(昭和41年10月31日受理)

ポリヒダントインの合成

岩倉 義男*・宇野 敬吉*
原 重義**・高瀬 雄造*

Syntheses of Polyhydantoins

Yoshio IWAKURA*, Keikichi UNO*
Shigeyoshi HARA** and Yuzo TAKASE*

Some aromatic polyhydantoins were prepared from bis(imino acetic acid) and diisocyanate through polyaddition reaction with subsequent cyclodehydration.

Polyhydantoins obtained here had inherent viscosities up to 0.2 and melting points above 250°C. They are insoluble in common organic solvents.

I. 緒 論

最近、主鎖にヘテロ環を有する高分子の合成が盛んにおこなわれている。ヒダントイン環は芳香族性をもたないが、比較的安定な環であり、このヒダントイン環を含むポリマーとしては、小田ら¹⁾により、ジイソシアネートとシアン化水素の重付加により、ポリ(5-イミノヒダントイン)が、また du Pont²⁾ 社によりビスヒダントインとホルムアルデヒドの付加重縮合により、ポリヒダントインが得られている。また、最近、今井³⁾により *m*-フェニレンビス(イミノ酢酸エチル)と芳香族ジイソシアネートとの反応によりポリヒダントインを得たとの報告がなされている。これらのポリマーはいずれも難溶、不融である。

一方、 α -アミノ酸誘導体と、イソシアネートとの反応⁴⁻⁶⁾により、容易に収率よくヒダントイン環が得られることが知られている。本研究ではこの成環反応を二官能に拡張することによりポリヒダントインの合成を試みた。

II. 結果と検討

1. モデル物質の合成 N-フェニルグリシンと 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートをジメチルアセトアミドで反応させ、ヒダントイン酸(1)を単離した。これを無水酢酸中で脱水閉環させ、モデル物質(2)を合

* 東京大学工学部(東京都文京区本郷七丁目)
* Faculty of Engineering, University of Tokyo (7-Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo)
** 帝人株式会社中央研究所(東京都日野市)
** Central Research Institute, Teijin Limited (Hino, Tokyo)

成した。

図1にこれらの赤外線吸収スペクトルを示す。

(1)の吸収スペクトルには、尿素型の-NH-, -CO-に起因する3350, 1660 cm^{-1} の吸収が見られ、(2)ではこれらの吸収が消えヒダントイン環の-CO-に起因する1770,

図1 モデル物質の赤外線吸収スペクトル (Nujol)

1710cm⁻¹ の吸収が見られる。

2. ポリマーの合成

i. ジメチルアセトアミド (以後 DMAc) を用いた反応^{7,8)} ビスイミノ酢酸 (BIA) を DMAc にとかし、これに DMAc にとかしたジイソシアネートを滴下する方法 (合成法A), ジイソシアネートを溶媒を用いず投入する方法 (合成法B) によりポリヒダントイン酸を得た。合成法Aと合成法Bとの結果には大きな差異は認められなかった。

次に得られたポリマーを 無水酢酸, 無水酢酸-ピリジ

ン, *m*-クレゾールに浸漬し加熱してポリヒダントインを得た。この結果を 表1 に示す。

また, 塩化チオニル, ポリリン酸, および熱による閉環も試みたが, 塩化チオニルではポリヒダントインは得られず, ポリリン酸では, 100°C では一部閉環したものが得られたが, 120°C 以上では, 分解をともなって, ポリヒダントインは得られなかった。また, 熱による方法では閉環したポリヒダントインは少量得られたが, 大部分は不溶, 不融のポリマーとなった。これらの結果は赤外線吸収スペクトルの検討により確認した。

表1 DMAc を用いたポリヒダントインの合成

R'(NCO) ₂	合 成 方 法	モノマー量(g)		第 1 段 反 応			粘度 η _{inh} *	分 析 値 (計 算 値)			第 2 段 反 応		温度 η _{inh} **	分 析 値 (計 算 値)			ポリマー融点 (°C)
		BIA (溶媒量 cc)	ジイソシ アネート (溶媒量 cc)	滴下 時間 (分)	温度 (°C)	反応 時間 (時間)		温度 (°C)	C	H	N	脱水閉環方法		反応 時間 (時間)	温度 (°C)	C
A	1.0 (4)	0.8 (4)	10/18	1.0/60	0.16	68.22	5.36	10.29 (68.07 5.00 9.92)	(CH ₃ CO) ₂ O	2.25/150	0.14	71.44	5.17	10.33 (72.71 4.58 10.60)	264~280	
	A	1.0 (5)	0.8 (5)	10/16	1.0/60	0.21				(CH ₃ CO) ₂ O	3.0/150	0.11					
	A	1.0 (5)	0.8 (5)	10/20	1.0/20	0.31				(CH ₃ CO) ₂ O +	5.0/150	0.16					
	A	1.0 (6)	0.8 (4)	10/65	2.0/80	0.18				(CH ₃ CO) ₂ O	3.0/150	0.12					
	A	1.0(10)	0.8 (7)	10/28	6.0/28	0.20				m-クレゾール	4.0/160	0.15
A	1.0(10)	0.51(10)	10/26	3.0/26		64.31	5.31	12.07 (63.28 4.67 11.81)	m-クレゾール	4.0/200	0.13	67.01	4.86	12.20 (68.48 4.14 12.78)	318~(分解)	
	B	1.0(10)	0.51	30/28	3.0/90	0.20				(CH ₃ CO) ₂ O +	4.0/150	0.16
B	1.0(10)	0.554	/26	4.0/26	0.21	63.08	5.74	11.64 (63.92 4.95 11.47)	m-クレゾール	4.0/150	0.18	69.79	5.26	11.78 (69.01 4.46 12.38)	234~242	
	B	1.0(10)	0.554	/25	3.0/100	0.16				(CH ₃ CO) ₂ O +	5.0/150	0.12					

* DMAc 中 C=0.2 30°C 測定
** 95% H₂SO₄ 中 C=0.2 30°C 測定

図 2 にポリヒダントイン酸, 図 3 にポリヒダントインの赤外線吸収スペクトルを示す。

図 2 では A, B, C, いずれもモデル物質の場合と同様, $3350, 1660\text{cm}^{-1}$ に $-\text{NH}-, -\text{CO}-$ に起因する吸収が見られる。図 3 では $3350, 1660\text{cm}^{-1}$ の吸収が消え, ヒダントイン環に起因する $-\text{CO}-$ の $1770, 1710\text{cm}^{-1}$ の吸収が認められる。

ii. *m*-クレゾールを用いた反応³⁾ BIA を *m*-クレゾールにとかし, これに *m*-クレゾールにとかしたジイソシアネートを滴下する方法 (合成法 C), ジイソシアネートを溶媒を用いず投入する方法 (合成法 D) の二方法

を試みた。

m-クレゾールを溶媒に用いた場合は温度を上げることにより, 閉環も同時におこなわせることができ, ポリヒダントイン酸を単離せず一挙にポリヒダントインが得られた。この結果を表 2 に示す。また, この反応において低温 (70°C 以下) で重付加を行うと, ポリヒダントイン酸が得られるが, 一部閉環する可能性もあることが, 赤外線吸収スペクトルよりわかる。この赤外線吸収スペクトルを図 4 に示す。

尿素型の $-\text{NH}-, -\text{CO}-$ に起因する $3350, 1660\text{cm}^{-1}$ の吸収があり, またヒダントイン環の $-\text{CO}-$ に起因する $-\text{CO}-$

図 2 ポリヒダントイン酸の赤外線吸収スペクトル (Nujol)

A: BIA と MDI からのポリマー B: BIA と PDI からのポリマー
C: BIA と TDI からのポリマー

図 3 ポリヒダントインの赤外線吸収スペクトル (Nujol)

A: BIA と MDI からのポリマー B: BIA と PDI からのポリマー
C: BIA と TDI からのポリマー

表 2 *m*-クレゾールを用いたポリヒダントインの合成

R'(NCO) ₂	合成方法	モノマー量 (g)		滴下時 / 温度 間(分) / (°C)	反応時間 / 温度 (時間) / (°C)	粘 度 η_{inh}^*
		BIA (溶媒量cc)	ジソシアネート (溶媒量cc)			
	C	1.0 (10)	0.8 (10)	20/27	5.0/170	0.14
	D	1.0 (15)	0.51	/25	3.0/170	0.17
	D	1.0 (20)	0.51	30/65	3.0/210	0.21
	D	1.0 (20)	0.554	20/50	3.0/170	0.16

* 95% H₂SO₄ 中 C=0.2 30°C 測定 図 4 *m*-クレゾール中での反応により得られる中間ポリマー (BIA と MDI の反応)

の 1770, 1710cm⁻¹ の吸収もわずかに認められる。

3. ポリマーの性質

i. 溶解性 ここで得られたポリヒダントイン酸は、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアルデヒド等の極性有機溶媒に可溶であり、*m*-クレゾールに熱時溶解する。これら溶媒よりフィルムを成型することができるが、きわめてもろいものであった。

閉環したポリヒダントインはジメチルアセトアミドに膨潤、95% 濃硫酸にのみ溶解する。

しかし、*m*-クレゾール中で一挙に合成したポリヒダントインは、反応終了時は均一に溶解しているが、一度沈殿させたものは、*m*-クレゾールに再度溶解しなくなる。

ii. 耐熱性 ポリヒダントイン酸、ポリヒダントインの耐熱性を熱天秤を用いて測定した結果を図 5 に示す。

測定は空气中、昇温速度 2.5°C/min で行った。

ポリヒダントイン酸では、120°C 付近より重量減少が始まり、240°C 付近までに、脱水に相当する約 6% 重量減少が見られる。

ポリヒダントイン(1)では、270°C 付近より減少が始まり 340°C で 5%、385°C で 10% の重量減少が起る。また、(2)では 310°C まで安定であり、345°C で 5%、375°C で 10% の減量を示している。ここでポリヒダントイン酸とポリヒダントイン(1)の間に熱安定性に相異がみとめられるが、これは両者の重合度の相異に起因すると思われる。

iii. 酸による分解 ポリヒダントインの硫酸による加水分解を試みた。30%、50%、75% の各濃度の硫酸 100ml にポリヒダントイン 200mg を浸漬し、5 時間、100°C に加熱した。その結果 30% および 50% 硫酸にはポリマーは溶解せず、懸濁状態で加熱処理を行った。いずれもポリマーは 95% 以上の収率で回収され、その対数粘度は、加水分解前と変化しなかった。75% 硫酸にポリマーは溶解し、加熱処理後、水にあげたが、10% 回収されたのみで、他は分解されたものと思われる。回収ポリマーの粘度はやや低下しているが、大きな差異は認められなかった。

次に 75% 硫酸の室温による加水分解を試みた。30 分間でポリマーは硫酸に溶解し、水に投じ約 90% の収率でポリマーを回収した。回収ポリマーの対数粘度は加水

図 5

分解前と変化はなく、またその赤外線吸収スペクトルも変らなかった。

III. 実験

1. モデル物質の合成 N-フェニルグリシン 1.0g を DMAc 5ml にとかし、窒素気流中、40°C でかくはんしつつ、これに MDI 0.83g を DMAc 3ml にとかしたものを、10分を要し滴下する。その後 60°C に昇温し3時間反応を続ける。終了後水に投じ白色の結晶をうる。これをエタノールから再結晶した。

得られたヒダントイン酸のモデル物質(1)に融点は存在しない。

収量 1.4g (76.5%) N分析値 計算値 10.14%
実験値 10.15%

次にヒダントイン酸モデル(1) 1.0gr を、無水酢酸 50ml 中で3時間、加熱還流を行い脱水閉環させて、ヒダントインモデル(2)を得た。

収量 0.8g (86.0%) m.p. 228~°C (分解)
N分析値 計算値 10.85% 実験値 10.89%

2. モノマーの合成¹⁰⁾ 4,4'-ジアミノジフェニルメタン 10g をモノクロル酢酸 9.6g、酢酸ナトリウム 10g より、T. Neumüller の方法により合成した。

収量 11.2g(70.9%) m.p. 179~181°C(文献値175°C)

N分析値 計算値 8.95% 実験値 9.13%

3. ジイソシアネートの合成 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI), 2,4-トルイジンジイソシアネート(TDI)は市販品を蒸留して用いた。

MDI b.p. 165~168°C/1.5~2.0mmHg

TDI b.p. 107~108°C/7~8mmHg

p-フェニレンジイソシアネート(PDI)¹¹⁾はp-フェニレンジアミンより、塩酸塩とし、これとホスゲンとの反応により合成した。

b.p. 126~127°C/23mmHg

4. ポリマーの合成 合成法(A),(B),(C),(D)について代表例を示す。

i. 合成法(A) BIA 1.0g を DMAc 5ml にとかし、室温にて窒素気流下、激しくかくはんしつつ、MDI 0.8g を DMAc 5ml にとかしたものを10分で滴下する。終了後約1.0時間かくはんを続ける。反応終了後20倍量の水に投じポリヒダントイン酸を得る。このポリマーをアセトンにて5時間抽出したのち 60°C 5時間減圧乾燥する。収量 1.5g (83.3%)

次にこのポリマー 1.0g を無水酢酸 50ml、ピリジン 1ml に懸濁し、加熱還流を5時間行い、脱水閉環させポリヒダントインを得た。収量 0.9g (95.8%)

ii. 合成法(B) BIA 1.0g を DMAc 10ml にとか

し、室温にてかくはんしつつ、TDI 0.554g を投入し、4時間室温で反応を行う。終了後水に投じ白色のポリヒダントイン酸を得る。アセトン抽出後、減圧乾燥を行う。
収量 1.5g (96.5%)

次にこのポリマーを1.0gとり、*m*-クレゾール 50mlにて4時間加熱還流し、脱水閉環を行う。溶媒除去後、アセトンにて抽出し、60°Cにて減圧乾燥する。

収量 0.9g (96.8%)

iii. 合成法 (C) BIA 1.0g を *m*-クレゾール 10ml にとかし、20°Cにて窒素気流下、激しくかくはんしつつ、MDI 0.8g を *m*-クレゾール 10ml にとかしたものを20分で滴下する。終了後 170°C に昇温し5時間反応を行う。反応後 50 倍量のメタノールに投じポリヒダントインを得た。

アセトン抽出後、60°Cにて5時間減圧乾燥を行った。

収量 0.85g (90.5%)

iv. 合成法 (D) BIA 1.0g を *m*-クレゾールにとかし、窒素気流中 65°Cにてかくはんしつつ、PDI 0.51g を投入し、30分間かくはんしたのち、210°C に昇温し、さらに3時間反応を続ける。終了後 50 倍量のメ

タノールに投じ淡褐色のポリヒダントインを得た。アセトン抽出後、5時間、60°C で減圧乾燥を行った。

収量 0.9gr (97.8%)

終りに、本研究にあたり、ご助言下さいました、帝人株式会社中央研究所今井淑夫氏に深謝の意を表します。

文 献

- 1) A. Oku, M. Okano, R. Oda, *Makromol. Chem.* **78** 186 (1964)
- 2) *FP* 1386691 (1965); *C.A.* **63** 10086 (1965)
- 3) Y. Imai, *International Symposium on Macromolecular Chem.* **V** 25 (1966)
- 4) F. Urech, *Ann.* **165** 99 (1873)
- 5) C. Harries, M. Weiss, *Ber.* **33** 3418 (1900)
- 6) M. Delepine, *Bull. Soc. Chem.* **29** 1190, 1198 (1903)
- 7) D.J. Lyman, *J. Polymer Sci.* **45** 49 (1960)
- 8) *USP* 2888438 (1959)
- 9) *BP* 535193 (1941)
- 10) T. Neumüller, *J. Praktische Chem.* **77** 357 (1908)
- 11) 重縮合と重付加反応 高分子実験講座 **11** 139 共立出版

一書 評—

近代工業化学 16

高分子工業化学1上

A 5 判, 542 ページ 2,800 円
昭和41年10月30日, 朝倉書店発行

高分子工業化学1下

A 5 判, 517 ページ 2,800 円
昭和42年2月5日, 朝倉書店発行

本書は近代工業化学シリーズ全23巻のうち高分子工業化学の一部をなすもので、近代高分子化学工業の基礎となる各種の重合反応および高分子の反応について、それぞれの専門分野の、しかも現在第一線にある権威者が執筆している。最近の文献を十分におり込み、図表を駆使して、高水準の内容を系統的にわかりやすく記述している。

上巻の第IおよびII章では、大阪市大井本教授が高分子生成反応について簡単に紹介したのち、ラジカル重合について述べている。まず、ラジカル重合機構と速度論よりはじめて、各種の開始反応、生長反応、停止反応、連鎖移動と重合禁止の全般ならびにグラフトおよびブロック共重合反応について詳述している。第III章は大阪市大竹本助教授による高分子反応で、等重合度反応、橋かけ反応、分解反応および高分子を用いる有機反応につい

て述べたあと、特にその応用として生体高分子モデルの合成面にふれているのは興味深い。

下巻の第IV章では、京大東村助教授がイオン重合を担当し、イオン重合とラジカル重合の関連、開始、生長、停止および移動反応全般についての考察のち、イオン共重合反応におけるモノマー反応性比、モノマー構造と反応性および速度論的考え方など、理論面に重点がおかれているのが特色である。第V章は京大古川教授による開環重合で、各種環状モノマーの開環重合性と開環重合反応および共重合反応について触媒系との関係などを中心に詳述するとともに、生成物の性質や工業的利用面にまで言及している。第VI章は大阪大村橋教授によるチーグラー系触媒による重合反応で、触媒の反応につづいて α -オレフィン、ジエンおよび極性モノマーの重合および共重合反応について詳述している。第VII章は京大岡村教授および林助教授の担当で、放射線による反応、重合およびグラフト重合に大別して記述し、この分野の入門者にもわかりやすい。

以上のように本書は各種重合反応および高分子反応に関する、最新の考え方を含めた詳細な Review ともいべきものであるが、高分子化学に携わる研究者や技術者にとって、単なる解説書としてではなく日常の仕事を進めてゆくうえにより相談相手となってくれるものと思われる。(高松 哲也)