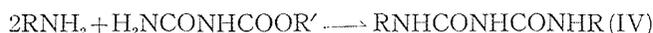
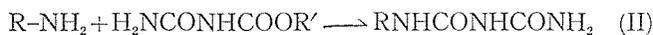




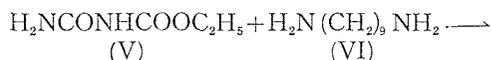
Title	アロファン酸エチルとノナメチレンジアミンとの反応について
Author(s)	高田, 善之; Takata, Yoshiyuki; 横田, 和明 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 27, 61-66
Issue Date	1961-11-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40686
Type	departmental bulletin paper
File Information	27_61-66.pdf





アロファン酸エステルは2分子の第1級アミンとの反応により置換ビュレットを生成するから、同じようにして二官能化合物である第1級ジアミンとの反応により高分子量のポリビュレットを生成する可能性が考えられる。ビュレットは尿素と化学構造が類似しているので、ポリビュレットは興味深いものである。ポリ尿素については比較的多くの研究があるが²⁾、ポリ尿素と深い関係のあるポリビュレットについての報告は無いようである。著者等はアロファン酸エステルとノナメチレンジアミン (VI) との反応によるポリビュレットの生成反応について研究したので報告する。

アロファン酸エステルとしてエチルエステル (V) を使用したが、反応は次式に従う筈であり、高分子量のポリビュレットを得るためにはアロファン酸エチルとノナメチレンジアミンの比を出来るだけ正確に等モルにする必要がある。



(V)

(VI)



(VII)

アロファン酸エチルとジアミンとの反応の時に、発生するアンモニア及びエタノールと共にジアミンの一部が揮発する為に、ジアミンの量を若干過剰に使用しないと高分子量のポリマーを得難い。即ちアロファン酸エチルとノナメチレンジアミンを正確に等モル宛秤量し、温度を同じにして、加熱時間を変えて得たポリマーの極限粘度(溶媒は m-クレゾール)は大体同じ値を示し、加熱時間による差は認められなかった。又減圧にして加熱しても著じるしい粘度の上昇は認められなかった。即ちアロファン酸エチル 2.6425 g (0.02 モル)、ノナメチレンジアミン 3.1667 g (0.02 モル) を 190~195° に加熱し、反応時間を変えた時の極限粘度は上のようであった。

以上の事から、次に分子量の大きなポリマーを生成し得るジアミンの量を求めるために加熱温度と加熱時間を一定にし、ジアミンの量を変化させて、生成したポリマーの極限粘度を測定した。

加熱時間は 190~196° に常圧下に 3 時間、減圧下 (約 15 mm) に 3 時間加熱した。

次の結果から、アロファン酸エチル 1 モルに対してノナメチレンジアミン 1.02 モルの割合の時に最大の極限粘度を示したので、ジアミンを 1.02 モルの割合で反応させることにした。

次に反応温度と極限粘度の関係を求めるためにアロファン酸エチル 1 モルに対してノナメチレンジアミンを 1.02 モルの割合にし、加熱温度を変化させてポリマーを合成し極限粘度を求

時間	2	3	5	6½	を同じにして、加熱時間を変えて得たポリマーの極限粘度(溶媒は m-クレゾール)は大体同じ値を示し、加熱時間による差は認められなかった。又減圧にして加熱しても著じるしい粘度の上昇は認められなかった。即ちアロファン酸エチル 2.6425 g (0.02 モル)、ノナメチレンジアミン 3.1667 g (0.02 モル) を 190~195° に加熱し、反応時間を変えた時の極限粘度は上のようであった。
[η]	0.14	0.12	0.13	0.12	
	常圧で 5½ 時間		常圧 3 時間		
	減圧下に 1½ 時間		減圧下に 3 時間		
[η]	0.16		0.17		

No. 31 アロファン酸エチル 2.6425 g (0.02 モル), ノナメチレンジアミン 3.2291 g (0.0204 モル) を 135~140° に常圧で 3 時間, 減圧下に 2½ 時間加熱して得たポリマー

試料 4.200 mg CO₂ 8.872 mg H₂O 3.672 mg C 57.65% H 9.78%

試料 3.056 mg N₂ 0.480 cc (27.7° 764 mm) N 17.56%

No. 9 アロファン酸エチル 0.02 モル, ノナメチレンジアミン 0.0204 モルを 196° に常圧で 3 時間, 減圧下に 3 時間加熱して得たポリマー,

試料 3.817 mg CO₂ 8.225 mg H₂O 3.259 mg C 58.80% H 9.55%

試料 3.740 mg N₂ 0.559 cc (27.5°, 767 mm) N 16.78%

No. 15 アロファン酸エチル 0.02 モル, ノナメチレンジアミン 0.0204 モルを 190~195° に 1 時間, 230° で常圧下に 2 時間, 減圧下に 2 時間加熱して得たポリマー,

試料 4.903 mg CO₂ 10.840 mg H₂O 4.200 mg C 60.33% H 9.59%

試料 2.193 mg N₂ 0.321 cc (27.0°, 768 mm) N 16.50%

No. 29 アロファン酸エチル 0.02 モル, ノナメチレンジアミン 0.0204 モルを 190~195° に 1 時間 235~240° に常圧下に 4½ 時間, 後数分間減圧加熱して得たポリマー,

試料 3.787 mg CO₂ 8.223 mg H₂O 3.235 mg C 59.26% H 9.56%

試料 3.804 mg N₂ 0.564 cc (27.2°, 765 mm) N 16.64%

No. 24 アロファン酸エチル 0.02 モル, ノナメチレンジアミン 0.0204 モル, ジアセチルノナメチレンジアミンを 0.0002 モルを 190° に 1 時間, 240° に常圧下に 2 時間, 減圧下に 3 時間加熱して得たポリマー,

試料 3.795 mg CO₂ 8.407 mg H₂O 3.127 mg C 60.45% H 9.22%

試料 N₂ 0.297 cc (26.7°, 767 mm) N 15.82%

元素分析値は, ポリビューレットの理論値から可なり離れており, 特に反応温度が高い物程炭素含量が増加し, 逆に窒素含量が減少しておりポリ尿素を含むことを示している。即ち得られたポリマーは単一なポリビューレットではなくて尿素結合をも含んでいる共重合体であり, そのために予想外に融点が低く, 又結晶性もあまり良くないものと考えられ, 2.8 倍に冷延伸した繊維の X-線写真もあまり鮮明ではない。

実験の部

アロファン酸エチル¹⁾

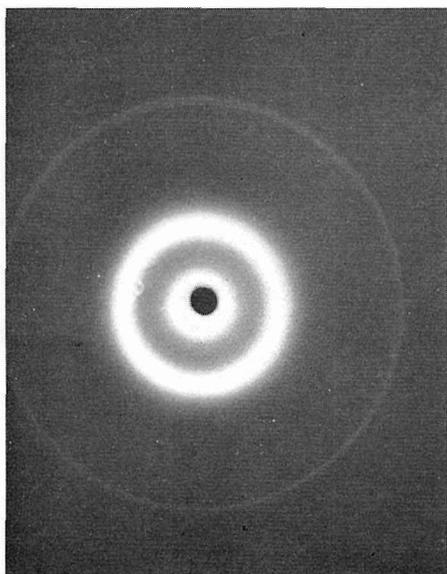
尿素 126 g (2.1 モル), クロロ炭酸エチル 109 g (1 モル), を混合し, 還流冷却器をつけて沸騰浴中で 4 時間加熱する。内容は徐々に固化する。水 300 cc を加えて冷却, 濾過, 数回水洗いする。Fp 183° 収量 85 g, 収率 65%, 約 1 l の熱湯から再結晶すると Fp 192° になる。更に再結晶しても融点の上昇はみられなかった。エタノールからの再結晶も試みたが, 熱湯からの再結晶のように融点が上昇しないので, 熱湯からの再結晶の方が適当のようである。

アロファン酸エチルとノナメチレンジアミンとの反応

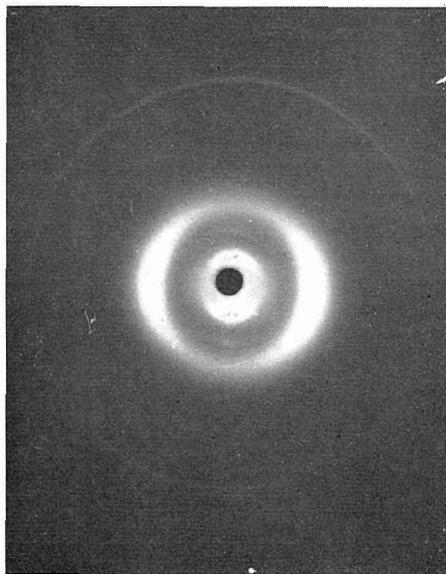
底部を引延して突起をつけた枝付試験管にアロファン酸エチルとノナメチレンジアミンの所定量を化学天秤を使用して秤り込み、必要に応じて N, N'-ジアセチルノナメチレンジアミンをも加えた。秤量中にノナメチレンジアミンの水分及び、炭酸ガスの吸収が起るのであるが、秤量には殆んど影響がないようであった。

加熱は電気炉を使用した。初めにジアミンが熔融し、徐々にアロファン酸エチルが溶解し次にアンモニアとエタノールを発生して反応する。この際に発生するアンモニアとエタノールに伴われて若干のジアミンが揮発する。所定の温度と時間加熱するのであるが、温度を上昇させるのに若干の時間を要し、又電気炉と内容の間に若干の温度差があったが、上述の実験での温度は未補正である。アンモニア及びエタノールの溜出が衰えた時に、水素を弱く通して空気の浸入を防ぎ、必要に応じて水流ポンプで減圧にした(約 15 mm)、重縮合反応が終了した時に、底部の突起を切断してポリマーを流し出した。

ポリマーの粘度は m-クレゾールを溶媒として測定 (25°) し、極限粘度を求めた。又冷延伸の可能なポリマー ($[\eta]$ が 0.5 以上の物) は約 2.8 倍に延伸して X-線写真をとった。

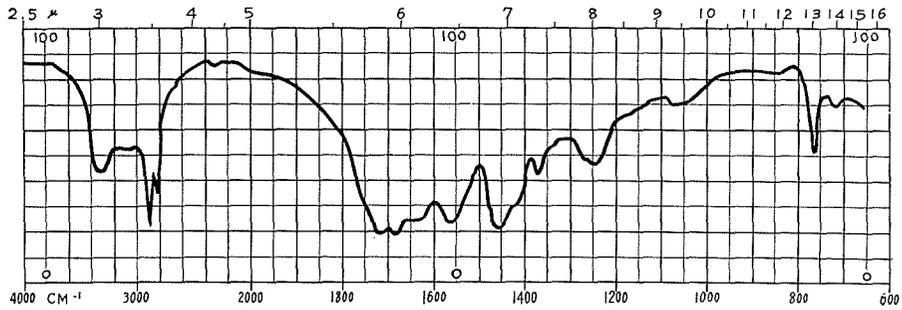


X-線写真未延伸



X-線写真2.8倍延伸

試料 No. 15 (アロファン酸エチル 0.02 モル, ノナメチレンジアミン 0.0204 モルを 190~195° に 1 時間, 230° で常圧下に 2 時間, 減圧下に 2 時間加熱して得たポリマー) について臭化カリ錠剤法でとった赤外線吸収スペクトルを次に示す。



総 括

二官能化合物であるアロファン酸エチルとノナメチレンジアミンからポリビュレットの合成を試みた。

高分子量のポリマーを生成する最適条件を求めた結果、アロファン酸エチル 1 モルに対しノナメチレンジアミン 1.02 モル、粘度安定剤 *N, N'*-ジアセチルノナメチレンジアミン 1/100 モルを 190° に 1 時間、240° に常圧下に 2 時間、15 mm の減圧下に 3 時間加熱して極限粘度 (m-クレゾール溶液) 0.50~0.56 の可紡性のあるポリマーを得た。此のポリマーから得た繊維は 2.8 倍の冷延伸が出来た。ポリマーの融点は 150~170° の範囲にあり、対応するポリ尿素(融点 235~240°) に比較して可なり融点が低い。これは反応温度が高いために単一なポリビュレットではなくて、尿素結合をも分子内に含む共重合物のためであることを、反応条件を変えて合成したポリマーの元素分析値から認めることが出来た。

本研究にあたり元素分析をして下さった武田薬品工業株式会社研究所、X-線写真をとって載いた林助教授、及びノナメチレンジアミンを御恵与下さった東洋高压工業株式会社北海道工業所合成繊維室に深謝致します。

本研究を高分子化合物の合成第二報とする。

文 献

- 1) F. B. Dains and E. Wertheim: J. Amer. Chem. Soc. **42**, 2303 (1920).
 - 2) G. J. M. Van der Kerk, H. G. J. Overmars et al.: Recueil des travaux Chimiques des Pays-Bas **74**, 1301 (1955).
- R. Hill: Fibres from Synthetic Polymers 177 (1953).
- 3) 稲葉弥之助: 化学技術, 2 巻, 3 号, 39 (1958).