4,4'-(フェニルホスフィニリデン)ジベンゾヒドラジドと二塩化アシルから含リンポリマーの合成^{*1,*2}

(昭和46年2月12日受理)

吉田 哲男・紺屋 栄・横山 正明

リン原子を含む難燃性高分子の合成研究の一環として、4,4'-(フェニルホスフィニリデン)ジベンゾヒドラジドと二塩化アシルから、主鎖に1,3,4-オキサジアゾール環を有する含リンポリマーを合成した。

Rとしては、一、 $(\text{CH}_2)_2$, $(\text{CH}_2)_4$, $(\text{CH}_2)_8$, $(\text{CH}_2)_{10}$, $m\text{-C}_6\text{H}_4$, $p\text{-C}_6\text{H}_4$ の7種である。えられたポリマーは187~388°Cの範囲の融点をもつ白色または黄色の固体であり、ほとんどの有機溶媒に不溶であるが、ギ酸、濃硫酸等に可溶であった。また濃硫酸中25°Cでの還元粘度は0.37~0.47 dl/gであった。熱テンピンによる熱安定性試験によると300°Cをすぎると次第に分解が激しくなり、300~45°Cで急激に分解することがわかった。またこれらのポリマーは、すぐれた難燃性を示した。

1 緒 言

Frazer¹⁾らは、ジヒドラジドと二塩化アシルとの低温溶液重縮合からポリヒドラジドを合成し、これを分子内で脱水閉環させてポリ(1,3,4-オキサジアゾール)をえている。

著者らは、4,4'-(フェニルホスフィニリデン)ジベンゾヒドラジド(PPBH)と略す)と二塩化アシルとの反応を行ない、ポリマー主鎖中にリン原子を含有する数種のポリ(1,3,4-オキサジアゾール)を合成し、その性質を調べた。

2 実 験

2.1 PPBHの合成²⁻³⁾

文献にしたがい、つぎの経路で合成した。

分析値 P 7.80%, N 14.17%

 $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_4\text{P}$ としての計算値 P 7.86%, N 14.20%

2.2 二塩化アシル

二塩化アシルは、既報⁴⁻¹⁰⁾にしたがい、相当する酸または酸無水物を塩化チオニルまたは五塩化リンで塩素化して合成した。

2.3 その他の試薬

ヒドラジンヒドラート: 89% ヒドラジンヒドラート 試薬1級品をそのまま使用した。

ヘキサメチルホスホルアミド (HMPA): 試薬1級品を酸化バリウムで乾燥した後蒸留した。bp 100°C/10 mmHg (文献値 232°C)。

N-メチル-2-ピロリドン: 試薬1級品を酸化バリウムで乾燥した後蒸留した。bp 78~79°C/10 mmHg (文献値 202°C)。

その他の溶媒: 常法にしたがって精製した。

2.4 含リンポリヒドラジドの合成

カキマゼ機、窒素導入管およびガス排出管を取りつけたフラスコに所定量の PPBH を溶媒にとり込んで仕込み、氷浴中で冷却し

*1 この報文を「含リンポリマーに関する研究(第9報)」とする。

*2 前報(第8報), 紺屋 栄, 横山正明, 工化, 71, 610 (1968)。

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

1) A. H. Frazer, F. T. Wallenberger, *Chem. Eng. News.*, 41, No. 10, 40 (1963)。

2) P. W. Morgan, B. C. Herr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 4526 (1952)。

3) 星野敏雄, 依田直也, “高分子合成実験法”, 東京化学同人 (1964) p. 80。

4) 山口認太郎, “実験有機化学”, 南江堂 (1944) p. 42。

5) 有機合成化学協会編, “有機化学ハンドブック”, オーム社 (1968) p. 74。

6) *Org. Syn.*, II, 169 (1963)。

7) 星野敏雄, 依田直也, “高分子合成実験法”, 東京化学同人 (1964) p. 71。

8) *Am. Dyestuff Repter.*, 54 (18), 17~21 (1965)。

9) 星野敏雄, 依田直也, “高分子合成実験法”, 東京化学同人 (1964) p. 109。

10) *ibid.*, p. 106。

た後、二塩化アシルを少量ずつ加え、終了後湯浴 (30°C) で所定時間反応を行ない、反応終了後水に投下してポリヒドラジドをえた。反応生成物はジメチルアセトアミド (DMAc) エーテル系で再沈殿して精製した。

2.5 含リンポリ (1,3,4-オキサジアゾール) の合成

2.4 でえられたポリヒドラジドを 150~280°C の温度範囲で 17~27 時間、0.3~0.5 mmHg の減圧下で分子内脱水を行ない含リンポリ (1,3,4-オキサジアゾール) をえた。

2.6 分析

リン分析は試料を過塩素酸で分解した後、リン・バナド・モリブデン酸法で比色定量した。チッ素分析はケルダール法¹¹⁾で測定した。IR スペクトルは KBr 錠剤法および食塩板上フィルムで測定した。

2.7 ポリマーの性質の測定

2.7.1 還元粘度 キャノンフエンスケ粘度計を用いて、DMAc および濃硫酸中、25°C で測定した。

2.7.2 融点 キュピラリー法および微量融点測定装置を用いて測定した。

2.7.3 加熱減量の測定 熱天秤は島津製作所製示差熱分析装置 DT-10 型用熱天秤付加装置 TB-10 型を用いた。昇温速度 10°C/min, 試料量 100 mg, 記録計感度 100 mg フルスケール。

2.7.4 示差熱分析 示差熱分析は上記装置の示差熱の部分を使用した。昇温速度 10°C/min, 試料量 100 mg, 記録計感度 $\pm 100 \mu V$ フルスケール, 充てん方法開放式, 標準物質 α -アル

ミナ。

2.7.5 難燃性 口紙 (TOYO No. 26 号) を 1.5 cm $\times$ 1.5 cm 角に切断して重量 $w_s(g)$ を測定した後、ポリマーの 15% DMAc 溶液に浸漬して乾燥させ、その重量 $w_p(g)$ を求めた。ついでこのポリマー含浸口紙を酸素気流中 (20 ml/sec) で燃焼させてその燃焼時間 (t_p) を測定した。これより $(t_p - t_s)/(w_p - w_s)(\text{sec/g})$ を求めてポリマーの単位重量あたりの燃焼時間を算出し、これを平均してポリマーの難燃性の尺度とした。ここで t_s は、同口紙 (1.5 cm $\times$ 1.5 cm) の燃焼時間の平均値を示す。

3 結果および考察

3.1 含リンポリヒドラジドの合成

ポリマーの合成結果を表 1 に示す。えられたポリマーは、いずれも白色ないしは淡黄色の固体で融点は 165~342°C の範囲にあり、芳香族の二塩化アシルからえられたものが、脂肪族からえられたものに比べて高い値を示しており、メチレン基の増加にともなう融点の降下を示している。DMAc 中 25°C で測定した還元粘度は 0.16~0.30 dl/g の範囲にあり、脂肪族の二塩化アシルからえられたポリマーでは、メチレン基の増加にともないわずかに粘度の上昇するのがみとめられた。芳香族では、二塩化テレフタロイルからえられたポリマーが二塩化イソフタロイルからえられたものに比べて高い値を示している。生成ポリマーの溶解性は、石油エーテル、ベンゼン、エタノールなどには不溶であるが、DMAc, ジメチルスルホキシド (DMSO) のような極性の強い溶媒には可

表 1 PPBH と二塩化アシルとの反応

No.	試 薬 ^{a)}					反 応 条 件				生 成 物										性 状
	PPBH		ClOC-R-COCl			添 加		反 応		収 量 (g)	収 率 (%)	融 点 (℃)	$\eta_{sp}/c^{b)}$	分 析 値 ^{c)}						
	(g)	(mol ×10 ⁻³)	-R-	(g)	(mol ×10 ⁻³)	温 度 (℃)	時 間 (min)	温 度 (℃)	時 間 (hr)					P(%)		N(%)				
														計 算 値	実 測 値	計 算 値	実 測 値			
1	2.244	5.681	—	0.720	5.670	0~3	30	30	10	2.13	83.5	281~294	0.16	6.91	6.86	12.50	12.17	淡黄色固体		
2	2.296	5.813	(CH ₂) ₂	0.899	5.800	〃	〃	〃	〃	2.24	81.1	269~279	0.18	6.51	6.39	11.76	11.42	〃		
3	2.466	6.241	(CH ₂) ₄	1.146	6.259	〃	〃	〃	5	3.12	99.0	253~265	0.23	6.14	6.01	11.11	10.85	白色固体		
4	2.738	6.930	(CH ₂) ₈	1.667	6.942	〃	〃	〃	〃	3.86	99.4	234~244	0.28	5.53	5.15	9.99	9.53	〃		
5	2.501	6.330	(CH ₂) ₁₀	1.688	6.319	〃	〃	〃	〃	3.58	98.0	165~173	0.28	5.27	5.11	9.52	9.28	〃		
6	2.416	6.117	<i>m</i> -C ₆ H ₄	1.240	6.109	〃	〃	〃	〃	3.19	99.5	311~320	0.26	5.89	5.45	10.68	10.31	〃		
7	2.385	6.038	<i>p</i> -C ₆ H ₄	1.226	6.040	〃	〃	〃	〃	3.13	99.0	337~342	0.30	5.89	5.62	10.68	10.40	〃		

a) 溶媒: No. 1, 2 は N-メチル-2-ピロリドン, その他は HMPA を使用した。濃度は 0.09 g/ml.

b) 0.5 g/100 ml DMAc, 25°C で測定.

c) 計算値は主鎖反復単位から算出した.

表 2 含リンポリヒドラジドの脱水閉環反応

No.	含リンポリヒドラジド			反 応 条 件			生 成 物								性 状
							分 析 値 ^{c)}								
	-R- ^{a)}	(g)	(mol ×10 ⁻³)	温度 (°C)	圧 力 (mmHg)	時 間 (hr)	収 量 (g)	収 率 (%)	融 点 (°C)	η _{sp} /c ^{b)}	P(%)		N(%)		
											計算値	実測値	計算値	実測値	
1	—	1.00	2.23	250	0.4	17	0.908	98.7	318~329	0.37	7.52	7.87	13.59	13.02	黄 色 固 体
2	(CH ₂) ₂	〃	2.10	250	0.4	18	0.918	99.0	293~301	0.39	7.05	7.31	12.73	12.14	〃
3	(CH ₂) ₄	〃	1.98	220	0.5	17	0.919	98.9	284~291	0.42	6.62	6.46	11.90	11.26	淡黄色固体
4	(CH ₂) ₈	〃	1.82	220	0.5	19	0.908	99.1	258~271	0.44	6.03	5.83	10.89	10.30	〃
5	(CH ₂) ₁₀	〃	1.70	150	0.3	27	0.927	98.8	187~194	0.45	5.62	5.22	10.15	9.87	〃
6	<i>m</i> -C ₆ H ₄	〃	1.91	270	0.5	14	0.926	99.4	356~365	0.43	6.35	6.15	11.48	11.15	白 色 固 体
7	<i>p</i> -C ₆ H ₄	〃	1.91	280	0.5	15	0.928	99.6	370~388	0.47	6.35	6.32	11.48	11.16	〃

a) の R を示す.

b) 0.5 g/100 ml 濃硫酸, 25°C で測定.

c) 計算値は主鎖反復単位から算出した.

溶であった。

IR スペクトルは 3257 cm^{-1} に $=\text{NH}$, $1658\sim 1655\text{ cm}^{-1}$ にアミド I, $1550\sim 1503\text{ cm}^{-1}$ にアミド II, 1438 cm^{-1} および $1003\sim 1001\text{ cm}^{-1}$ に *p*-フェニル, $1185\sim 1182\text{ cm}^{-1}$ に $\text{P}=\text{O}$ の吸収がそれぞれみとめられた。

以上の結果からえられたポリマーは次式のような構造をもつと考えられる。

3.2 含リンポリ (1,3,4-オキサジアゾール) の合成

前記のポリヒドラジドを脱水閉環してえた含リンポリ (1,3,4-オキサジアゾール) の合成条件および結果を表 2 に示す。えられたポリマーは、いずれも白色ないしは黄色の固体で、融点は $187\sim 388^\circ\text{C}$ の範囲にあり、閉環前のポリマーと同様に芳香族の二塩化アシルからえられたものが、脂肪族からえられたものに比べて高い値を示しており、またメチレン基の増加にともない融点の降下を示している。また濃硫酸中 25°C で測定した還元粘度は $0.37\sim 0.47\text{ dl/g}$ の範囲にあり、脂肪族の二塩化アシルからえられたポリマーは、メチレン基の増加にともないわずかに上昇し、芳香族のそれは二塩化テフタロイルからえられたものが二塩化イソ

フタロイルからえられたそれに比べて高い値を示している。

これらはいずれも閉環前のポリマーに比べて高い値を示している。生成ポリマーの溶解性は DMAC, ジメチルホルムアミド, DMSO などに不溶であり、ギ酸, 濃硫酸などに可溶である。

含リンポリ (1,3,4-オキサジアゾール) の IR スペクトルは閉環前に存在した 3257 cm^{-1} の $=\text{NH}$, アミド I, およびアミド II の吸収が消失し, かわって 1,3,4-オキサジアゾール環の $\text{C}-\text{O}$ 伸縮振動が $957\sim 945\text{ cm}^{-1}$ に, *p*-フェニルの吸収が 1438 cm^{-1} および $1003\sim 1001\text{ cm}^{-1}$ に, $\text{P}=\text{O}$ の吸収が, $1185\sim 1182\text{ cm}^{-1}$, $\text{C}=\text{N}$ の吸収が $1575\sim 1540\text{ cm}^{-1}$ にそれぞれみとめられた。

図 1 に原料の 4,4'-(フェニルホスフィニリデン)ジベンゾヒドラジド, 二塩化アシル, および生成ポリマーの IR スペクトルを二塩化テフタロイルからえられたポリマーを一例として示す。図から明らかなように, 二塩化テフタロイルにみとめられた 1730 cm^{-1} の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動 (Cl 付加) は, ポリヒドラジドでは 1656 cm^{-1} にアミド I としてあらわれる。また 1530 cm^{-1} にアミド II, 1438 cm^{-1} および 1003 cm^{-1} に *p*-フェニル, 1185 cm^{-1} に $\text{P}=\text{O}$ の吸収がそれぞれみとめられた。ポリ (1,3,4-オキサジアゾール) ではポリヒドラジドに存在した 3257 cm^{-1} の $=\text{NH}$, 1656 cm^{-1} のアミド I, および 1530 cm^{-1} のアミド II の吸収が消失し, かわって 957 cm^{-1} に $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ の吸収があらわれている。

以上の結果からえられたポリマーは, 次式に示される構造をもつ含リンポリ (1,3,4-オキサジアゾール) と考えられる。

図 1 ポリマーおよびその合成原料の IR スペクトル (KBr 錠剤法)

図 2

の加熱減量曲線および示差熱曲線 (点線は加熱減量曲線の微分曲線)

Rとして, 1): —, 2): $(\text{CH}_2)_2$, 3): $(\text{CH}_2)_4$, 4): $(\text{CH}_2)_8$, 5): $(\text{CH}_2)_{10}$, 6): *m*- C_6H_4 , 7): *p*- C_6H_4 .

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