(昭和43年8月20日受理)

脂肪族ジビグアニドとジカルボン酸クロリドとの界面重縮合反応

結城康夫*・加倉井敏夫*・野口達彌*

The Reaction of Aliphatic Dibiguanide with Dicarboxylic-acid Chloride by the Interfacial Polycondensation.

Yasuo YUKI* Toshio KAKURAI* and Tatsuya NOGUCHI*

For the synthesis of new linear polymers containing *s*-triazine rings in the main chain, the reaction of aliphatic dibiguanides and dicarboxylic acid chlorides has been studied.

Hexamethylene dibiguanide was treated with isophthaloyl- or terephthaloyl-chloride by the interfacial polycondensation technique. The white powder so formed was soluble in sulfuric acid, formic acid, dimethyl sulfoxide, and partially soluble in *o*-cresol. It was insoluble in acetone and benzene.

Structures of the products were discussed based on the IR spectra and TGA curves.

概 要

主鎖に *s*-トリアジン環をもつ線状ポリマーの合成を目的とし、脂肪族ジビグアニドとジカルボン酸クロリドとの反応を検討した。重合は界面重縮合を用いて、脂肪族ジビグアニドにエチレンジビグアニド、ヘキサメチレンジビグアニド、またジカルボン酸クロリドにイソフタル酸クロリド、テレフタル酸クロリドを用いた。その結果、いずれもギ酸、ジメチルスルホキシドに可溶、アセトン、ベンゼンに不溶の白色粉状の生成物を得た。固有粘度はジメチルスルホキシド中、最高 0.15 であった。生成物の構造、溶解性、耐熱性について検討した。

I. 緒 言

主鎖に *s*-トリアジン環をもつ高分子は、その熱安定

性から耐熱性のすぐれたものが期待される¹⁻⁴⁾。

従来、主鎖に *s*-トリアジン環をもつ高分子は塩化シアヌルあるいはその誘導体であるフェノキシ置換体とジオールあるいはジアミンとの縮合により合成されている⁵⁻⁹⁾。これらは出発原料にトリアジン化合物を利用して高分子化を行なうものである。

一般にビグアニド類とカルボン酸クロリドあるいはエステルとの反応によりアミノトリアジンが合成できる

¹⁰⁾。本研究では、この反応を二官能性に拡張して、主としてヘキサメチレンジビグアニドとジカルボン酸クロリドとの反応を界面重縮合を用いて行ない、脱水閉環により主鎖に *s*-トリアジン環をもつ高分子の合成について検討した。

* 東京工業大学 ()

* Tokyo Institute of Technology ()

なお最近大戸ら¹¹⁾は、イソフタロイルイミドイルグアニジンとイソフタル酸クロリドの反応によりポリ 4,6-(*m*-フェニレン)-2-アミノ-*s*-トリアジンオリゴマーを合成している。

II. 結果と考察

1. 脂肪酸ジビグアニドの合成 脂肪酸ジビグアニドとしてヘキサメチレンジビグアニド二塩酸塩 (HMDG)

とエチレンジビグアニド二塩酸塩 (EDG) を大戸ら¹²⁾の方法にしたがって合成した。

ジビグアニドは塩酸塩水溶液をカセイカリで中和してそのまま反応に用いた。

2. ポリアミノトリアジンの合成

i. 脂肪酸ジビグアニドとジカルボン酸クロリドとの重縮合反応

HMDG とイソフタル酸クロリド (IPC) およびテレフタル酸クロリド (TPC) あるいは EDG と TPC との界面重縮合反応を有機溶媒を変えて行なった。まずジビグアニド二塩酸塩および中和剤としてカセイカリを水に溶

解し、かくはんしながら、有機溶媒にジカルボン酸クロリドを溶解してすばやく加えると 5~10 分で白色の沈殿が析出する。反応結果を表 1 に示す。ジメチルスルホキシド (DMSO) 中の固有粘度 $[\eta]$ は 0.07~0.15 であり HMDG と EDG とでは HMDG の方が収率がよく、 $[\eta]$ も大きい。これは HMDG が EDG に比べ

て有機溶媒に親和性があるためと思われる。また概してメチルイソブチルケトン (MIBK) を用いると収率がよいが、一般に界面重縮合では有機溶媒側の界面で反応が進むのが理想的であり、MIBK での収率がよいことも

表 1 ポリアミノトリアジンの合成

R ₁	R ₂	有機溶媒*	反応時間 (min)	収率 (%)	$[\eta]$ **	N 分析*** (%)
-(CH ₂) ₆ -		メチルイソブチルケトン	60	64	0.10	26.9
		ジクロルメタン	40	30	0.12	
		四塩化炭素	40	46	0.10	
		クロロホルム	60	33	0.11	
		アセトン	60	30	0.14	
-(CH ₂) ₆ -		ジクロルメタン	50	48	0.13	27.6
		メチルイソブチルケトン	50	60	0.15	
		イソプロピルエーテル	50	41	0.15	
-(CH ₂) ₂ -		四塩化炭素	60	20	0.09	
		クロロホルム	60	22	0.07	
		ジクロルメタン	60	25	0.08	
		イソプロピルエーテル	60	21	0.10	
		メチルイソブチルケトン	60	31	0.10	

* 反応条件 ジビグアニド 0.002 mol, ジカルボン酸クロリド 0.002 mol, カセイカリ 0.008 mol, 水 10 ml, 有機溶媒 10 ml, 反応温度 0~2℃

** DMSO 中 30℃ 測定

*** 計算値は (C₁₈H₂₂N₁₀·2H₂O)_n として N 33.82%

(C₁₈H₂₂N₁₀·C₆H₅O₄·2H₂O)_n として N 24.14%

ジビグアニドが MIBK にいくぶん溶解するためと思われる。また HMDG の場合アセトン-水系では収率が低いにもかかわらず粘度が大きくなっているが、これはオリゴマーがアセトンに溶解したためと思われる。

なお HMDG とアジピン酸クロリドとの反応では収率が低く融点 $140\sim 150^{\circ}\text{C}$ の粘度の小さい生成物が得られたにすぎなかった。アジピン酸クロリドの加水分解が優先するためと思われる。

ii. 反応条件の検討

i. の結果から TPC との反応で得られた生成物の粘度がやや大きい、TPC は MIBK に溶けにくいので、HMDG と IPC を用いて MIBK-水系での反応の諸条件を検討した (基本の条件は実験の部参照)。

図 1 に反応時間と収率および $[\eta]$ との関係を示す。反応は 40 分でほぼ完結し、得られる生成物の粘度はいずれも $0.10\sim 0.11$ である。次に MIBK : 水を $1:1$ と

図 1 反応時間の影響
(反応条件, Ⅲ. 2. 参照)

図 2 仕込み濃度の影響
(反応条件, Ⅲ. 2. 参照)

図 3 カセイカリの影響
(反応条件, Ⅲ. 2. 参照)

して溶媒量を変化させた結果を図 2 に示す。濃度の低い所では加水分解のため、濃度の高い所では直ちに生成物が塊状に析出し、未反応物が包み込まれるため収率がやや減少すると思われる。また酸クロリドに対してカセイカリ量を変化した結果を図 3 に示す。仕込みジビグアニド二塩酸塩の中和に要するカセイカリは除いて、酸クロリド基に対してカセイカリが 1.5 倍の所で最も収率がよく、それ以上では過剰のアルカリによる酸クロリドの分解のため、またそれ以下ではビグアニド塩酸塩の中和が不完全となるため、収率、粘度とも減少すると思われる。次に反応温度を変えた結果を図 4 に示す。反応温度の上昇にしたがって収率は減少する。室温以上では DMSO に溶解しない部分が生じるが、濃硫酸には可溶

図 4 反応温度の影響

-x- : 生成物中の DMSO 不溶部 (wt%)
-Δ- : DMSO 可溶部の $[\eta]$
(反応条件, Ⅲ. 2. 参照)

である。図 4 に(同図に) DMSO 可溶部の粘度を示す。

このように反応条件を変えても粘度の高い生成物はえられなかった。これは MIBK がわずかではあるが水を溶解する性質があること、またビグアニド類とカルボン酸クロリドの反応が脱水閉環反応であり、有機溶媒層で水が生成し酸クロリドが加水分解するためと思われる。またトリアジン環を含む生成物が難溶性であることも一因であろう。

3. ポリマーの性質

i. 溶解性 表 1 の生成物はいずれも濃硫酸、ギ酸、DMSO に溶解する。*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、氷酢酸などに一部可溶で、ベンゼン、アセトンなどの有機溶媒にはすべて不溶である。

ii. 元素分析 HMDG と IPC より合成した生成物を DMSO-メタノールで再沈殿精製したポリマーの元素分析の結果

S-1(合成条件, 図 3 カセイカリ/酸クロリド=2.0)

C 52.69%, H 5.47%, N 28.14%

S-2(合成条件, 図 3 カセイカリ/酸クロリド=1.1)

C 53.97%, H 5.18%, N 24.29%

が得られた。

またさらに S-1, S-2 を DMSO に溶解しカセイカリ-メタノールに沈殿して得たポリマーの元素分析値は、

S-1' C 53.21%, H 6.07%, N 31.05%

S-2' C 52.61%, H 5.89%, N 29.68%

となった。

ポリマーは(1)で示され、そのくりかえし単位は $C_{18}H_{22}N_{10}$ である。

吸着水を考えて $C_{18}H_{22}N_{10} \cdot 2H_2O$ としての計算値は C52.17%, H6.28%, N33.82%。

またアミノトリアジン環が弱塩基性のため生成物に 1:1 でカルボン酸が付加しているとすれば

$C_{18}H_{22}N_{10} \cdot C_8H_6O_4 \cdot 2H_2O$ としての計算値 C53.79% H5.52, N24.14% となり生成物の窒素分析値 24~28% およびアルカリ処理後の窒素分析値 29~31% が説明できる。また実際 S-1', S-2' のロ液を処理することによりイソフタル酸が得られた。

以上の結果から表 1 の生成物はテレフタル酸あるいはイソフタル酸を付加しているものと思われる。またこの

カルボン酸は再沈殿によっても除くことができないので、カルボン酸とトリアジン環とが造塩していると思われる。

iii. 融点および耐熱性 IPC あるいは TPC と HMDG との生成物はいずれも不融性で 250~300°C で徐々に褐変する。

熱天秤により生成物の熱安定性を検討した。3. ii. で得られた S-1, およびアルカリ処理した S-1' の結果を図 5 に示す。60~130°C で S-1 では 7%, S-1' では

図 5 TGA 曲線
($\Delta T=5^\circ\text{C}/\text{min}$, 空气中)

9% 程の水の脱離が見られる。これは 3. ii. の結果と一致する。

S-1' では 300°C から重量減少がはじまり、水を補正した 10% 重量減少は 400°C である。これに対して S-1 では 150°C 以上でもいづれ重量減少が見られ、分解し始める温度が明確でない。これは一部昇華があるため、初期の昇華生成物の IR スペクトルはイソフタル酸と一致した。

なお TPC と HMDG からの生成物の熱重量分析は S-1 とほとんど一致していた。

iv. 赤外線吸収スペクトル

図 6 に前述の S-1' の IR スペクトルを示す。

図 6 赤外線吸収スペクトル (KBr)
試料: S-1'

810, 1380, 1550, 3000~3500 cm^{-1} にアミノトリアジンによる吸収, 2900 cm^{-1} に $-(\text{CH}_2)_6-$ の吸収, 700, 780 cm^{-1} に *m*-フェニレンの吸収がみられる。

なお造塩していると思われる S-1 の吸収も S-1' と大差なかったが, カルボキシレート (COO^-) の吸収が一般に 1610~1550 cm^{-1} と 1400 cm^{-1} で, アミノトリアジンの吸収帯と重なるためと思われる。

III. 実 験

1. 試薬 脂肪族ジビグアニド

大戸ら¹²⁾の方法により mp 158~9°C のグアニル-O-メチルイソ尿素塩酸塩を合成し, つぎに河野, 大戸ら¹³⁾の方法にしたがいグアニル-O-メチルイソ尿素塩酸塩とヘキサメチレンジアミンおよびエチレンジアミンとの反応によりヘキサメチレンジビグアニド二塩酸塩 (mp 233~234°C, エタノール-水より再結晶) およびエチレンジビグアニド二塩酸塩 (mp 300°C 以上, メタノールより再結晶) を合成した。

ジカルボン酸クロリド

テレフタル酸クロリド, イソフタル酸クロリドは市販品をそのまま用い, アジピン酸クロリドは 102~104°C/15 mmHg の留分を用いた。

メチルイソブチルケトン

無水硫酸ソーダで脱水後, 蒸留して bp. 116~7°C の留分を用いた。

2. 界面重縮合 基本の条件を次に記す。

ヘキサメチレンジビグアニド二塩酸塩 0.714 g (0.002 mol) とカセイカリ 0.45 g (0.008 mol) の水溶液 10 ml をかきまぜ器 (700 rpm) を付けた 100 ml 三口フラスコ中で 5~10 分かくはん後, イソフタル酸 0.406 g (0.002 mol) の MIBK 溶液 10 ml をすばやく加えた。0~2°C で 60 分重合後えられた生成物をロ別, よく水, メタノールで洗浄して, 真空乾燥後秤量した。

表1および図1~4では特にことわらない限り, この反応条件を用いた。なおこの条件での仕込みの場合, 有

機溶媒中のジカルボン酸クロリドおよび水中のジビグアニド濃度はそれぞれ 0.2 mol/l となり, 図2ではこの値を濃度記述した。

3. 粘度測定 測定は改良ウベロード型粘度計を用い, DMSO を溶媒として 30°C で固有粘度を求めた。

試料が DMSO 不溶の場合は遠心分離により不溶部を除いた。

付記 元素分析をしていただいた本学資源化学研究所池田・山本研究室の斎藤豊治氏に感謝致します。

本研究の要は日化 19 年会 (1966 年 4 月) にて発表した。

文 献

- 1) D. Sheehan, A.P. Bentz, J.C. Petropoulos, *J. Appl. Polymer Sci.* VI **19** 47 (1962)
- 2) D.R. Anderson, J.M. Holovka, *J. Polymer Sci.* **4** 1689 (1966)
- 3) G.F.L. Ehlers, *J. Polymer Sci.* **2** 4989 (1964)
- 4) L.G. Picklesimer, T.F. Saunders, *J. Polymer Sci.* **A-3** 2673 (1965)
- 5) J.T. Thurston, F.C. Schaefer, J.R. Dudley, D. Holm-Hansen, *J. Am. Chem. Soc.* **73** 2992 (1951)
- 6) H.K. Reimschuessel, A.M. Lovelace, E.M. Hagerman, *J. Polymer Sci.* **40** 270 (1959)
- 7) 中村儀郎, 田村浩作, 佐藤哲, 斎藤由子, 工化 **68** 714 (1965) など一連の報文
- 8) G. Manecke, *Makromol. Chem.* **81** 129 (1965)
- 9) G.F.L. Ehlers, J.D. Ray, *J. Polymer Sci.* **4** 1645 (1966)
- 10) S.L. Shapiro, V.A. Parrino, L. Freedman, *J. Org. Chem.* **26** 3331 (1961) など
- 11) 長坂英樹, 市川英一, 大戸敬二郎, 有合化 **25** 1948 (1967)
- 12) 長坂英樹, 市川英一, 大戸敬二郎, 有合化 **24** 588 (1966)
- 13) 河野賢太郎, 大戸敬二郎, 有合化 **20** 649 (1962)
河野賢太郎, 石田敬, 大戸敬二郎, 日化 14 年会講演 (1961)