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ジアミンとの重縮合反応から含リンポリアミドの合成^{*1,*2}

(昭和42年4月8日受理)

横山 正明・紺屋 栄^{*3}

1 緒 言

Korshak¹⁾ は、ジフェニルホスフィンオキシド-ジカルボン酸エステルと脂肪族ジアミンとの熔融重縮合から、次式に示すようなポリアミドを合成した。

ただし、 $m=4, 6, 10$

しかし、このようなエステルとジアミンとの熔融重縮合では、高分子量のポリアミドはえられていない。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 (PPBC と略す) とヘキサメチレンジアミンとの界面重縮合²⁾ からは、比較的高分子量のポリアミドがえられた。著者らは PPBC と芳香族ジアミンとの重縮合が、熔融法、溶液法、および界面法のいずれについてもまだ行なわれていないことを知り、PPBC と各種ジアミンとの反応を行なった。えられたポリマーは、元素分析および赤外吸収スペクトルによって確認した。またポリマーの熱安定性、熱分解についても調べた。

2 実 験

2.1 PPBC の合成²⁾

PPBC はつぎの四段階を経て合成した。

2.1.1 フェニル-ジ-*p*-トリルホスフィンオキシドの合成

収率約 50%, mp 91°C

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{OP}$ としての P 含量計算値 9.84%

P 分析値 10.12%

2.1.2 ビス-(*p*-カルボキシフェニル)-フェニルホスフィンオキシドの合成

収率約 89%, mp 335°C

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{P}$ としての計算値 P 8.47%, 中和当量 218.6

分析値 P 8.73%, 中和当量 213.0

2.1.3 PPBC の合成

収率約 90%, mp 127~128°C

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Cl}_2\text{P}$ としての計算値 P 7.69%, Cl 17.58%

分析値 P 7.73%, Cl 17.46%

つぎに、PPBC とその中間体の赤外吸収スペクトルを図 1 に示す。

2.2 その他の試薬

p-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、ベンジジン、*o*-トリジン、*o*-ジアニジンは試薬 1 級品を純度をたしかめてそのまま使用した。4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン は日本化薬(株)から提供されたものを使用した。溶剤として用いた塩化メチレン、ジメチルアセトアミド、

*1 この報文を「含リンポリマーに関する研究(第5報)」とする。

*2 前報(第4報), 横山正明, 紺屋 栄, 工化, 70, 390(1967).

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

1) V. V. Korshak, J. Polymer Sci., 31, 319 (1958).

2) V. V. Korshak, T. M. Frunze, V. V. Kurashv, Vysokomol. Soed., 2, 633 (1960).

図1 4,4'-(フェニルホスフィニリデン)ジベンゾイルクロリドおよびその中間体の赤外吸収スペクトル (KBr 錠剤法)

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 重合方法

気密カキマゼ機，還流冷却器，温度計を付した四つ口フラスコに所定量のジアミン，溶媒および脱塩化水素剤を仕込み，PPBCを固体のまま少量ずつ加え，40℃で約3時間反応させた。

精製はエタノール，または希アルカリ水溶液で洗浄後，ジメチルアセトアミド-エーテル系で再沈殿した。

3 結果および考察

3.1 ポリアミドの合成

表1にポリアミドの合成結果を示す。*p*-および *m*-フェニレンジアミンを除くほかのジアミンは，水に不溶であるが，塩化メチレンやジメチルアセトアミドなどには溶解する。また，PPBCは比較的不安定な物質であり，かつ，塩化メチレンやジメチルアセトアミドなどに溶解するので，低温溶液重縮合がもっとも適当な重合法と考えられる。

えられたポリマーは，白色ないしは黄色の固体で，エーテル，ベンゼン，アセトン，エタノール，水には不溶であるが，ジメチルホルムアミド，ジメチルアセトアミド，およびジメチルスルホキシドには溶解する。ジメチルアセトアミド中，25℃±0.05で測定した極限粘度は，0.073~0.435の範囲を示した。融点はすべてのポリマーが270℃以上であった。

元素分析の結果では，主鎖反復単位から算出した計算値とはほぼ一致した。

ポリマーの赤外吸収スペクトルを図2に示す。P=Oにもとづく吸収が1200~1180 cm⁻¹に，アミドI吸収が1676~1655 cm⁻¹に，アミドII吸収が1550~1512 cm⁻¹にみとめられる。

表1 ポリアミドの合成結果

No.	試 薬								反 応 条 件		生 成 ポ リ マ ー	融 点 (℃)	[η] ^{a)}	分 析 値 (%) ^{b)}				性 状
	PPBC		H ₂ N-R-NH ₂				溶 媒		温度 (℃) 時間 (hr)					収 量 (g)	収 率 (%)	P (%)		
	(g)	(mol)	-R-	(g)	(mol)	種 類	(ml)	温度 (℃)	時間 (hr)	収 量 (g)	収 率 (%)	計 算 値				実 測 値	計 算 値	
1	2.06	0.0051		0.54	0.0050	塩化メチレ	60	40	3	1.95	89.0	350 以上	0.292	7.08	6.44	6.39	7.04	黄 色 固 体
2	"	"		0.54	"	"	"	"	"	1.90	86.7	"	0.128	7.08	6.17	6.39	7.13	白 色 固 体
3	"	"		0.92	"	"	"	"	"	2.10	80.7	"	0.400	6.03	5.59	5.45	5.84	淡黄色固体
4	"	"		1.06	"	"	"	"	"	2.36	87.0	"	0.435	5.72	5.34	5.16	5.46	淡黄色固体
5	"	"		1.22	"	"	"	"	"	2.62	91.2	"	0.212	5.40	4.96	4.88	5.13	黄 色 固 体
6	"	"		0.99	"	"	"	"	"	2.44	94.2	"	0.299	5.87	5.13	5.30	6.00	淡黄色固体
7	"	"		1.24	"	ジメチルアセトアミド	"	"	"	1.89	65.4	274 ~278	0.073	5.36	4.76	4.84	5.56	淡黄色固体

a) ジメチルアセトアミド中，25℃±0.05

b) 計算値は主鎖反復単位から算出した。

リン, アミド結合以外の吸収帯については, PPBC および各ジアミンの構造に対応した吸収を示している。

以上の実験結果から, すべてのポリマーは, 次式に示される主鎖反復単位をもつポリアミドであると推定される。

図3 $\left[\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} - \text{NH} - \text{R} - \text{NH} - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} - \text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$ の加熱減量曲線および示差熱曲線 (点線は重量減少の微分曲線)

試料量: 100 mg, 昇温速度: 10°C/min, 記録計感度: 100 mg フルスケールおよび $\pm 100 \mu\text{V}$ フルスケール, 雰囲気: 空気

3.2 ポリマーの熱特性

図3にポリアミドの加熱減量曲線とその微分曲線, および示差熱曲線を示す。図3から明らかなように, ほとんどすべてのポリマーは, 400°C までの加熱減量値が 10% 以下である。この温度を過ぎると次第に分解が激しくなり, 500°C 前後に減量速度のピークが存在する。

3.3 熱分解

4,4'-ジアミノジフェニルメタンからえられたポリマーの熱分解残分 (昇温速度 10°C/min) の赤外吸収スペクトルを図4に示す。450°C までは, ほとんど変化がないが, 500°C では C=C およびアミドの吸収が減退し, 550°C ではほとんど消失している。

図4 $\left[\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{P} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \right]_n$ の加熱による赤外吸収スペクトルの変化 (KBr 錠剤法)

1): 加熱前, 2): 450°C, 3): 500°C, 4): 550°C, 5): 600°C

(昭和 41 年 11 月 1 日, 日本化学会東海支部大会講演)

本研究の実験に協力された石川不折, 吉沢俊重両君に感謝します。

昭和 42 年 8 月 5 日発行 (定価 400 円 (送料 30 円))

発行兼編集人 東京都千代田区神田駿河台1の5 岩城広吉
 印刷人 東京都新宿区市ケ谷本村町 27 岩永吉光
 印刷所 東京都新宿区市ケ谷本村町 27 新日本印刷株式会社

発行所 東京都千代田区神田駿河台1丁目5番地
 社団法人 日本化学会
 振替貯金口座 東京 6058 番
 電話 東京 (292) 6161 (代表)

© 1967 The Chemical Society of Japan