウレタン結合を2個有するジウレタン(B-1, B-2)またはジエステル(B-3)を合成した。

また ϵ -アミノカプロン酸から N-カルベトキシ- ϵ -アミノカプロン酸クロリドをつくり、これを原料として次式のごとく中央に酸アミド結合2個を有するジウレタン(C-1)を合成した。

つぎにこれら長鎖ジエステル、またはジウレタンを炭素数4または6のジアミン、ジオールと重縮合させ、前記[I]~[VI]の種々の組合わせをもった高分子をつくり、その曳糸性を定性的に検した。

その結果曳糸性からみた良否は一応次の順で示されることを知った。

ポリアミド>ポリアミド・尿素[III]>ポリ尿素・ウレタン[IV]>ポリ尿素>ポリアミド・ウレタン[III]>ポリウレタン>ポリ尿素・エステル[IV], ポリアミド・エ

テル[I], ポリウレタン・エステル[V], ポリエステル。

同様な傾向は第1報¹⁾中の脂肪族どうしの重縮合で見られ、メチレン鎖の炭素数が多少変わっても、おそら大体はこの順序にあるものと思われる。

また第1表には6-アミノヘキサノールとの縮合結²⁾も併記した。この場合生成高分子は2種または2種の割合を異なった比率で持つことになり、縮合が理想的に³⁾行った場合*,たとえば(A-3)とアミノアルコールとから⁴⁾-(酸アミド)-(酸アミド)-(尿素)-(ウレタン)-, (B-1), アミノアルコールからは-(尿素)-(尿素)-(尿素)-(ウ

タン)-のごとき配列をもった高分子が得られることになる。しかしこれらでは一般に曳糸性が乏しく、(A'-1)のごとくエステル結合が酸アミド結合3に対し1の比率で入った場合でも曳糸性がない。いうことは興味深いことと思われる。

実験の部

1 原料合成

1.1 アジピン酸ジクロリド

アジピン酸を塩化チオニルで⁵⁾クロリド化⁶⁾した。収率 88%, b.p. 131~132°C/24 mm。

1.2 テトラメチレンジイソシアナート アジピン酸をエステル化¹⁾後、酸ヒドラジド⁴⁾に変え、その Curtius 転位⁵⁾により合成した。全収率 49.5%, b.p. 8~90°C/6 mm。

1.3 ϵ -アミノカプロン酸エチル, ϵ -オキシカプロン酸エチル, N-カルベトキシヘキサメチレンジアミン N-カルベトキシアミノヘキサノール いずれも第1報¹⁾と同様にして合成した。

1.4 N-カルベトキシ- ϵ -アミノカプロン酸クロリド

まず N-カルベトキシ- ϵ -アミノカプロン酸を第1報のとおり合成、ついで塩化チオニルで酸塩化物に変えたすなわち、塩化チオニル 208 g (1.75モル)の中に ϵ -アミノカプロン酸ウレタン化物 142 g (0.70モル)を常温で徐々に加えた後、50°Cに2時間保つ。まず過剰の塩化チオニルを初めは常圧で終りには減圧でできるだけ留去する。次に残液に脱水ベンゼンを少量加え活性炭を入れ加熱、ろ過後、減圧でベンゼンを留去すると黒褐色の液体が得られる。この操作を2回繰り返すと塩化チオニル臭はほとんど消失し液の色もいくぶん淡色になる。収量 14

* 配列が不規則になる可能性は十分にあるが、それでも分子体に含まれる結合の比率は変らない。

第 1 表 重 縮 合 の 結 果

化 合 物 略 号	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$			$\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$			$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{OH}$		
A'-1	ポリアミド ◎	$n=4$, mp 約 186°C $n=6$, mp 約 150°C		[I] △	$n=6$		ポリアミド・エステル (3:1)	△	
A-2	[I] △	$n=6$		ポリエステル △	$n=6$		ポリアミド・エステル (1:3)	×	
A-3	[II] ◎	$n=4$, mp 約 165°C $n=6$, mp 約 155°C		[III] ○	$n=6$		ポリアミド・尿素・ウレタン (2:1:1)	○	
A-4	[IV] △	$n=6$		[V] △	$n=6$		ポリエステル・尿素・ウレタン (2:1:1)	△	
B-1	ポリ尿素 ○	$n=6$		[VI] ○~◎	$n=4$ $n=6$		ポリ尿素・ウレタン (3:1)	○	
B-2	[VI] ○~◎	$n=6$		ポリウレタン† ○	$n=6$		ポリ尿素・ウレタン (1:3)	△	
B-3	[II]††† ◎	$n=6$		[IV] △	$n=6$		ポリアミド・尿素・エステル (1:2:1)	△	
C-1	[II] ◎	$n=6$ mp 約 145°C		[III] ○	$n=6$		ポリアミド・尿素・ウレタン (2:1:1)	○	

◎ 約 150°C 以上の融点を有し、淡色不透明で曳糸性、延伸性を有するもの。

○ ◎ に準ずるもので、融点が低く、曳糸性はあるが、延伸性に乏しいもの。

△ かなりの融点を有するが、ロウ状のもの。

× 反応途中結晶が析出するか、またはアメ状で十分高分子にならないもの。

(注) † $n=6$ の場合は 6-ナイロンと 6-6-ナイロンの共縮合体に相当する。

†† パーロン U に同じ、ただしウレタンの結合方向が異なる。

††† この高分子はすでに岩倉²⁾によっても報告されているが、他と比較するため追試した。なお氏は原料としてジカルボン酸を用いているが、われわれはジエステルを用いた。

g(91%)。なおこのものは減圧蒸留すると分解するのでそのまま用いた。

1.5 N,N'-ビス-(5-カルベトキシベンチル)アジバミド(A-1) ϵ -アミノカプロン酸エチル¹⁾ 31.8 g(0.2モル)をベンゼン 200 cc に溶し、氷冷かきまぜながら、アジピン酸ジクロリド 21.9 g(0.12モル)を徐々に滴下する。生成塩化水素を中和するために併行して炭酸カリ 41.4 g(0.3モル)を少量あて加える。この間温度は 10°C に保つ。滴下終了後約 40°C に 1~2 時間保つ。その後、内容物を水 100 cc 中に注ぎ無機塩を溶解し去り、ベンゼン層を希酸、アルカリ水、水で洗い、ボウ硝で乾燥後ベンゼンを留去して目的物を得た。収量 32.1 g(75%)。ベンゼンより再結晶, mp 103°C。

1.6 アジピン酸ビス-(5-カルベトキシベンチル)エステル(A-2) ϵ -オキシカプロン酸エチル¹⁾ 19.2 g(0.12モル)をベンゼン 100 cc に溶し、アジピン酸ジクロリド 11.3 g(0.06モル)を用い、(A-1)の場合同様に反応を行ない目的物を得た。収量 17 g(66%)。bp 228~230°C/4 mm。

1.7 N,N'-ビス-(6-カルベトキシアミノヘキシル)アジバミド(A-3) N-カルベトキシヘキサメチレンジアミン¹⁾ 18.8 g(0.1モル)をベンゼン 350 cc に溶し、アジピン酸ジクロリド 9.5 g(0.052モル)を用い、前同様に反応

を行なう。収量 20 g(82%)。アルコールより再結晶, mp 160~161°C。

1.8 アジピン酸ビス-(6-カルベトキシアミノヘキシル)エステル(A-4) N-カルベトキシアミノヘキサノール¹⁾ 18.9 g(0.1モル)をベンゼン 100 cc に溶し、アジピン酸ジクロリド 9.5 g(0.052モル)を用い、前同様に反応を行なう。収量 19 g(78%)。リグロイン・ベンゼンより再結晶, mp 32~33°C。

1.9 N,N'-ビス(5-カルボキシベンチル)アジバミド(A'-1) ϵ -アミノカプロン酸塩酸塩¹⁾ 33.5 g(0.2モル)を水 50 cc に溶し、アルカリで弱アルカリ性にした後、アジピン酸ジクロリド 21.9 g(0.12モル)と 10% アルカリ水と併行して滴下する。この間温度は 10~15°C に保つ。後 40~50°C で 1 時間かきまぜを続ける。反応後、希塩酸で酸性にすると目的物が析出してくる。収量 28 g(75%)。水より再結晶, mp 144~145°C。

1.10 1,1'-тетраметиленис-[3-(6-カルベトキシアミノヘキシル)尿素](B-1) N-カルベトキシヘキサメチレンジアミン¹⁾ 37.6 g(0.2モル)をベンゼン 350 cc に溶し、これにтетраметиленисジизоцианат 16.8 g(0.12モル)の 20 cc ベンゼン溶液を 10°C で滴下する。後室温で 1 時間かきまぜる。生成沈殿をろ過し乾燥する。収量 51.6 g(100%)。ジメチルホルムアミドより再

結晶, mp 198°C。

1.11 N, N'-ビス-[6-(カルベトキシアミノ)カルボヘキシル]テトラメチレンジアミン(B-2) N-カルベトキシアミノヘキサノール¹⁾ 18.9 g (0.1モル) をベンゼン 200 cc に溶し, これにテトラメチレンジイソシアナート 7.3 g (0.05モル) の 20 cc ベンゼン溶液を反応させ, 後ベンゼンを留去すると目的物が得られる。収量 24.9 g (96%)。アルコールより再結晶, mp 128°C。

1.12 1,1'-テトラメチレン-ビス-[3-(6-カルベトキシペンチル)尿素](B-3) ε-アミノカプロン酸エチル¹⁾ 31.8 g (0.2モル) をベンゼン 350 cc に溶し, これにテトラメチレンジイソシアナート 16.8 g (0.12モル) の 20 cc ベンゼン溶液を加えて得る。収量 45 g (100%)。アルコールより再結晶, mp 170~171°C。

1.13 N, N'-ビス-(5-カルベトキシアミノヘキサノイル)ヘキサメチレンジアミン(C-1) ヘキサメチレンジアミン 29 g (0.25モル) を水 100 cc に溶し, 10% カセイソーダ水 300 cc と N-カルベトキシ-ε-アミノカプロン酸クロリド 115.2 g (0.52モル) の 50 cc ジオキシサン溶液を 15~20°C でかきまぜながら併行して滴下する。滴下後 40~50°C で1時間かきまぜる。塩酸で弱酸性にして吸収口過, 水洗, 乾燥すると褐色の目的物を得る。収量 81 g (71%)。アルコール・水より再結晶, mp 149°C。

1.14 ヘキサメチレンジアミン, 1,4-ブタンジオール 市販品を使用した。

1.15 6-アミノヘキサノール 第1報¹⁾ で述べたと同様にして合成した。

1.16 テトラメチレンジアミン アジピン酸ジメチルから Curtius 反応⁶⁾ で目的物の塩酸塩を得た。収率 78%。次にこれを遊離塩基に替え縮合に使用した。

1.17 1,6-ヘキサンジオール アジピン酸ジエチルを水素化アルミニウムリチウムで還元する方法⁷⁾ により

合成した。収率 69%。

また以上の化合物中新化合物の元素分析値を一括して第2表に示した。

2. 重縮合

(A'-1), (A-2), (A-3)·····(C-1) の各化合物と炭素数6の脂肪族ジアミン, ジオール, アミノアルコールを無溶媒, 窒素気流中で, 160~260°C, 3~7時間加熱し, 縮合反応を行なった。一部のものについては炭素数4のジアミン, ジオールとの縮合も検した。なお触媒として粒状カセイソーダを用いた場合もある。次に重縮合の例を二, 三示す。

2.1 ジウレタン(A-3)とテトラメチレンジアミンの重縮合 ジウレタン(A-3) 4.86 g (0.01モル) とテトラメチレンジアミン 1.05 g (0.012モル) をよく混じ, これに触媒として少量のカセイカリを添加する。これを試験管に入れ窒素ガス気流中に油浴中で加熱する。初め油浴の温度が 160~180°C で1時間, さらに 240~260°C で2~3時間加熱すると気泡の発生がほとんどやむ。放冷後, 試験管を破碎して重合物を取り出し, ガラス板上で溶融させて, とがったガラス棒で定性的に曳糸性を調べたところ, かなり良好で, また延伸性をも示した。生成高分子は黄味を帯びた堅いもので, 乙酸, 氷酢酸, フェノール, m-クレゾールには可溶であるが, アルコール, ベンゼンなど一般の有機溶剤には不溶である。融点は約 165°C で, 極限粘度 $[\eta]=0.50$ (m-クレゾール, 25°C) を示した。なおヘキサメチレンジアミンとも同様重縮合を行ない曳糸性の良好なものを得た。この場合生成物の融点は約 155°C, 極限粘度 $[\eta]=0.34$ (m-クレゾール, 25°C) であった。

2.2 ジウレタン(C-1)とヘキサメチレンジアミンの重縮合 ジウレタン(C-1) 4.86 g (0.01モル) とヘキサメチレンジアミン 1.39 g (0.012モル) をよく混じ, 前同様

第2表 元素分析値

化合物 略号	分子式	C%		H%		N%	
		計算値	分析値	計算値	分析値	計算値	分析値
A-1	C ₂₂ H ₄₀ N ₂ O ₆	61.65	61.59	9.41	9.57	6.54	6.70
A'-1	C ₁₈ H ₃₂ N ₂ O ₆	58.04	58.33	8.66	8.85	7.52	7.65
A-2	C ₂₂ H ₃₈ O ₈	61.37	61.17	8.90	8.95	—	—
A-3	C ₂₄ H ₄₆ N ₄ O ₆	59.23	59.53	9.53	9.52	11.51	11.77
A-4	C ₂₄ H ₄₄ N ₂ O ₈	58.99	58.86	9.08	9.16	5.73	5.63
B-1	C ₂₄ H ₄₈ N ₆ O ₆	55.79	55.80	9.36	9.17	16.27	16.50
B-2	C ₂₄ H ₄₆ N ₄ O ₈	55.58	55.50	8.94	8.93	10.80	10.90
B-3	C ₂₂ H ₄₂ N ₄ O ₈	57.61	57.59	9.23	9.42	12.22	11.99
C-1	C ₂₄ H ₄₆ N ₄ O ₆	59.23	59.01	9.53	9.29	11.52	11.38

重縮合を行ない曳糸性の良好な堅い淡黄色の高分子を得た。溶媒に対する溶解性は前と同じである。融点は約 145°C で、極限粘度 $[\eta]=0.44$ (m-クレゾール, 25°C) であった。

2.3 ジカルボン酸(A'-1)とテトラメチレンジアミンの重縮合* ジカルボン酸(A'-1) 3.72 g (0.01モル)とテトラメチレンジアミン 1.05 g (0.012モル)をよく混じり前同様重縮合を行なった。生成高分子は白濁色で良好な曳糸性を示す。溶媒に対する溶解性も前同様で、ギ酸、氷酢酸、フェノール、m-クレゾールにのみ可溶である。融点は約 186°C で、極限粘度 $[\eta]=0.81$ (m-クレゾール, 25°C) であった。

* この場合生成物はポリアミドである。

付 記: 実験に協力された木原澄子嬢に深謝する。なお本報告は昭和 33 年 4 月, 日本化学会 第 11 年会において発表したものである。

文 献

- 1) 小田, 時浦, 永坂, 岡野: 高化, **15**, 137 (1959)
- 2) 岩倉: 高化, **4**, 308, 312, 323 (1947)
- 3) R. Meyer: *Ann.*, **347**, 49 (1906)
- 4) 岩倉, 宇野, 林: "高分子実験学講座", 第 11 巻, 140, 共立出版 (1958)
- 5) 岩倉, 山田: "合成樹脂工業叢書", 第 6 巻, 197, 誠文堂新光社 (1947)
- 6) P.A.S. Smith: *Org. Synth.*, **36**, 69 (1956)
- 7) R.F. Nystrom and W.G. Brown: *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1197 (1947)

Syntheses of Condensation Polymers and Addition Polymers

III. Syntheses of Polymers Having Regularly Repeating Groups by Polycondensation (Part 1)

By Ryohei Oda*, Shohei Tokiura**, Akira Miyasu**

and Masaya Okano*

Some aliphatic diesters and diurethanes were prepared by the reactions of adipoyl dichloride or tetramethylenediisocyanate with ϵ -aminocaproate, ϵ -oxycaproate, N-carbethoxy-hexamethylenediamine, or N-carbethoxy-6-aminohexanol. They contain two amide, two ester, two urea, or two urethane groups in polymethylene linkage between two terminal ester or urethane groups. By the polycondensation reactions of these compounds with aliphatic diamines or diols of 4 or 6 carbon atoms, various polymers having the regular structure of -A-A-B-B- type were obtained. Among them the polyamide-ureas are fiber-forming, but the polyamide-esters, the polyurea-esters and the polyurethane-esters are not.

* Institute for Chemical Research, Kyoto University (Takatsuki, Osaka)

** Central Research Laboratory, Ube Industries, Ltd. (Ube, Yamaguchi)