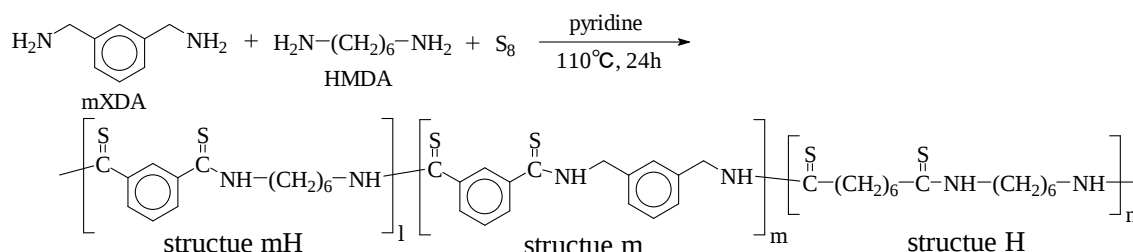


2E10 反応性の異なるジアミンと硫黄とからのコポリチオアミド合成とその特性評価

(群馬大院理工) ○米山 賢、友松瑛里、山延 健

【緒言】一般的に、ポリチオアミドは、前駆体のポリアミドから硫黄転換剤により転換させる手法や予め合成したビスチオカルボン酸化合物を用いる重合によって合成されている。しかし、どちらの方法でも、多段階の操作を必要とし、原子効率が低い方法となっている。ところで、硫黄は今日石油の脱硫過程により多量に得られおり、硫酸、医薬品、農薬の合成やゴムの加硫などに利用されているが、それでも日本国内では年間 17 万トンも余っている¹⁾。この様に余剰生産されている硫黄を他にも活用していく事は資源有効利用の観点から重要である。以上に挙げた問題点を一度に解決する方法として、硫黄自体をモノマーの一成分として用いてポリチオアミドを直接合成する方法が考えられる。これまでに *m*-キシリレンジアミンあるいは 1,6-ヘキサメチレンジアミンと硫黄をピリジン中で反応させる事により相当するポリチオアミドを合成する方法を報告してきた^{2,3)}。本研究では、反応性の異なる *m*-キシリレンジアミン(mXDA)と 1,6-ヘキサメチレンジアミン(HMDA)を様々な割合で用いて硫黄と反応させる事によりコポリチオアミドを合成し、その構造と性質について明らかとした。



【実験】2種類のジアミンと2倍モル量の硫黄を窒素雰囲気下、ピリジン中 110°C で 24 時間攪拌した。反応後、反応溶液を水に投入し、沈殿物をろ別した。得られた沈殿物を DMF 溶解し、未反応の硫黄をろ過により除き、水により再沈殿させることで目的のポリマーを得た。

【結果・考察】様々な比率の *m*-キシリレンジアミン(mXDA)と 1,6-ヘキサメチレンジアミン(HMDA)を用いて、収率及び分子量は低いものの (7~40%, 0.03~0.08dL/g) 目的のコポリチオアミドが得られた (Table)。これらコポリチオアミドの構造中には3種類の繰り返し単位 (structure mH, structure m, structure H) が含まれおり、その割合は両ジアミンの比率に従い徐々に変化することなく、大きく変化した (mXDA が多い場合: structure m が 70%, mXDA と HMDA が等しい場合: structure mH が 70%, HMDA が多い場合: structure mH が約 60% + structure H が 30%)。更に、特性を評価したところ、その溶解性は含まれる構造により変化することなく、いずれも NMP、DMF、DMSO、硫酸に溶解した。また、ガラス転移温度は 114~129°C の範囲にあり、繰り返し単位の割合による明確な傾向はなかった。それに対して、5%重量減少温度は、mXDA が多い場合に 270°C 前後となり、その他の場合には 215°C 前後となり、その構造により 55°C 程度の差が生じた。

Table Synthesis and properties of copolythioamides from 2 kinds of diamines and sulfur^{a)}

diamine (mmol)			Yield (%)	$\eta_{\text{inh}}^{\text{b)}}$ (dL/g)	repeating units (%) ^{c)}			$T_5^{\text{d)}$ (°C)	$T_g^{\text{d)}$ (°C)
mXDA	HMDA				l	m	n		
25	5	(1 : 0.2)	40	0.05	25	75	trace	286	118
10	5	(1 : 0.5)	15	0.08	31	69	trace	274	114
5	5	(1 : 1)	16	0.06	73	26	1	225	128
5	7.5	(1 : 1.5)	10	0.04	59	19	22	214	115
5	10	(1 : 2)	6	0.03	59	11	30	213	129
5	15	(1 : 3)	7	0.08	59	10	31	209	124

a) diamines (x mmol), sulfur (2x mmol), pyridine (2.5mL) at 110°C for 24h under nitrogen.

b) measured at a concentration of 0.5g/dL in H₂SO₄. c) calculated from ¹H NMR spectra of polythioamides in DMSO-d₆. d) measured by TG-DTA at a heating rate of 10°C/min under N₂.

Preparation and Characterization of Copolythioamides from Sulfur and 2 Kinds of Diamines having different Reactivities, Masaru YONEYAMA, Eri TOMOMATSU, and Takeshi YAMANOBE : Faculty of Science and Technology, Gunma University, 1-5-1 Tenjin-cho, Kiryu Gunma 376-8515, Japan, Tel: 0277-30-1482, Fax: 0277-30-1402, E-mail: m.yoneyama@gunma-u.ac.jp