

# オキシ塩化リンとジアミン類の界面および溶液重縮合反応

月野光男\*・村田 淳\*\*

## Interfacial and Solution Polycondensation of Phosphorus Oxychloride with Diamines

Mitsuo TSUKINO and Sunao MURATA

### Abstract

Organophosphorus polymers were prepared by the interfacial and the solution polycondensation of phosphorus oxychloride with aliphatic and aromatic diamines. From the results of IR spectrum and elementary analysis it was deduced that the obtained polymers were linear polymers. From the solution viscosity measurement it was deduced that the polymerization degree were low. The reaction conditions in the interfacial polycondensation with hexamethylene diamine (HMD) were investigated.

### 1. 緒 言

2官能性の有機リン酸塩化物からの含リンポリマーに関する研究はかなり報告されているが、無機物である3官能性のオキシ塩化リンから有機含リンポリマーを得た報告<sup>1)</sup>はほとんどない。著者らはオキシ塩化リンから含リンポリアミドを得る目的で、オキシ塩化リンと脂肪族および芳香族ジアミンとの界面および溶液重縮合反応について検討した。特に界面重縮合法に関してはHMDとの重縮合反応における各種反応条件について検討した。また界面法と溶液法で得られた各種の含リンポリアミドの性質を調べ、元素分析および赤外吸収スペクトルから生成物の構造を推定した。また重縮合方法の相違による影響についても検討した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 試 薬

オキシ塩化リンは試薬特級品 (bp. 104—105°C) を蒸留して使用した。

ジアミン類として、HMDは市販品を蒸留し、bp. 204°Cのもの、その他のジアミンは試薬特級品をそのまま使用した。

アルカリとして、無機アルカリは試薬特級品を使用し、またトリエチルアミン (TEA) は試薬1級品

にカセイソーダを加え1昼夜放置後、蒸留してbp. 88.5—89.0°Cのものを使用した。

有機溶媒は常法により脱水乾燥後蒸留して使用した。

#### 2.2 重縮合方法

##### 2.2.1 界面重縮合法

温度計およびかきませ棒を付した500ml 三つ口フラスコにジアミン および無機アルカリの水溶液を入れ、有機溶媒に溶かしたオキシ塩化リンを静かに流しこむ。所定温度に保ち、所定時間はびしくかきませた。

かくして得られた反応物は遠心分離機にて分離し、またはガラスフィルターにて反応口液と分け、水または水—アセトン混合液で洗浄した。オキシ塩化リンは3官能性であるが、3個のP-Cl結合のうち1個は重縮合反応を行わず、これが反応および処理中にかかなり長時間にわたってゆるやかに加水分解を受けてP-OHとなり、塩酸が副生し、反応口液および洗液はいずれも塩酸酸性となった。よってP-Cl結合を完全にP-OHにするため、さらにガラスフィルター上で水を加えて1昼夜以上放置して加水分解を完結せしめた。生成物に塩素が残っていないことを確かめ乾燥した。

またジアミンとしてHMDを用いた場合には、水溶

\* 九州大学歯学部歯科理工学教室

\*\* 工業化学科

性生成物も得られた。これは未反応物および反応副生成物を除いた後、加水分解を完結させた液に大量のアセトンを加えて生成物を沈澱させた。

### 2.2.2 溶液重縮合法

気密かきまぜ機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを付した 500ml 四つ口フラスコに所要量のジアミン、溶媒およびTEAを仕込み、反応温度を $20^{\circ}\text{C}$ 以下に保ちながら有機溶媒に溶かしたオキシ塩化リンを約10分間を要して滴下した。しかる後、反応温度を次第に上げながら最後に $39\sim 41^{\circ}\text{C}$ で5時間かきまぜた。芳香族ジアミンを用いた時は、チッソ気流中で反応を行った。反応物の処理方法は界面法の場合とほぼ同様である。

### 2.3 粘度の測定

粘度の測定には、 $0.05\text{g}/10\text{ml}$  99%ギ酸を試料溶液とし、オストワルド粘度計を使用し、 $20\pm 0.01^{\circ}\text{C}$ の恒温槽中で測定した。

### 2.4 リンの元素分析

取量比較的多き試料は分解してオルトリン酸となし、EDTA 滴定法<sup>2)</sup>にて、取量少なき試料は分解後、リンモリブデン酸法により定量した。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 界面重縮合法によるオキシ塩化リンとHMDとの反応生成物の収率におよぼす諸要因の影響

オキシ塩化リンは加水分解に対して非常に敏感であり、適切な条件を選ばないと、ポリマーを収率よく得ることはできない。

これらのことより、ジアミンとしてHMDを代表にとり、収率におよぼす諸要因の影響を検討した。なお、ここでは水に不溶性の生成物についてのみ検討した。

#### 3.1.1 アルカリの量および種類の影響

Fig. 1は $\text{POCl}_3$   $0.01\text{ mol}/n\text{-C}_6\text{H}_{12}$  20ml, HMD  $0.015\text{ mol}/\text{H}_2\text{O}$  20ml,  $13\sim 15^{\circ}\text{C}$ , 3 minの反応条件におけるアルカリ使用量と収率との関係を示し、またmol比3における各種アルカリの種類による比較を示したものである。

アルカリが少ないと脱塩酸剤が不足し、多すぎるとオキシ塩化リンの加水分解速度が大となるため低収率となるものと考えられる。強アルカリより弱アルカリが良好であるのも、加水分解速度の影響によるものと

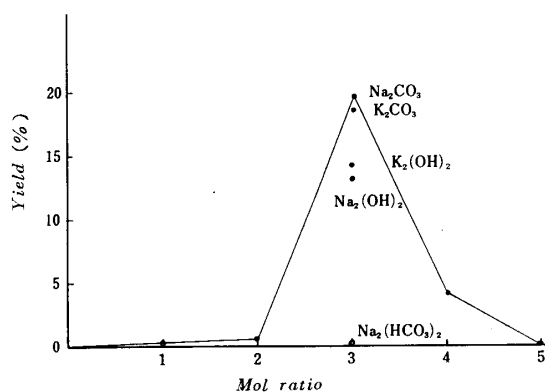


Fig. 1 Relation between yield and mol ratio of alkali catalysts

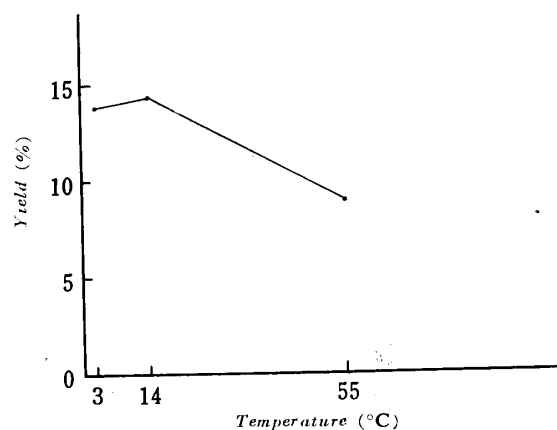


Fig. 2 Relation between yield and reaction temperature

考えられる。

#### 3.1.2 反応温度の影響

Fig. 2は $\text{POCl}_3$   $0.01\text{ mol}/n\text{-C}_6\text{H}_{12}$  20ml, HMD  $0.015\text{ mol}/\text{H}_2\text{O}$  20ml, KOH mol比3, 3 minにおける温度の影響を示したものである。 $3\sim 14^{\circ}\text{C}$ の場合が収率良好である。高温ではオキシ塩化リンの加水分解速度が大となるため収率が低下するものと考えられる。

#### 3.1.3 反応時間の影響

Fig. 3に $\text{POCl}_3$   $0.01\text{ mol}/\text{TCE}$  20ml,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mol比1.5,  $20\sim 30^{\circ}\text{C}$ における時間の影響を示した。この場合ほとんど影響はない。テトラクロロエタン(TCE)のごときジアミンの有機溶媒への拡散の大なる溶媒を使用すれば1分間程度で重縮合反応は完結し、未反応のオキシ塩化リンはその後、加水分解されるものと考えられる。

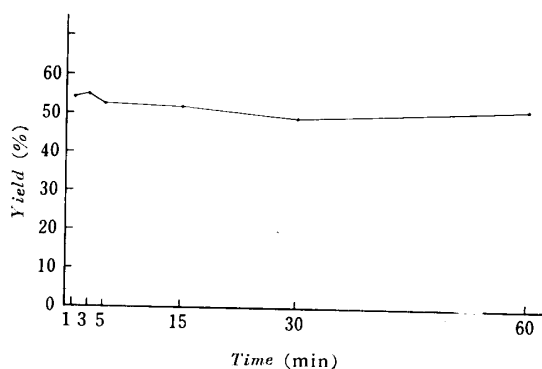


Fig. 3 Relation between yield and reaction time

### 3.1.4 有機溶媒の影響

Fig. 4は  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mol 1.5, 20—30°C, 3 min における溶媒の誘電率との影響について示した。誘電率の大きいものほど、好収率である。誘電率が大きく極性が大であると水溶液相より有機溶媒相へのジアミンの拡散速度が大となり、オキシ塩化リンが加水分解を受ける前に重縮合反応がおこる割合が大きくなるためと考えられる。

### 3.2 界面重縮合法によるオキシ塩化リンとジアミンとの反応

収量および収率を Table 1 に示した。HMD との反応においては水溶性生成物 (No. 1) と不溶性生成物 (No. 2) の2つが得られた。収率は、ジアミンの

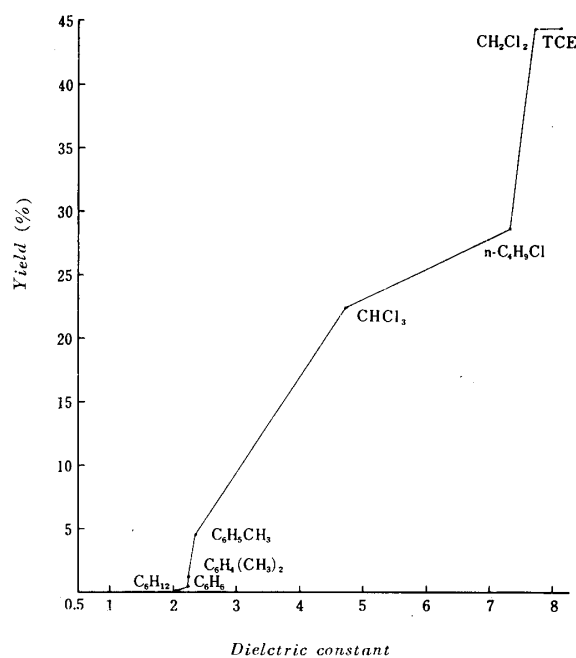


Fig. 4 Relation between yield and dielectric constant of solvents

種類によってかなりの差異が認められる。

### 3.3 溶液重縮合法によるオキシ塩化リンとジアミンとの反応

反応条件、収量および収率を Table 2 に示した。収率は、界面法と同様、ジアミンの種類によってかな

Table 1 Interfacial polycondensation of  $\text{POCl}_3$  with diamines

No.	Reactants									Condition		Product	
	$\text{POCl}_3$			$\text{H}_2\text{N-R-NH}_2$				$\text{Na}_2\text{CO}_3$		Temp	Time	Yield	
	Weight g	Mol	Solvent (50ml)	-R-*	Weight g	Mol	$\text{H}_2\text{O}$ ml	Weight g	Mol	°C	min	Weight g	%
1	7.65	0.05	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	HM	8.70	0.075	75	7.95	0.075	20—25	6		
2	"	"	$\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$	"	"	"	50	"	"	15—20	"	2.80	31.5
3	3.07	0.02	"	DDM	6.00	0.03	60	3.18	0.03	50—60	5	3.61	68.5
4	"	"	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	o-P	5.43	"	"	6.36	0.06	8—15	"	0.10	2.9
5	"	"	$\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$	m-P	"	"	"	"	"	36—46	"	0.05	1.5
6	"	"	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	p-P	"	"	"	"	"	0—15	"	1.22	35.3
7	"	"	$\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$	m-T	3.66	"	"	3.18	0.03	44—53	"	0.05	1.4
8	"	"	"	DP	5.52	"	"	"	"	48—60	"	3.71	75.2
9	"	"	"	DPM	5.94	"	"	"	"	47—55	"	2.62	50.0

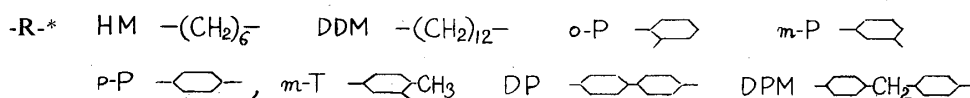


Table 2 Solution polycondensation of POCl<sub>3</sub> with diamines

No.	Reactants									Condition		Product	
	POCl <sub>3</sub>			H <sub>2</sub> N-R-NH <sub>2</sub>				TEA		Temp.	Time	Yield	
	Weight g	Mol	Solvent 25ml	-R-	Weight g	Mol	H <sub>2</sub> O	Weight g	Mol	C°	hr	Weight g	%
10	3.07	0.02	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	HM	2.32	0.02	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	4.04	0.04	39—41	5	1.30	36.5
11	〃	〃	〃	DDM	4.00	〃	〃	〃	〃	〃	〃	2.66	50.8
12	〃	〃	THF	o-P	2.16	〃	THF	〃	〃	〃	〃	0.47	13.8
13	〃	〃	〃	m-P	3.62	〃	〃	8.08	0.08	〃	〃	0.50	14.7
14	〃	〃	〃	p-P	2.16	〃	〃	4.04	0.04	〃	〃	1.82	53.5
15	〃	〃	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	m-T	2.44	〃	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	〃	〃	〃	〃	1.66	45.2
16	〃	〃	〃	DP	3.68	〃	〃	〃	〃	〃	〃	4.07	82.8
17	〃	〃	〃	DPM	3.96	〃	〃	〃	〃	〃	〃	4.13	79.4

Table 3 Properties of organophosphorus polymers prepared by the interfacial polycondensation of POCl<sub>3</sub> with diamines

No.	H <sub>2</sub> N-R-NH <sub>2</sub> -R-	M.P. °C	$\eta_{sp}/c$	Elementary analysis								Property
				Calculated value				Measured value				
				C	H	N	P	C	H	N	P	
1	HM	127-143		40.45	8.43	15.73	17.42	35.72	8.31	13.52	16.14	White powder
2	〃	163-180		〃	〃	〃	〃	40.49	8.99	15.56	17.42	〃
3	DDM	211-214	0.0778	54.96	10.31	10.69	11.83	55.17	10.55	10.59	10.45	〃
4	o-P	163*	0.0428	42.35	4.12	16.47	18.24	37.69	4.94	14.43	15.43	Brown. pinc p.
5	m-P	211-216	0.0510	〃	〃	〃	〃	41.52	4.62	16.14	11.02	Grey powder
6	p-P	195*	0.0592	〃	〃	〃	〃	43.64	5.18	16.07	18.12	Brown. grey p.
7	m-T	213-222	0.0696	45.65	4.89	15.22	16.85	44.04	5.53	14.22	12.44	Grey powder p.
8	DP	285-294	0.0834	58.54	4.47	11.38	12.60	53.86	5.74	10.38	13.35	Grey. white p.
9	DPM	173-186	0.0536	60.00	5.00	10.77	11.92	61.97	5.54	10.03	11.14	Yellow p.

\* Decomposition point

りの差異が認められる。

### 3.4 含リンポリアミドの性質

#### 3.4.1 界面重縮合により得られた含リンポリアミドの性質

えられたポリアミドは各種溶媒に対して不溶かまたは分解するものが大部分であるが、99%ギ酸に対してはHMDよりの生成物を除いてはすべて溶解した。その他の性質はTable 3に示した。還元粘度の測定結果より、生成物の重合度はあまり大きくないものと考えられる。元素分析の結果は、半数以上がオキシ塩化リンの塩素3個のうち2個が重縮合して線状構造をと

り、残りの塩素1個は加水分解されてP-OHとなっているものとした構造式の主鎖反復単位から算出した計算値とほぼ一致した。しかし、中には計算値と実測値が大きく違うもの(No. 1, 4, 5, 8)があった。これらはその還元粘度もあまり大きくないことより、重合度が小さく、末端基の影響を受けているものと考えられる。末端基の型としては、反応物の処理中を通してP-Clの加水分解で生じた塩酸のために洗浄液はいずれも塩酸酸性であったにもかかわらず、生成物中より塩素が全く検出されぬことより、ポリマーの末端はPOCl<sub>3</sub>の活性塩素が加水分解され、P-OHなった型をとっているものと考えられる。

Table 4 Properties of organophosphorus polymers prepared by the solution polycondensation of  $\text{POCl}_3$  with diamines

No.	$\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$ -R-	M.P. °C	$\eta_{sp}/c$	Elementary analysis								Property
				Calculated value				Measured value				
				C	H	N	P	C	H	N	P	
10	HM	192-198		40.45	8.43	15.73	17.42	38.74	8.57	14.47	18.54	White powder
11	DDM	310*	0.0644	54.96	10.31	10.69	11.83	54.27	10.47	10.45	11.88	"
12	o-P	176*	0.0292	42.35	4.12	16.47	18.24	43.62	4.56	14.92	17.04	Yellow powder
13	m-P	177*	0.0510	"	"	"	"	35.17	5.05	11.62	18.63	Yell. Brown powder
14	p-P	160*	0.0690	"	"	"	"	44.11	5.13	15.85	18.35	Grey. white powd.
15	m-T	188*	0.0644	45.65	4.89	15.22	16.85	45.20	5.55	14.12	16.73	White powder
16	DP	270*	0.0750	58.54	4.47	11.38	12.60	60.30	5.29	10.69	12.00	Yell. powder
17	DPM	183*	0.0536	60.00	5.00	10.77	11.92	58.98	5.57	10.12	11.75	Yell. powder

\* Decomposition point

### 3.4.2 溶液重縮合により得られた含リンポリアミドの性質

得られたポリアミドは各種溶媒に対して不溶かまたは分解するものが大部分であるが、99%ギ酸に対してはHMDよりの生成物を除いてはすべて溶解し、界面法の場合とほぼ同じ結果が得られた。その他の性質はTable 4に示した。還元粘度の測定結果より、生成物の重合度はあまり大きくないと考えられ、重合方法の相異による差は認められない。元素分析の結果は1~2の例を除き、界面法で得られた生成物と同じ線状構造をとるものとした構造式の主鎖反復単位から算出した計算値とほぼ一致した。ただしNo.10とNo.13は計算値と実測値との間にかなりの差異が認められた。これは界面法の場合と同様に、重合度が小さく、末端基の影響を受けているものと考えられる。反応物の処理液は塩酸酸性であるにもかかわらず生成物より、塩素が全く検出されぬことより、ポリマーの末端は界面法の場合と同じであると考えられる。

### 3.5 赤外吸収スペクトル

Fig.5~6に界面法および溶液法で得られた含リンポリアミドの赤外吸収スペクトルを示した。いずれも前後の吸収と重なり合って明瞭ではないが、 $3140\text{cm}^{-1}$ 付近にP-NHの $\nu\text{N-H}$ が、 $2600\text{cm}^{-1}$ 前後にはP-OHの吸収が認められる。 $1200\sim 1225\text{cm}^{-1}$ には $\nu\text{P=O}$ の吸収が比較的明瞭に認められる。

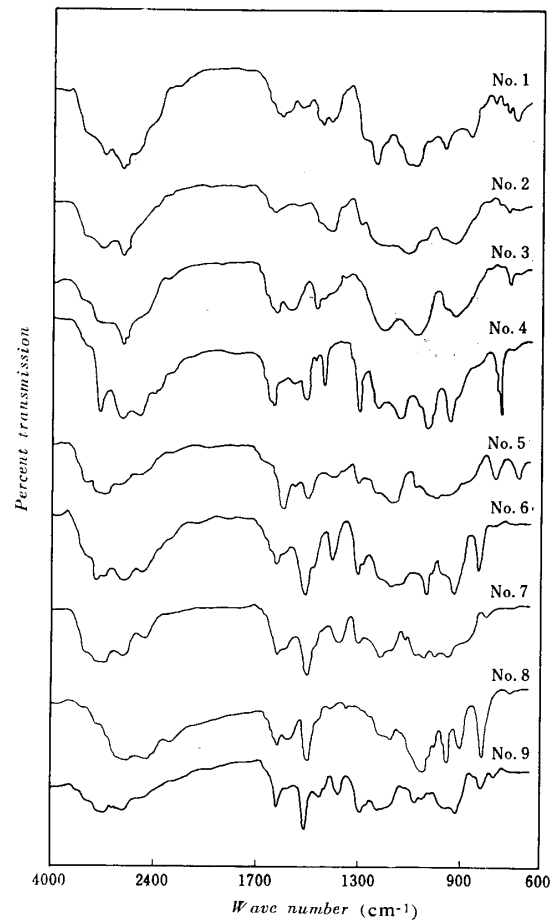


Fig.5 Infrared spectrum of the polymers containing phosphorus

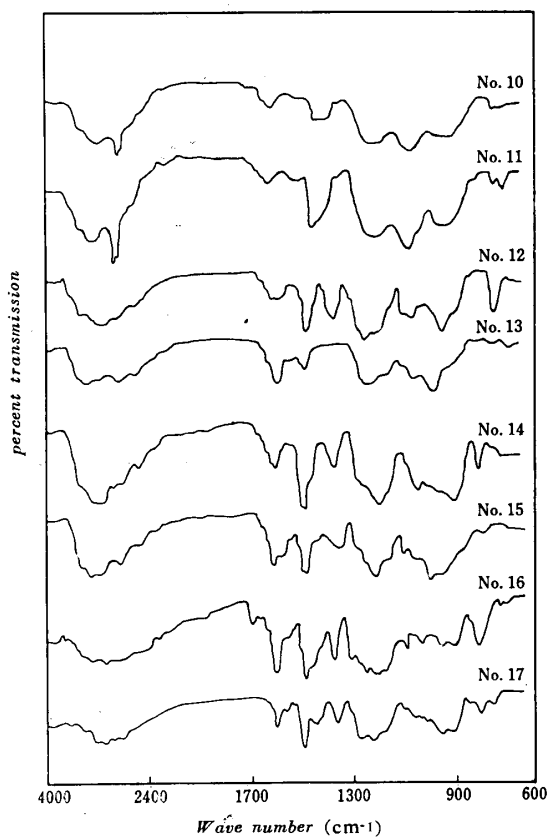
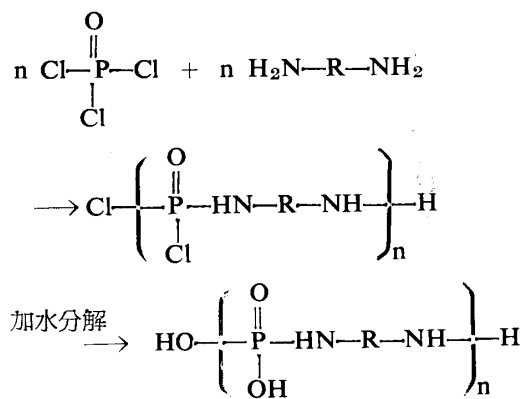


Fig.6 Infrared spectrum of the polymers containing phosphorus

### 3.6 含リンポリアミドの構造

以上の結果より、界面法および溶液法で得られた含リンポリアミドは、次式に示すような構造のものと考え

えられる。



### 4. 結 言

オキシ塩化リンと各種ジアミン類との界面および溶液重縮合反応により、含リンポリアミドの合成を試みた結果、重合度のあまり高くないものが得られ、このものは残存 P-Cl 結合が比較的容易に加水分解し、塩素を含まぬ含リンポリマーとなる。界面重縮合によるポリマーは融点を示し線状構造と推定される。

### 参 考 文 献

- 1) L. A. Rodivilova: M. S. Akutiñ, K. P. Baibakov, L. P. Nekrasova: U.S.S.R. 125,566, Jan. 15, (1960)
- 2) 上野景平: "キレート滴定法" 南江堂 (1965) p.346

(昭和45年9月11日受理)