報 文

酸ヒドラジドの縮合反応および酸ヒドラジドと酸アミドとの縮合反応について (第3報)

ジヒドラジドの縮合反応

岩 倉 義 男*・黒 崎 寿 一*・綿 本 春 枝*

Studies on the Condensation Reactions of Carboxylic Hydrazides and Reactions between Carboxylic Hydrazides and Carboxylic Amides. III.

Condensation Reactions of Dicarboxylic Hydrazides.

Yoshio Iwakura Toshikazu Kurosaki Harue Watamoto

The reaction of dicarboxylic acidhydrazide having two functional groups has been investigated by using the analytical method as described in the first report¹⁾ and it was found that the reaction was not proceeded as the second order reaction without the presence of hydrazine but the reaction was proceeded as the second order reaction in the presence of hydrazine. Also, the quantitative determination of a terminal hydrazino group in polyaminotriazole as a reaction product was made by use of an improvement of the method described in the preceding report and its numerical average molecular weight was sought. The determination of viscosity of polymer in *m*-cresol as a solvent was measured and the infinite viscosity was calculated. From these relations, viscosity formulas, $[\eta] = 3.92 \times 10^{-3} \times \bar{M}_n^{0.57}$ for adipic acid polyaminotriazole and $[\eta] = 5.69 \times 10^{-3} \times \bar{M}_n^{0.52}$ for sebacic polyaminotriazole were obtained.

I. 結 言

第2報²⁾においてモノヒドラジドの反応性を調べるために未反応の酸ヒドラジド基をヨウ素酸カリを使用するアゾメトリーを用いて検討し、その反応は2次反応であることを見出したが、さらにジヒドラジドについても、未反応ヒドラジド基の分析によりその反応を追セキし、または生成したポリマーの末端基の分析法および粘度式について検討した。2官能性のジカルボン酸ヒドラジドは式〔1〕に示す如く縮合反応を起し、主鎖中にアミノトリアゾール環を有するポリアミノトリアゾールを生成することはよく知られている³⁾。

著者らはまずジヒドラジドとしてアジピン酸ジヒドラジドをヒドラジンの存在しない状態で反応時間および反応温度を変えて数種反応させ、反応生成物より未反応ヒドラジド基を第1報のヨウ素酸カリを用いるアゾメトリーにより分析し反応を追セキした。同じくアジピン酸ジヒドラジドをヒドラジンの存在下に 220°C, 1 hr から 10hr にわたり反応を行い、その生成物について末端

* 東京工業大学資源化学研究所 (東京都目黒区大岡山1)

ヒドラジド基の分析を行った。主鎖中に存在するアミノトリアゾールのアミノ基は末端ヒドラジド基のアミノ基と、ヨウ素酸カリ法により分離定量されるのは既報の通りである。ただしこの場合縮合反応の行われるさいに生成する水の存在により末端ヒドラジド基は次に示す如く、カルボキシル基になることが考えられる。

著者らはカルボキシル基の分析も併せて行い、末端基の補正を行った。高分子物質の数平均分子量 $\bar{M}_n$ とその希薄溶液の極限粘度 $[\eta]$ との関係は $[\eta] = K \bar{M}_n^a$ なる式によって表わされることは周知の如くであり、アジピン酸ポリアミノトリアゾールについては、祖父江氏ら⁽⁴⁾は、 $[\eta] = 3.58 \times 10^{-6} \bar{M}_n^{1.07}$ なる式を発表しておるが、著者らも同ポリマーについて、さらに粘度測定を行い、この極限粘度 $[\eta]$ と末端基定量より得られた数平均分子量について粘度式を確立した。同じくヒドラジドとしてセバシン酸ジヒドラジドについても同じように反応および測定をし、粘度式を確立した。

II. 実験法

1. 原料の合成

i. アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド 常法にしたがいアジピン酸エステルとヒドラジンヒドラートより生成したヒドラジドを熱湯より再結晶した。白色の結晶で mp はアジピン酸ジヒドラジドは 178°C、セバシン酸ジヒドラジドは 184°C であった。

2. 分析法の検討

i. 末端ヒドラジド基の分析 アジピン酸ジヒドラジドより生成したポリマーは、水には溶解せず、硫酸酸性の水溶液に溶解する (1g/H₂SO₄ 100cc)。したがって原料アジピン酸ジヒドラジドについて、そのポリマーの溶解する程度の酸性溶液に溶解しヨウ素酸カリを用うアゾメトリーを行った。

ヨウ素酸カリとの反応および結果を次に示す。

表 1

アジピン酸ジヒドラジド (mol)	KIO ₃ 溶液	反応時間	検出 N%
3.07×10^{-4}	20~30cc	2 hr	100.7
3.24×10^{-4}	"	"	100.3

アジピン酸ジヒドラジドは、0.1N-H₂SO₄ 溶液 20cc に溶解。
使用 KIO₃ 溶液 0.2mol KIO₃/0.5N・H₂SO₄ 100cc

以上の如く再現性よく定量できるので、アジピン酸ポ

リアミノトリアゾール生成反応の分析に使用し得ることがわかった。

セバシン酸ジヒドラジドより生成されたポリマーも水には不溶、またアジピン酸ポリアミノトリアゾールを溶解したようなうすい硫酸酸性の水溶液にも溶解しない。硫酸濃度を大にすると主鎖中のアミノトリアゾールも分解を始める可能性が考えられる。しかしポリマーは硫酸酸性のエチレングリコールによく溶解するので、セバシン酸ジヒドラジドについてもエチレングリコール中のヨウ素酸カリ法を検討した。エチレングリコールに加えられる H₂SO₄ はポリマーが水に不溶であるために、なるべく水の存在をさせて濃硫酸を使用したところ、表 2 に示す如く良好な結果を得なかったので、硫酸濃度を 5N あるいは 2N 水溶液として加えたところ、完全に定量することができた。

表 2

セバシン酸ジヒドラジド (mol)	H ₂ SO ₄	KIO ₃	反応時間	検出 N%
1.97×10^{-4}	36N・0.5cc/30cc E.G.	1g/少量の水	3 hr	97.1
3.74×10^{-4}	"	"	"	96.4
1.46×10^{-4}	"	"	"	93.8
2.52×10^{-4}	5N・5cc/30cc E.G.	1g/2N・H ₂ SO ₄ 少量	"	101.4
1.25×10^{-4}	"	"	"	99.3
1.59×10^{-4}	"	"	"	99.4
1.77×10^{-4}	2N・15cc/30cc E.G.	1g/2N・H ₂ SO ₄ 少量	"	99.4

表中 E.G. はエチレングリコール

したがってセバシン酸ポリアミノトリアゾールのヒドラジド基の分析には 5N-H₂SO₄ 5cc/エチレングリコール 30cc 溶液に溶解後分析した。

ii 末端カルボキシル基の分析 カセイソーダによる中和滴定であるが、生成したポリマーが中性のエチレングリコールには 100°C 以上でなければ溶解しないので、

図 1 滴定装置

高温の滴定法として電導度滴定を適用した。使用した電導度滴定器は柳本製作所製 M-Y6 型である。図1の如き装置を用い、ポリマー 0.5g をエチレングリコール 50cc に溶解して、アニソールのバス中にて加熱しながら、0.1N・NaOH のエチレングリコール溶液を滴下した。ポリマー分析

に先立ちジカルボン酸として、精製されたアジピン酸について行ったところ、アジピン酸 0.000112mol に対し

98.0%の検出能力をもって分析し得た。

3. 重縮合反応

i ヒドラジンの存在しない場合 第2報の如く直径10mmの硬質硝子管にアジピン酸ジヒドラジド約2gを精秤し、これを封管したのちステンレス製針金にて浴中に懸吊する。バスは反応温度により、200°Cは安息香酸メチル(bp. 199.6°C), 220°Cはサリチル酸メチル(bp. 223°C), 245°Cはジエチレングリコール(bp. 244.5°C)を用い、その蒸気浴中にて、それぞれ30min, 60min, 90min, 120min, 180min反応した。反応後いずれも硫酸酸性の水中に投じて開管し、100ccに希釈して5ccまたは10ccを採って未反応ヒドラジド基を分析した。

ii ヒドラジン存在下の重縮合反応 重縮合は220°Cで1, 2, 3, 4, 5, 6, 10hr行った。その操作は前述の如き硬質ガラス管に酸ヒドラジドおよびヒドラジンを1:1molの割合に封入し、試料を入れたガラス封管の周囲を鉄板で包み、直径約15cm, 長さ25cmの鉄のインゴットに、直径2cm長さ18cmの穴をあけ、その中につるして蓋をする。加熱は電熱によった。反応終了後、封管を直径約25cm, 長さ100cmの鉄製パイプ中に直径1cmのボールと共に入れ、パイプ中にて封管を割りポリマーをとり出す。得られたポリマーは白色ロウ状の固体であって、これをよく粉砕し水による煮沸および流水にてよく洗浄、乾燥して分析を行った。

iii 粘度測定 得られたポリマーの粘度測定は、ポリマーをメタクレゾールに溶解し直接希釈型のウペローデ粘度計を用いて、約0.8~0.2%に至る濃度で30°C±0.02の恒温槽中で測定した。

III 実験結果および考察

1 ヒドラジンの共存しない場合の重縮合反応 前記の如く分析して得られた結果を表3に示す。

表 3

反応温度 反応時間	未反応ヒドラジド基 (mol %)				
	30min	60min	90min	120min	180min
200°C	85.55	71.06	55.50	43.11	27.81
220°C	56.03	31.97	18.28	13.30	10.31
245°C	17.16	7.81	4.87	3.29	2.87

ジヒドラジドの反応も、モノヒドラジドの反応と同じように2次反応が行われていると仮定すると、次式が成立し数平均重合度と重合時間の間に直線関係が得られる。

すなわち $-dc/dt = kc^2$

c: 官能基のモルフラクション

k: 反応定数

$$kt = 1/c + C_0$$

t = 0の時 C = 1であるから

$$kt = 1/c$$

1/c = $\bar{P}_n$ (数平均重合度)であるから

$$kt = \bar{P}_n$$

ここで表3の結果から数平均重合度と重合時間をプ

図2 アジピン酸ジヒドラジドの反応(ヒドラジンの存在しない場合) 重合度と時間

ロットして図2を得た。この結果 $\bar{P}$ と t との間に直線関係は得られず、このような実験条件では、2次反応により重縮合が進むものとの結論は得られなかった。このことはジヒドラジドが縮合反応してポリアミノトリアゾールを生成する時に反応によってできる H_2O の存在により次に示すように脱ヒドラジン反応が行われ、末端ヒドラジド基はカルボキシル基になり、主鎖中のアミノトリアゾールはオキサジアゾールに変化し、さらに主鎖の分裂に至る可能性がある。

また脱アンモニアの反応が起ると主鎖中のアミノトリアゾールは、トリアゾールに変化する場合もありうる。

これらの化学反応が副生したために、特にこの重縮合反応においては重合時間と数平均重合度との間の関係は

直線から大きく偏奇をきたしたのであろう。したがってヒドラジンの存在しない場合のジヒドラジドからポリアミノトリアゾールの生成については、2次式が成立するとみなしうる証拠はみつめられなかったものと思われる。

2 ヒドラジン共存下のアジピン酸ジヒドラジドの反応 III-1の結果からアジピン酸ジヒドラジドの重縮合反応においては、脱ヒドラジン反応の結果重縮合反応が複雑に進むものと思われたので、ヒドラジン共存下でできるだけ脱ヒドラジン反応を抑えた。ヒドラジン 0.01 mol の共存の下でジヒドラジド 0.01mol を前述のようにして重縮合をさせ、ヨウ素酸カリ法によりヒドラジド

表 4

反応時間	-NHNH ₂ mol/g	-COOH mol/g
1	6.688×10 ⁻⁴	—
2	4.056×10 ⁻⁴	4.396×10 ⁻⁵
3	3.367×10 ⁻⁴	5.763×10 ⁻⁵
4	2.567×10 ⁻⁴	3.999×10 ⁻⁵
5	2.077×10 ⁻⁴	3.014×10 ⁻⁵
6	1.509×10 ⁻⁴	—
10	1.280×10 ⁻⁴	4.659×10 ⁻⁵

注—は検出されなかった

基末端を、電導度滴定により副生するカルボキシル基を定量した結果、表 4 の如き結果を得た。

表 5

反応時間	重合度	数平均分子量
1	20.4	2990
2	34.8	4985
3	48.6	6913
4	63.8	9005
5	79.1	11118
6	94.7	13249
10	152.7	21315

表 4 より重合度および数平均分子量を算出すると表 5 如くなる。

III-1 に記述したように重合度と時間をプロットすると次の図 3 を得る。この結果からヒドラジン共存下においては、図 3 にわかるように数平均重合度と反応時間との間に直線関係が得られジカルボン

酸ヒドラジドの重縮合反応は 2 次反応にしたがって進むことが明らかである。1 官能の場合と同じように、本質的にはトリアゾール環生成反応は 2 次反応であるが、III-1 の場合のようにわずかでも脱ヒドラジン反応が併起するような場合、特にこの重縮合反応においては反応速度は 2 次とみなしうるだけの重合度—重合時間の直線関係は得られないようである。

図 3 アジピン酸ジヒドラジドの反応 (ヒドラジン存在) (220°C) 重合度と時間

3 ヒドラジン共存下のセバシン酸ジヒドラジドの反応 前記同様の封管内にセバシン酸ジヒドラジドとヒドラジンを 1:1 mol の割合に入れ、1, 2, 3, 5, 7, 10 hr 220°C にて反応を行い、表 6 のような結果を得た。

表 6

反応時間	-NHNH ₂ mol/g	$\bar{P}$	$\bar{M}_n$
1	12.02×10 ⁻⁴	9.11	2000
2	7.27×10 ⁻⁴	12.98	2750
3	5.08×10 ⁻⁴	19.10	3937
5	2.88×10 ⁻⁴	34.60	6944
7	2.47×10 ⁻⁴	47.80	9505
10	1.54×10 ⁻⁴	69.95	13817

カルボキシル基は検出されなかった。算出された重合度、分子量により重合度と時間の関係は図 4 の如く直線関係が得られ、アジピン酸ジヒドラジドの場合と同じ

図 4 セバシン酸ジヒドラジドの反応 (220°C) (ヒドラジンの存在) 重合度と時間

ように2次反応で重合が進むことがわかる。またその反応速度はアジピン酸ヒドラシドの場合よりも、おそいということがわかった。

4 粘度と分子量との関係 生成されたポリマーはメタクレゾール溶媒にて30°Cで粘度測定を行い下式のHugginsの式にしたがい極限粘度 $[\eta]$ を算出した。

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + K'[\eta]^2C$$

C: ポリマー濃度 (g/100cc)

η_{sp} : 比粘度

各ポリマーの $[\eta]$ は表7に示す通りである。

表 7

反応時間	アジピン酸ポリマー		セバシン酸ポリマー	
	$\bar{M}_n$	$[\eta]$	$\bar{M}_n$	$[\eta]$
1	2990	0.37	2000	0.25
2	4985	0.46	2750	0.31
3	6913	0.53	3937	0.46
4	9005	0.66		
5	11118	0.73	6944	0.59
6	13249	0.78		
7			9505	0.61
10	21315	0.86	13817	0.72

$\bar{M}_n$ は前章において求めた値である

図 5 極限粘度と分子量の関係

表 8

反応時間 hr	アジピン酸ポリマー				セバシン酸ポリマー			
	$\log \bar{M}_n$	$\log [\eta]$	K	α	$\log \bar{M}_n$	$\log [\eta]$	K	α
1	3.476	-0.432	5.75	0.52	3.234	-0.602	5.64	0.51
2	3.698	-0.337	3.24	0.57	3.440	-0.508	4.67	0.53
3	3.840	-0.276	2.38	0.61	3.595	-0.338		(0.43)
4	3.954	-0.181	5.84	0.52				
5	4.048	-0.137	3.90	0.56	3.841	-0.229		(0.41)
6	4.122	-0.108	2.38	0.61				
7					3.978	-0.214	6.25	0.50
10	4.328	-0.076			4.141	-0.143	6.21	0.54
平均			3.92	0.57			5.69	0.52

それぞれのポリマーの極限粘度の対数を、それぞれの分子量の対数に対して点綴すると、図5のように表わされ、両者について直線関係のあることがわかった。この直線は $[\eta] = K M^\alpha$ によって現わされるから、著者らも測定された各ポリマーにつき上式によりKおよび α の値を求めた。

以上の表に示すようにアジピン酸ポリマーについては $K = 3.92$, $\alpha = 0.57$, セバシン酸ポリマーについては $K = 5.69$, $\alpha = 0.52$ なる値を得、粘度と分子量の間にアジピン酸ポリアミノトリアゾールの場合は

$$[\eta] = 3.92 \times 10^{-3} \times \bar{M}_n^{0.52} \quad (30^\circ\text{C})$$

セバシン酸ポリアミノトリアゾールの場合は

$$[\eta] = 5.69 \times 10^{-3} \times \bar{M}_n^{0.52} \quad (30^\circ\text{C})$$

なる粘度式を確立した。

(なお本研究は昭和35年4月日本化学会第13年会において発表したものである。)

文 献

- 1) 岩倉, 黒崎, 綿本, 有合化 19 277 (1961)
- 2) 岩倉, 黒崎, 綿本, 有合化 19 285 (1961)
- 3) R. W. Moncrieff, *The Textile Manufacturer* 559 (1953)
R. W. Moncrieff, *The Textile Manufacturer* 635 (1953)
R. W. Moncrieff, *The Textile Manufacturer* 33 (1954)
J. W. Fisher, *Fibres* 365 (1954)
- 4) 祖父江, 細井, 但馬, 工化 60 658 (1957)