



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	塩化ホスホニトリル三量体の重合におよぼすキノン類の影響
Author(s)	斎藤, 肇; Saito, Hajime; 梶原, 鳴雪 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 35, 297-305
Issue Date	1964-06-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40734
Type	departmental bulletin paper
File Information	35_297-306.pdf



塩化ホスホニトリル三量体の重合に およぼすキノン類の影響

齋藤 肇
梶原 鳴雪

Effect of Paraquinon and Hydroquinone on the Polymerization of Phosphonitrilic Chloride Trimer.

Hajime SAITO
Meisetsu KAJIWARA

Abstract

The physical properties and the formation mechanism of the polymer were studied. The polymer was obtained by heating in addition of paraquinon and hydroquinone to phosphonitrilic chloride trimer. (I).

Its plasticity generally increased and its elongation conversely decreased in addition of those compounds though its hydrolysis value had no remarkable change under those experimental conditions.

In addition of paraquinone to (I), the polymer was obtained by ring rupture and polymerization of the reaction product between (I) and some decomposition compounds of paraquinone by removal of chlorine. In addition of hydroquinone to (I), the polymer was obtained in the same manner from the direct reaction product between (I) and hydroquinone by removal of hydrogen chloride.

The total reaction velocity was more speedy in the former case than the polymerization one of (I) but was more slowly in the latter case.

1. 緒 言

合成の一方法として、五塩化リンと塩化アンモニウムをテトラクロロエタンを溶剤として反応させてえられる塩化ホスホニトリル三量体(以下 PNC と略記)は、加熱重合して無機質ゴム状物質となることはよく知られており数多くの研究がある。これらについては、綜説として Paddock ら^{1),2)}, Stone ら³⁾, 横山⁴⁾, 大河原⁵⁾, 齋藤ら⁶⁾ によって記述されている。この物質は比較的不安定で加水分解をうけやすく、それは P-Cl 結合に帰因する。したがって塩素を重合に際していろいろの無機、有機の原子または原子団で置換し安定化する研究が行なわれてきた。筆者ら⁷⁾ の過去に行なった研究結果から単独重合物に比してかなり安定性のよい物性をもつものの一つがえられたが、その反応はアルコール性またはフェノール性 OH 基と Cl の反応

による脱 HCl によりえられた反応物の開環重合したものである。筆者ら⁹⁾ はまた別の研究において、PNC の重合反応におよぼすフェノール、キノン類の影響について検討した際、パラキノンとヒドロキノンの反応重合速度は両極端で、他のものはその中間にあり、単独 PNC 重合速度も同様であった。本報では、この二種の化合物添加のとき、生成重合体の物性の変化ならびに反応重合機構について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 原料の調製： 従来行なわれた Schenck ら⁹⁾ の方法を変形して合成した。すなわち四塩化チタン 1250 cc 中に五塩化リン 500 g をとかし、塩化アンモニウム 160~170 を添加し、油浴上で 135°C で約 20 時間反応させた。反応後、未反応の塩化アンモニウムを濾別し減圧下で溶媒を蒸溜して除き、えられた固形物を石油エーテルに溶解し、不溶の油状物を分離した後減圧下で石油エーテルを蒸溜して除き残留結晶から減圧蒸溜によって PNC のみを分離した。また、添加剤のヒドロキノンおよびパラキノンは市販のものを用いた。

2.2 反応条件： この反応は PNC と添加剤を封管中で加熱することにより行なわれる。このとき添加剤の 1 つであるヒドロキノンは単独では酸化により一般にパラキノンに変化することが知られている。そこでまず酸素の影響を考慮して、PNC 一定量を取り充填率を 20~50% と変化することにより介在酸素量を変化させ、過去の実験結果⁹⁾ を参照して 250~275°C で反応させた。つぎに全容積を一定として試料重量を変化させて充填率 40~60% で実験した。このとき、充填率を一定として 250°C、6 時間反応させたときの無添加、ヒドロキノン、パラキノン添加物の生成ガス中の塩素量をモア法¹⁰⁾ で分析した。つぎに反応重合機構についての実験を行なうため、再現性のえやすい条件、すなわち 275°C、添加率 3% 重量、充填率 50% の条件下で 1~8 時間反応させた。

2.3 物性測定： 重合体の物性をつぎの方法で測定した。

2.3.1 伸長度： 延伸機を使用し一定の直径をもった重合体の最初の長さを l_0 とし、延伸によって切断したときの長さを l とすれば、伸長度 S は次式で与えられる。

$$S = l - l_0 / l_0$$

2.3.2 可塑性： 一定の直径重合体に 900 g の荷重をかけ 30 分保持した後、荷重を除き 30 秒後の回復した高さを測定する。このとき、最初の高さを H_1 、荷重をかけて 30 分後の高さを H_2 、荷重を除いて 30 秒後の高さを H_3 とすれば、可塑性 P は次式で与えられる。

$$P = H_1 - H_3 / H_1 + H_2$$

この P の値はムニー可塑性既知の数種のゴムを使用してムニー可塑性 M に換算した。

2.3.3 加水分解率： 重合体約 1 g を精秤し、これを 100 cc の沸騰水中で 30 分間加水分解する。濾液 100 cc 中の 10 cc をとり 0.2 N の NaOH でアリザリンロートを指示薬として滴

定する。このとき、滴定量の1gの重合物が完全に分解したときのNaOH使用量に対する百分率で加水分解率を表わした。

2.4 反応重合速度： 反応物中のゴム状物質まで重合しなかった部分を測定した。すなわち、反応物約1gを精秤し、エチルエーテル25ccと30分振盪した後、濾液よりエーテルを蒸発して残留物の重量を求め、試料重量に対する百分率を残存率と呼称する。このとき、最初の試料中にはエーテル可溶性の添加剤を含み、残留物中には添加剤の変化を考慮すればエーテル可溶部の添加剤またはその変化物を含む。一方、エーテル可溶物残渣中の窒素量をケルダール法によって定量し、これをPNCに換算して試料中のPNCに対する百分率を求めた。この値を未重合反応率と呼称するが、残留物中にはPNC以外の重合物でエーテル可溶部を含む。

2.5 重合反応体の検討： 主として日立製EPI-2型の赤外吸収スペクトルによった。溶媒はCS₂を用いたが、これに不溶のものはKBr錠剤法によった。すなわち、パラキノンについてはPNCと混合して常温で放置したものはCS₂に溶解した。この275°C熱分解物はエーテル不溶部と可溶部があり、可溶部中にはCS₂に可溶部と不溶部があり、CS₂可溶部はCS₂を溶媒として0.1mm NaCl固定セルを用いた。CS₂不溶部はエーテル不溶部と共にKBr錠剤法によった。パラキノン添加重合体のエーテル可溶部はすべてCS₂に可溶であったので溶液法によった。ヒドロキノンでは、275°Cの熱分解物はすべてエーテル可溶、CS₂不溶であったのでKBr錠剤法によった。ヒドロキノン添加重合体はエーテル、CS₂可溶であったので溶液法によった。PNCおよびパラキノンは溶液法、ヒドロキノンはKBr錠剤法を用いた。また赤外吸収スペクトルの外、X線回折および有機定性分析などを補助手段として用いた。

3. 実験結果

3.1 存在酸素量の影響と生成塩素ガス量： 添加剤は3%重量添加とし、250°C、2~7時間反応させた。このとき、試料の重量を一定とし充慎率はヒドロキノンでは20, 30, 50%,

表1 重合体の観察結果

反応時間 (hr.)	充慎率 (%)	添 加 剤			
		パラキノン	ハ イ ド ロ キ ノ ン		
		50	20	30	50
2		結晶 PNC 残存	結晶 PNC 残存	結晶 PNC 残存	結晶 PNC 残存
4		黒色, 軟硬部共存不均質	灰色, 軟, 粘性	灰色, 軟, やや亀裂存在	灰色, 軟
5		黒色, 軟硬部共存不均質	灰色, 軟, 多孔質ゴム状	灰黒色, やや硬多孔質	灰黒色, やや硬多孔質
6		黒色, 軟硬部共存不均質	灰黒色, 軟, 多孔質ゴム状	灰黒色, 軟, 多孔質ゴム状	黒色, 多孔質やや亀裂
7		黒色, 軟硬部共存不均質	灰色, 軟, 弾性多孔質ゴム状	灰色, 軟, 弾性多孔質ゴム状	灰青色, やや硬, 多孔質弾性ゴム状

パラキノンでは50%とした。重合物の観察結果を表1に、またその物性を図1~3に示した。なお、以後の図中○は250°C, △は275°C, ×は300°Cを示し、…は2時間、—は4時間、--は6時間、- - -は8時間反応を示した。

つぎに反応の全容量を一定とし、3%重量添加のときについて試料の重量を変化させ、充填率40, 50, 60%で250°C, 6時間反応させたときの物性を表2に示した。

表2 重合体の物性

充 填 率 (%)	可 塑 度 P (M)	加 水 分 解 率 (%)	伸 長 度
40	0.104 (51)	16.6	0.70
50	0.209 (21)	17.1	0.90
60	0.111 (49)	13.9	0.83

また、充填率を一定としPNC 2.5g, 添加率3%で250°C, 6時間反応させたとき生成した脱塩素量を定量した結果を表3に示した。

表3 脱 塩 素 量

添 加 物	無 添 加	ハイドロキノン	パラキノン
脱 塩 素 量 (×10 ⁴ モル)	0.817	9.83	2.39

3.2 添加剤を加えたときの反応機構検討試料の物性：添加剤3%添加, 充填率50%, 275°C, 1~8時間反応させてきた重合体の観察を表4に、またその物性を図4~6に示した。

表4 重合体の観察結果

反 応 時 間 (hr.)	添 加 剤		
	無 添 加	ハイドロキノン	パラキノン
1	未 反 応	未 反 応	結 晶 残 存
2	反 応 不 完 全, 灰 色 軟 かい ゴ ム 状	結 晶 残 存	黒 色, ゴ ム 状 や や 硬 く 弾 性
4	灰 色, 軟 かい 伸 長 性 小	灰 色, 軟 かい	黒 色, 硬 い 弾 性 あり
6	黒 色, 軟 かい 伸 長 性 大	黒 色, や や 硬 い 弾 性 あり	黒 色, や や 硬 い
8	黒 色, 軟 かい 多 孔 性	黒 色, や や 硬 い 弾 性 あり	灰 色, や や 軟 かい 弾 性 多 孔 質

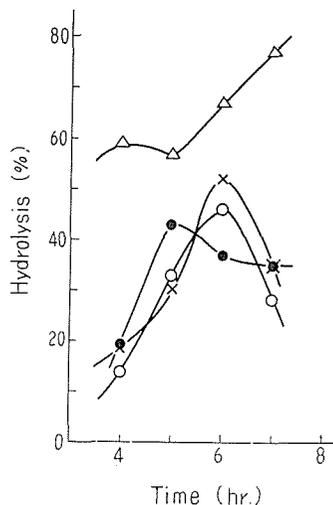


Fig. 1. Hydrolysis Value of Polymer

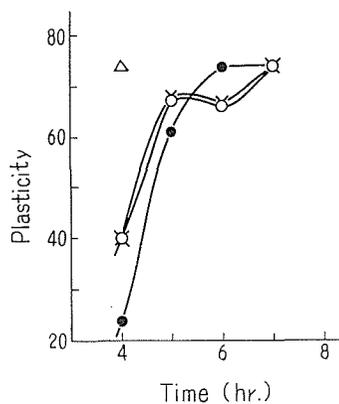


Fig. 2. Plasticity of Polymer

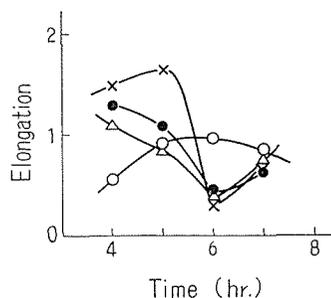


Fig. 3. Elongation of Polymer

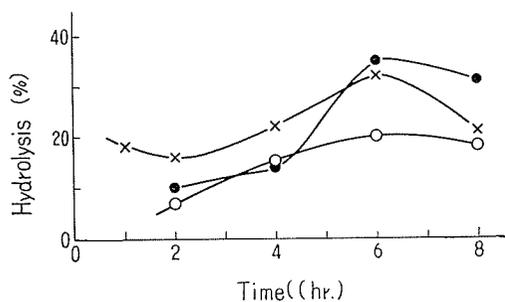


Fig. 4. Hydrolysis Value of Polymer

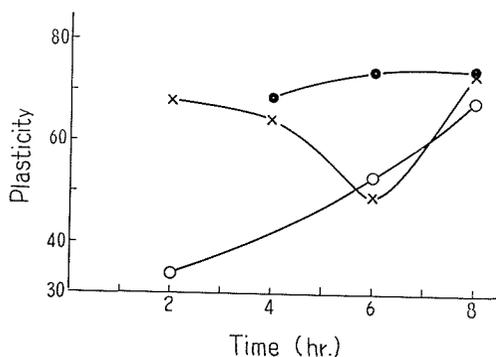


Fig. 5. Plasticity of Polymer

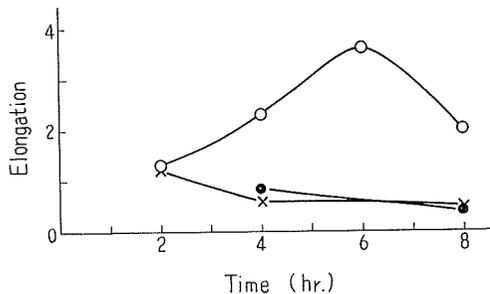


Fig. 6. Elongation of Polymer

表 5 に示した。

3.4 赤外線吸収スペクトル: パラキノンおよび 275°C, 2 時間加熱処理物のエーテル可溶部中 CS₂ 可溶部を図 8 に示した。また, PNC とパラキノンを添加して 275°C, 2 時間反応重合物のエーテル, CS₂ 可溶部を図 9 に示した。

ヒドロキノンの 275°C, 6 時間加熱処理物はほとんどエーテル可溶, CS₂ 不溶で, これと未処理物を KBr 錠剤法で行なった結果を図 10 に示した。また, PNC とヒドロキノンを添加 275°C, 4 時間処理物はすべてエーテル, CS₂ に可溶であるので溶液法で行なった結果を図 11 に示した。

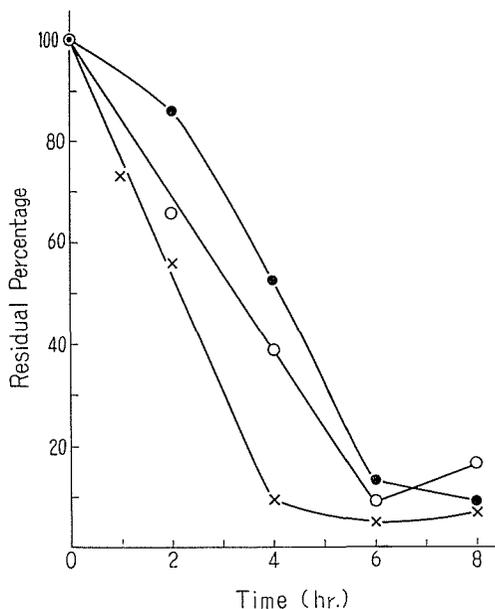
Fig. 7. Residual Percentage of (PNC)₃

表 5 残存率と未重合反応率
() 内は残存率

反応時間 (hr)	添 加 物		
	無 添 加	ハ イ ド ロ キ ノ ン	パ ラ キ ノ ン
1	—	—	71.8 (73.2)
2	65.6 (66.2)	86.3 (85.8)	53.8 (55.7)
3	—	52.3 (53.0)	—

* **3.3 反応重合速度:** 3.2 に示した重合体の残存率を測定した結果を図 7 に示した。

また, 残存率と未重合反応率との関係を

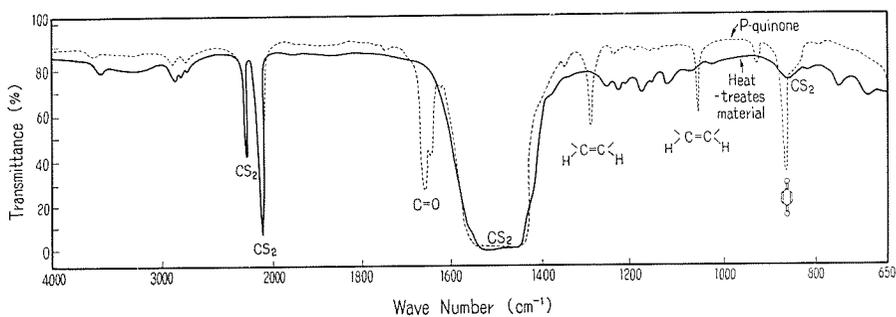


Fig. 8. IR of P-quinone and Heat-treated Material

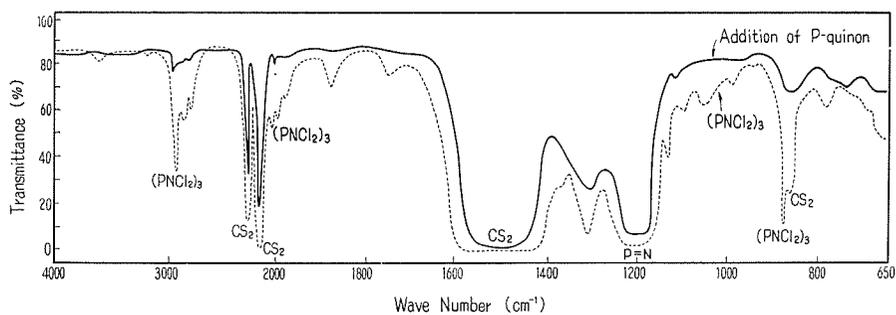
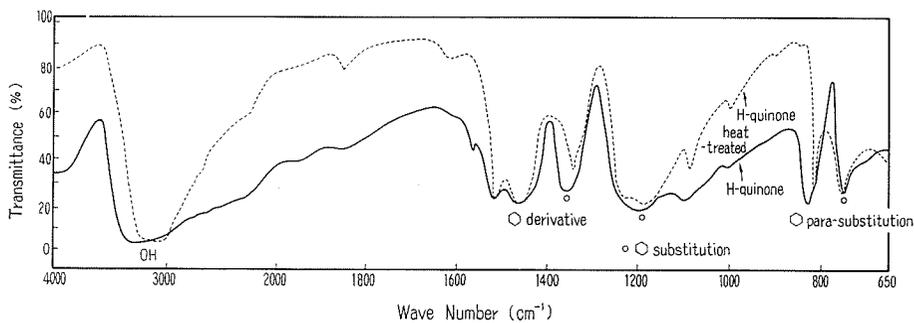
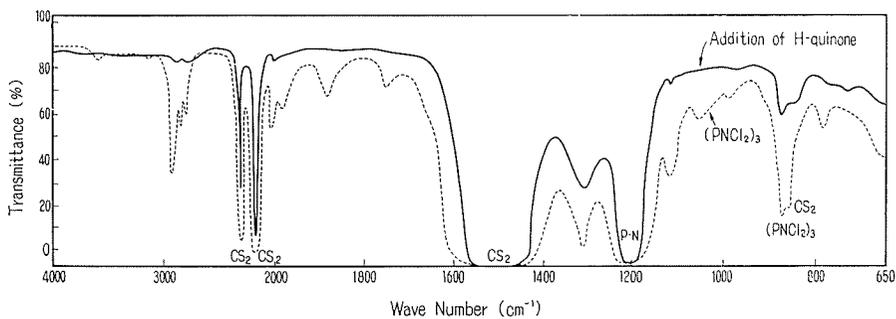
Fig. 9. IR of $(\text{PNCl}_2)_3$ and Addition of P-quinone

Fig. 10. IR of H-quinone and Heat-treated Material

Fig. 11. IR of $(\text{PNCl}_2)_3$ and Addition of H-quinone

3.5 X線回折： PNC とパラキノンおよびその混合物を常温で放置したものの粉末法によるX線回折結果を図12に示した。

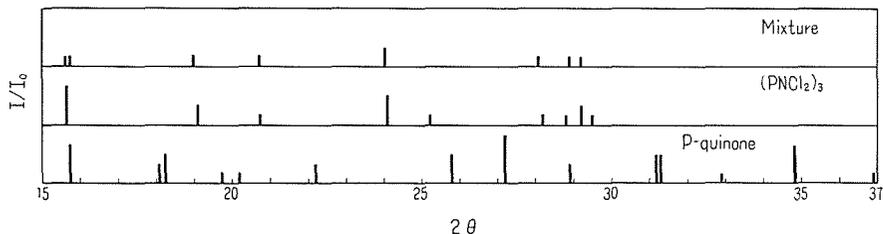


Fig. 12. X-ray Diffraction Data

4. 考 察

4.1 酸素量の影響： 前報⁸⁾においてヒドロキノンはパラキノンに比して反応重合速度が非常に小さいことがわかったが、その理由について2つの考え方がある。その1つは反応重合機構が全く異なるときで、他はヒドロキノンが一旦酸化によってパラキノンに変化して反応するときである。後者の場合は、反応過程に介在する酸素量に比して十分な量だけ変化させれば、その影響は大きいと考えられる。ヒドロキノン添加のとき3.1の実験結果から、充填率を変化させても試料の重量を変化させて酸素量を変化させてもえられた重合体の生成速度にも物性にも大差は認められなかった。したがってヒドロキノンは酸化により一旦パラキノンに変化した後反応にあずかるのではなく、パラキノンとの反応機構は異なるものと推定されまた脱塩素量の比較からヒドロキノンはパラキノンに比して脱塩素しやすく、このことから以上の推定が考えられる。

4.2 重合体の物性の比較： 図7中の残存率が大体等しい無添加6時間反応物、ヒドロキノン添加8時間反応物およびパラキノン添加4時間反応物を比較すると、図4~6から可塑性には大きい差はないがやや添加物の方が良好である。加水分解率はこの条件下の比較ではヒドロキノン添加物は大きい。伸長度は無添加のときがもっとも大きく、可塑性と逆の関係にある。すなわち、一般にはこれらの添加剤を加えることにより加水分解率は大きく改善されないが、可塑性のすぐれたものがえられる。

4.3 反応速度： 3.3でのべたように残存率と未反応率は異なるもので、この反応速度の検討には未反応率の方が当をえていると考えられる。しかし、添加量は3%で比較的少なく、また表3から知られるようにその差は比較的小さいので、より簡単な定量で測定される残存率で比較しても大差はないものと思われる。図7からパラキノン添加のときは、ヒドロキノン添加のときに比してかなり反応速度ははやく、4時間以内に90%以上反応を終るが、ヒドロキノンでは約8時間を要し、そのときの特徴は反応開始直後における反応がかなり小さいことである。PNC単独のときはその中間にあり、6時間以後は重合体は解重合をおこすことが知ら

れる。

4.4 赤外線吸収スペクトルおよび X 線回折線からの反応機構： パラキノン特有の吸収は $1700\sim 1667$, 1350 , 1295 , 1060 , 935 , 875 cm^{-1} にあり、それぞれの特徴を図 8 中に示したが、注目すべきものはこの中の最初のピークの $\text{C}=\text{O}$ 伸縮である。ヒドロキノンでは $3600\sim 2500$, $1500\sim 1480$, 820 , 750 , 1095 , 1350 cm^{-1} に吸収があり、それぞれの特徴を図 10 中に示した。PNC は 1218 , 870 , 2900 cm^{-1} に特長ある吸収を示し図 9 中に特徴を示した。さて、図 8 および図 9 から、パラキノンと PNC を常温で混合し放置したものは数時間で変色し、数日間放置によってパラキノン特有の $1700\sim 1667\text{ cm}^{-1}$ の吸収は全くなくなることから、パラキノンはそのまま存在していることはない。このとき溶液法を用いたが、 CCl_4 の影響で 760 , 1215 cm^{-1} に吸収がでて $\text{P}=\text{N}$ 伸縮に影響すると考えられたので、PNC の挙動は X 線回折によって検討した。図 12 から PNC はそのままの環状構造を保っていることがわかる。一方パラキノンは X 線回折、赤外吸収から環状構造はすでに崩解している。すなわち、パラキノンは常温においても PNC 混合物中では他の物質に変化していると考えられる。これを単独に反応温度まで加熱したときは、1 時間ですでに黒色に炭化した部分があり、熱処理物のエーテル可溶部と不溶部に分けると 1 時間でエーテル可溶部は約 40% にまで変化し、6 時間までは変化は小さいが、それ以後はほとんどが不溶となる。可溶部は赤褐色固体で不溶部は黒色粉末状である。不溶部は X 線回折から非晶質の炭化物と考えられ、可溶部は赤外吸収から CS_2 可溶部はヒドロキノンは存在せず、 $1050\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ に多数の小ピークを認めた。パラキノンの添加重合未反応物は、1 時間反応ですでにパラキノンは存在しない。すなわち、加熱直後直ちにパラキノンは変化し、さらに加熱が進むにつれて第二段の変化がおこるが、 CS_2 可溶部の $1050\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ の吸収は PNC の 1200 cm^{-1} の吸収と重なるため、パラキノンは環状構造を保つかどうかは不明確であるが、いずれにしてもそのままの形で PNC と反応していないと考えられる。つぎにヒドロキノンでは図 10 から、反応温度に単独で熱処理したとき、6 時間熱処理でもエーテル不溶部はほとんどなく、赤外吸収スペクトルの変化はない。図 11 から PNC に添加した熱処理物はその未反応物の赤外吸収は 4 時間で 1218 , 870 cm^{-1} の吸収が見られ PNC が残存し、新しい吸収は見られない。また CS_2 にほとんど可溶なのでヒドロキノンが残存する可能性はなく、エーテル不溶物に変化したと考えられる。このときは、ヒドロキノンは PNC と反応せずエーテル不溶物に変化したときと完全に PNC と反応したときがある。4 時間後に PNC は残存するがヒドロキノンは残存しないこと、生成物の物性の変化、反応により生成する塩素量および残存率の測定結果を考合せると、まず PNC とヒドロキノンが反応し開環重合した後、残りの PNC が開環重合したものと考えられる。ヒドロキノン添加のときは単独の PNC のときより反応重合速度はおそく、また生成物中に新しい吸収が見られないことからヒドロキノンはそのままの形で OH 基は PNC の Cl と反応して脱 HCl により P-O-C 結合を生成し開環重合するものと考えられる。

5. 結 論

PNC にいろいろの添加剤を加えて加熱反応重合させてゴム状重合体を生成するとき、添加剤として加えられたパラキノンとヒドロキノンが PNC 単独重合のときと重合体の物性および反応重合速度に極端な変化が認められることが推定されたので、双方の場合について単独重合体との物性の変化および反応重合機構を追究してつぎの結果をえた。

1. 一般にこれらの添加剤を加えたときは、物性として加水分解率はこの条件下では大きい改善はできないが、伸長度を減じ同時に可塑性は良好となる。

2. パラキノンを添加したときは、それ自体の変化がおこり環状構造は崩解する。このときの生成物は PNC の開環重合速度を促進するが、パラキノンの分解生成物が PNC の脱塩素により附加された後、開環重合するものと考えられる。

3. ヒドロキノンを添加したときは、反応重合速度は減退するが、ヒドロキノンはそのままの形でその OH 基と PNC の Cl との間に脱 HCl 反応により結合した後、開環重合すると考えられ、酸化によりパラキノンに変化するものではないと考えられる。

文 献

- 1) N. L. Paddock and H. T. Searle: *Advances Inor. Chem. & Radiochem.* **1**, 348 (1959).
- 2) N. L. Paddock: "Developments Inor. Chem." p. 87 (1962).
- 3) F. G. A. Stone and W. A. G. Graham: "Inor. Polymers" p. 28 (1962).
- 4) 横山正明: *有機合成化学* **17**, 756 (1959).
- 5) 大河原六郎: *化学の領域* **14**, No. 8-22 (1960).
- 6) 斎藤 肇: *工化* **66**, 548 (1963).
- 7) 梶原鳴雪・斎藤 肇: *工化*, **66**, 621 (1963).
- 8) 未発表.
- 9) R. Schenck and G. Römer: *Ber.* **57 B**, 1343 (1924).
- 10) 太泰康光: "分析化学" (産業図書).

附記: 本報は「塩化ホスホトリルに関する研究(第5報)」に相当するものであり、実験に協力された伊東亮一君に謝意を表す。