N, N'-置換ビス-2-オキサゾリドンとビスフェノールの反応生成重合体

(昭和42年6月12日受理)

西崎 俊一郎・不可三 晃^{*1}

1 緒 言

2-オキサゾリドン環は酸¹⁾、アミン²⁾などとの反応によって開環することはよく知られている。著者らは、さきに2-オキサゾリドンと芳香族ジカルボン酸クロリドとから得られるビス-(2-オキサゾリドン)誘導体Iと二塩基酸の反応により新しいポリエステルアミドの合成法を見出した³⁾。同様に、Iとビスフェノールとの反応によってポリエーテルアミドの生成が期待される。従来、ポリエーテルアミドの生成に関してはラクタムエーテルの開環重合が知られている⁴⁾。ここでは、IとしてN, N'-テレフタロイル-, N, N'-イソフタロイル-, N, N'-4, 4'-オキシジベンゾイル-ビス(2-オキサゾリドン)と4, 4'-イソプロピリデンジフェノール(ビスフェノールA)との反応生成物について述べる。

2 実 験

2・1 ビスオキサゾリドン誘導体I

I_a, I_b, I_cは、それぞれ対応する酸クロリド(0.1 mol)と2-オキサゾリドン(0.22 mol)の反応を、トリエチルアミン(0.2 mol)存在下のベンゼン中で還流2時間行なって、ほとんど定量的に得られた。I_aはジメチルホルムアミド、I_b, I_cはアセトンより再結晶した。融点、分析値、IRを表1に示す。

2・2 ビスフェノールA

市販品をベンゼンから再結晶した。mp 151°C

2・3 ポリマーの合成

ジメチルホルムアミド(DMF) 5 ml にビスオキサゾリドン I 0.01 mol とビスフェノール A 0.01 mol, ナトリウムメチラート 1 mol% を添加し、160°C で4時間、つづいて 200~230°C で

ここで I_a R: , I_b R: , I_c R:

表1 ビスオキサゾリドン誘導体I

化合物	融点 (°C)	分 析 値						IR 吸収帯 $\nu_{\text{C=O}}$	
		C %		H %		N %		(cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)
		計算 ^{a)}	実測	計算 ^{a)}	実測	計算 ^{a)}	実測		
I _a	298	55.26	55.3	3.98	4.0	9.21	9.3	1799	1698
I _b	218	55.26	55.3	3.98	4.1	9.21	9.4	1795, 1773	1701
I _c	193	60.61	60.6	4.07	4.2	7.07	7.0	1802, 1783	1681

a) (1) 式中Iより計算

表2 生成ポリマーの性質

ポリマー	R ^{a)}	収率 ^{b)} (%)	融点 ^{c)} (°C)	η_{sp}/c ^{d)}	N分析値		溶 解 性 ^{f)}		
					計算 ^{e)}	実測	DMF	酢酸	m-クレゾール
II _a		87	139~146	0.20	6.30	5.95	+	+	+
II _b		83	82~86	0.23	6.30	5.36	+	+	+
II _c		88	124~128	0.28	5.22	4.92	+	+	+

a) (1) 式におけるRをあらわす。

b) (1) 式による計算値に対する値

c) キャピラリー法

d) ポリマー 0.5 g/100 ml DMF 溶液, 25°C

e) (1) 式として計算

f) ポリマー 0.1 g を溶媒 10 ml に溶解させる。+: 冷時溶解, +: 熱溶媒にのみ溶解

DMFを留去しながら8時間反応した。反応後、内容物はDMFに溶解、メチルアルコールで沈殿して精製した。

3 結果と考察

IとビスフェノールAの反応は、200°C以上で二酸化炭素を発生しながら、生成物の粘度が上昇する。とくにRとしてオキシジフェニレンを含むI_cの場合に著しかった。240°C以上の加熱では、かっ色に着色がはげしく粘度の上昇はみられない。生成物の性質は表2に示すとおりで、その溶液よりフィルム形成能あるいは紡糸性は認められたが、強度は小さく脆い性質を示した。生成ポリマーのX線回折は、結晶性の低いものであることを示した。

生成ポリマーのIRスペクトルは図1に示すように、Iに存在していた強い二つのカルボニルの特性吸収帯(表1)は消失して、新たにN-H, アミドI, アミドII, アミドIIIによる吸収帯があらわれている(表3)。

また、1250 cm⁻¹付近の強い吸収帯は $\nu_{\text{C=O}}$ に帰属され、3600 3400 cm⁻¹領域の水酸基による吸収が存在していない。これら

表3 生成ポリマーのIRスペクトル(KBr錠剤法)(cm⁻¹)

ポリマー	$\nu_{\text{N-H}}$	アミドI	アミドII	アミドIII
II _a	3300	1633	1536	1291
II _b	3260	1640	1535	1295
II _c	3300	1635	1535	1297

*1 Shun-ichiro NISHIZAKI, Akira FUKAMI 三菱電機株式会社中央研究所：尼崎市南清水字中野。

1) J. Jones. *Chem. Ind. (London)* 1956, 1454; W. Tousignant, A. Baker, *J. Org. Chem.*, 22, 166(1957).

2) H. Najer, P. Chabrier, R. Delaby, *Bull. Soc. Chim. France*, 1956, 689; H. Najer, P. Chabrier, R. Giudicelli, P. Mobille, *Bull. Soc. Chim. France*, 1957, 471; H. Najer, P. Chabrier, R. Giudicelli, J. Menin, J. Duchemin, *Bull. Soc. Chim. France*, 1959, 1841.

3) 西崎, 不可三, 日本化学会第20年会講演, 予稿集IV, (1967) p. 181.

4) N. Ogata, T. Asahara, S. Tohyama, *J. Polymer Sci., A-1*, 4, 1359 (1966).

図1 ポリマー II_a, II_b, II_c の赤外吸収スペクトル

らポリマー II はアミド結合およびエーテル結合を含むことが明らかである。しかし、II_a, II_b では弱く、II_c ではかなりの強度に、1720 cm⁻¹ 付近に吸収がみとめられ、これらはエステル $\nu_{C=O}$ の存在が考えられる。

オキサゾリドンは加熱により容易に脱炭酸することが知られ、開環反応を利用したポリウレタンの生成は起こりにくく、他の環状物との共重合体として開環重合を行なう⁵⁾。小田ら⁶⁾は 2-オキサゾリドンの脱炭酸反応を詳細に検討し、エチレンイミンを活性点として反応が進行し、N-置換が電子吸引性であることより脱炭酸を受けやすいことを示した。また、エチレンイミンはフェノールとの反応によって、イミン環を開き、 β -アミノエーテルを生成することが知られている⁷⁾。I とビスフェノール A との反応においても、N-置換イミン環の生成を経てポリアミドエーテルの生成が考えられる。しかし、一部エステル生成は、I の N-置換基との結合切断反応のあることを示唆して、表 2 の分析結果からも明らかなように、(1) 式のポリアミドエーテルの生成以外の副反応の存在を示している。

5) 三宅, 高分子学会第 9 年会講演集, p 139 (1960); 日本特許 18,589.

6) R. Oda, M. Miyanoki, M. Okano, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 35, 1910 (1962).

7) L. B. Clapp, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 2584 (1951).

4,4'-(フェニルホスフィニリデン)ジベンゾイルクロリドと二価フェノールとのポリ縮合^{*1,*2}

(昭和 42 年 6 月 7 日 受理)

横山 正明・紺屋 栄^{*3}

1 緒 言

含リンポリエステル合成に関する研究は、かなり古くから行なわれ、1936 年にすでに Arvin¹⁾ が、オキシ塩化リンと多価フェノールとの反応を行なっており、また Cass²⁾, Zenftman^{3,4)} はフェノキシホスホリルジハライドから、含リンポリエステルを合成している。また Toy⁵⁾ および Coover⁶⁾ は、アルキルおよびアリールジクロロホスフィンオキシドと二価フェノールとの重縮合反応を行なっている。しかし、4,4'-(フェニルホスフィニリデン)ジベンゾイルクロリド (以下 PPBC と略す) を原料としてポリエステルを合成した報告はみられない。そこで著者は、PPBC と二価フェノールとの脱塩化水素反応を、熔融法、および溶液法で行なって含リンポリエステルを合成し、えられたポリマーの性質を調べた。

2 実 験

2.1 PPBC の合成

PPBC は前報⁷⁾と同様にして合成した。

2.2 その他の試薬

二価フェノール類、溶剤、および脱塩化水素剤として用いたトリエチルアミンは、常法にしたがって精製した。

2.3 熔融重合

所定量の PPBC と二価フェノールをよく粉碎した後、カキマゼ機、窒素ガス導入管、およびガス排出管を付した肉厚重合管に入れ、窒素ガス気流中で徐々に温度をあげて、内容物を熔融させる。

この温度で一定時間、重合を続けると固化するが、これを重合管から取りだし、粉碎してふたたび重合管に入れ、徐々に重合温度を上昇させ、塩化水素が発生しなくなるまで加熱を続けた。えられたポリマーは、ジメチルホルムアミド (DMF)-エチルエーテル系で再沈殿して精製した。

2.4 溶液重合

カキマゼ機、還流冷却管、滴下漏斗、および温度計をとりつけた四つ口フラスコに、所定量の二価フェノール、溶媒、および脱塩化水素剤を仕込み、滴下漏斗から PPBC 溶液を室温で 20 分を要して滴下した。滴下終了後そのまま室温で 40 分かきませ、ついで還流温度で 3 時間かきませを行なった。反応終了後溶媒を留去し、トリエチルアミンを水洗除去し、DMF-エチルエーテル

*1 この報文を「含リンポリマーに関する研究 (第 6 報)」とする。

*2 前報 (第 5 報), 横山正明, 紺屋 栄, 工化, 70, 1455 (1967).

*3 Masaaki YOKOYAMA, Sakae KONYA 工学院大学工業化学教室: 東京都新宿区角管。

1) J. A. Arvin, U. S. P., 2058394 (1936).

2) W. E. Cass, U. S. P., 2616873 (1952).

3) H. Zenftman, A. Mclean, U. S. P., 2636876 (1953).

4) H. Zenftman, U. S. P., 2674590 (1954).

5) A. D. F. Toy, U. S. P., 2435252 (1948).

6) H. W. Coover, Jr., R. L. McConnell, M. A. McCall, *Ind. Eng. Chem.*, 52, 409 (1960).

7) 横山正明, 紺屋 栄, 工化, 70, 1455 (1967).