



Title	塩化ホスホニトリル三量体と五塩化リンの反応による油状物質の合成
Author(s)	斎藤, 肇; Saito, Hajime
Citation	北海道大學工學部研究報告, 37, 27-35
Issue Date	1965-06-12
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/40763">https://hdl.handle.net/2115/40763</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	37_27-36.pdf



# 塩化ホスホトリル三量体と五塩化リンの 反応による油状物質の合成

齋 藤 肇

## Synthesis of an Inorganic Oily Substance from the Reaction of Phosphonitrilic Chloride Trimer with Phosphorus Pentachloride

Hajime SAITO

Department of Applied Chemistry

### Abstract

A few workers have reported that an oily substance having a chemical composition of  $(\text{PNCl}_2)_n \cdot \text{PCl}_5$  was obtained in the reaction between phosphonitrilic chloride and phosphorus pentachloride. However the precise reaction conditions and properties of the oily substance have remained unstudied.

Thus, the effect of varying the molar ratio of the raw materials on the reaction conditions and the reaction velocity were studied in detail in this paper. Also, a few properties of the reaction product were studied at the same time. The following results were obtained from these experimental data:

1. Generally, the reaction velocity increased with the increase of reaction temperature and the decrease of molar ratio. The raw materials showed a complete reaction in temperatures under  $280^\circ\text{C}$  and under  $300^\circ\text{C}$  in a molar ratio of 1 : 1 and of more than 1 : 1, respectively. In temperatures above  $300^\circ\text{C}$ , a complete reaction did not occur owing to the speedy depolymerisation reaction.

2. The density of the reaction product was 1.89 at  $20^\circ\text{C}$  and was constant under these reaction conditions. The temperature coefficient was calculated at  $-8.5 \times 10^{-4}$ .

3. The relation between molar ratio ( $m$ ) and viscosity of the reaction product ( $\mu\text{m}$ ) may be expressed by the following equation:  $\mu\text{m} = 0.443 e^{0.659m} + 6.38$ . The temperature coefficient of the viscosity was smaller than that of lubricating oil and Andrade's equation was applicable to the variation of viscosity with temperature.

4. Generally, the hydrolysis of the reaction product was found to be a reaction of the first order. In the case of a molar ratio of more than three, it was presumed that the hydrolysis velocity of the chlorine atom combined with the phosphorus atom existing in the middle part of the chain structure would be slower than that combined with the atom existing at the end.

## 1. 緒 言

Audrieth ら<sup>1)</sup> はテトラクロロエタンを溶剤として五塩化リンと塩化アンモニウムを加熱下に反応させて、低沸点の石油エーテルに可溶の  $(\text{PNCl}_2)_n$  で表わされる重合体の混合物をうるとき、石油エーテル不溶の  $(\text{PNCl}_2)_n \cdot \text{PCl}_5$  で表わされる油状物質が若干共生することを認めた。また、Paddock ら<sup>2)</sup> はその構造を明らかにするため、塩化ホスホニトリル三量体と五塩化リンを直接反応させ、それが直鎖構造をもち、 $\text{Cl}[\text{PNCl}_2]_n \cdot \text{PCl}_4$  および  $[\text{Cl} \cdot (\text{PNCl}_2)_n \cdot \text{PCl}_3]^+ \cdot \text{Cl}^-$  の共鳴構造であるとのべている。しかし、その生成条件による反応状況、えられた油状物質の物理、化学的性質についての詳細は明らかではない。したがって本報では、塩化ホスホニトリル三量体と五塩化リンの反応において、そのモル比の変化が油状物質の生成反応条件および反応速度におよぼす影響について、またえられた生成油の性質の一部について実験した結果を報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 塩化ホスホニトリル三量体の調製

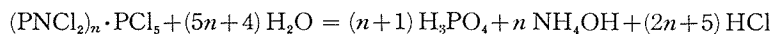
テトラクロロエタン 1500 ml に五塩化リン 500 g を溶解し、これに 200 g の塩化アンモニウムを投入し、油浴中で 135°C で 20 時間反応させた。反応終了後、過剰の塩化アンモニウムを濾別し、11 mmHg の減圧下で 50°C で溶剤を除去した。この残渣を 10 mmHg の減圧下に 124°C で蒸留して結晶状塩化ホスホニトリル三量体を調製した。

### 2.2 三量体と五塩化リンの反応

前節でえられた三量体と五塩化リンのモル比 1~5 の割合に混合し、予備実験から反応が開始されると判定された 240°C から重合体の解重合反応が顕著におこる 350°C までの 20°C 間隔の温度で、封管中で 30 時間までの反応時間反応させた。反応後は反応部と未反応部の二層に分れるが、その中未反応部の全量に対する容量百分率で反応率を求めた。

### 2.3 反応生成油の性質

三量体と五塩化リンの各モル比のものについて、完全に反応したと考えられる生成物の比重を、また、20°C における粘度を、同時に 50°C まで 10°C 間隔で粘度を落球法によって測定した。つぎに、反応生成物の安定性の基準を加水分解率の測定によった。すなわち、生成油 1 g に 200 cc の水を加え、30°C で 46 時間までの時間加水分解した。このとき、完全な加水分解反応は次式で示される。



この式から、完全加水分解により生成する理論生成水素イオンモル数は  $(3n+7)$  で、加水分解液をフェノールフタレンを指示薬として 0.5 N の NaOH 溶液で滴定し、生成水素イオン

モル数を求め、加水分解率は理論生成水素イオンモル数に対する百分率で示した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 反応速度

三量体と五塩化リンの各モル比に対して、反応温度、反応時間および未反応百分率を Fig. 1~5 に示した。このとき各図における反応温度は 340°C, 320°C, 300°C, 280°C, 260°C および 240°C を、それぞれ  $\bullet$ 、 $\odot$ 、 $\times$ 、 $\blacksquare$ 、 $\triangle$ 、および  $\ominus$  で表示した。

このとき、反応量の基準として未反応物の容量をとったのは、生成油状物質および未反応の五塩化リンが強い吸湿性を示すために、重量を求める場合における誤差が大きいからである。

Fig. 1~5 から、当然の結果として反応温度が高いほど、また三量体と五塩化リンのモル

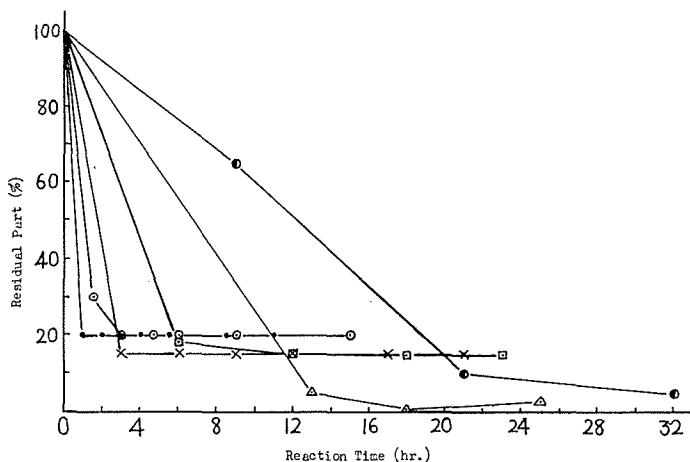


Fig. 1 Molar Ratio : 1

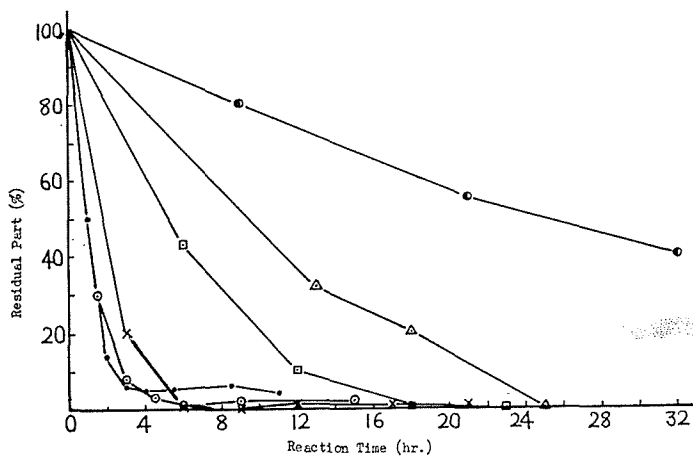


Fig. 2 Molar Ratio : 2

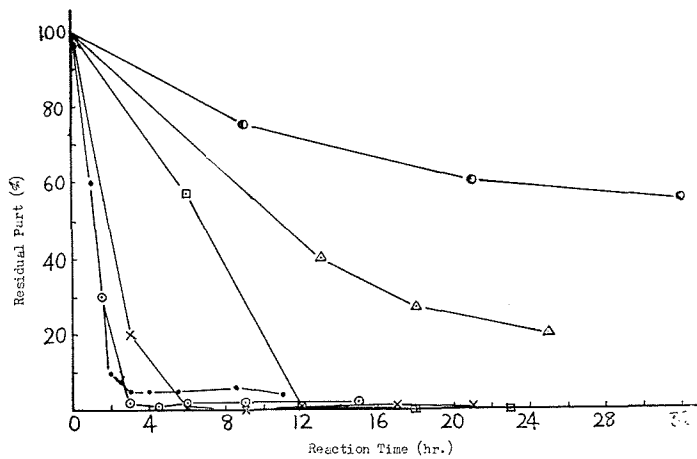


Fig. 3 Molar Ratio : 3

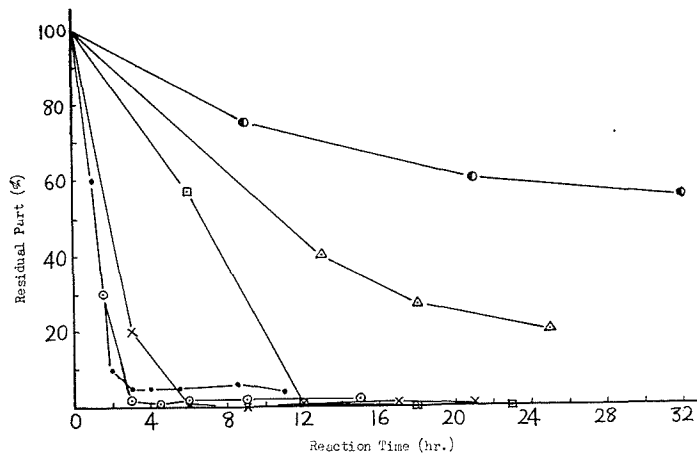


Fig. 4 Molar Ratio : 4

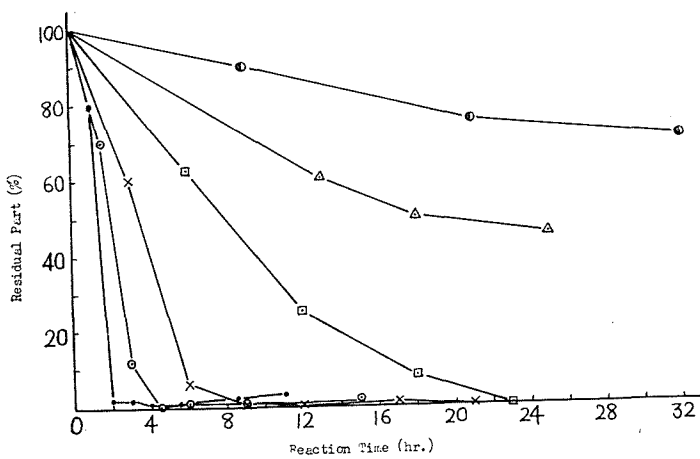


Fig. 5 Molar Ratio : 5

比が小さいほど、一般に反応速度は大きい。しかし、モル比 1:1 では 280°C 以上では一定時間以後は長時間反応でも反応は進行せず、また高温反応ほど反応率は不良である。またモル比が 1:1 以上では、280°C までは反応率は 100% となるが、これ以上の温度では一定時間後に逆に反応率は不良となる傾向を示すが、このことはモル比 1:1 のときは 260°C 反応においても見られる。この傾向は高温反応ほど大きく、320°C 以上の反応では反応率が 100% になることはない。この理由は三量体のみの重合反応において、Ginblett<sup>3)</sup> によつてのべられたように、この場合にもモル比が小さいほど、高温反応ほど、また反応時間が長いほど解重合反応がおりやすいからであると考えられる。この実験条件範囲内では、モル比 1:1 のときは 260°C、20 時間反応、それ以上のモル比では 300°C、10 時間、280°C、23 時間反応附近でほぼ完全に反応した。

### 3.2 合成油状物質の比重

生成油状物質の 20°C における比重を測定した結果を Table 1 に示した。このとき、測定した試料は完全に反応したものをを用いるため、三量体と五塩化リンのモル比 2:1 以上のものは 280°C、23 時間反応物を試料としたが、モル比 1:1 のものは完全に反応しなかつたので、もつとも反応率のよい 260°C、18 時間反応物を試料とし、またモル比 5:1 では完全反応物でない 340°C、4 時間反応物のものも測定し併記した。

Table 1. Density of Synthetic Oil at 20°C

(PNCl <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> /PCl <sub>5</sub> (Molar Ratio)	1	2	3	4	5	5
Reaction Temp. (°C)	260	280	280	280	280	340
Reaction Time (hr.)	18	23	23	23	23	4
Density	1.885	1.884	1.887	1.886	1.887	1.885

以上から、三量体と五塩化リンのモル比がこの実験範囲内では、20°C における比重は実験誤差範囲内で一定値 1.89 と考えられ、また完全反応物でなくても反応率が 100% に近いときは比重の変化はほとんどないものと考えられる。

つぎに、モル比 1:1、260°C、18 時間反応物の比重の温度による変化を測定した結果を Table 2 に示した。

さて、一般の液体の密度は温度上昇により減少し、その低下率は 20°C 附近において 1°C につき約 0.1% で、精密には  $d_t = d_0 + at + bt^2 + ct^3$  ( $d_0, d_t$ : 0°C,  $t$ °C の比重;  $a, b, c$ : 定数) で

Table 2. Variation of Density with Temp.

Temp. (°C)	20	30	40	50
Density	1.885	1.877	1.868	1.859

表わされることが知られている。Table 2 から、合成油は 20°C 付近においてはその低下率は 1°C で 0.045% 程度でかなり小さかった。また、温度係数中  $b, c$  の値は測定精度から求められないが、 $a$  の値は  $-0.85 \times 10^{-3}$  で  $d_0$  は 1.902 と計算される。

### 3.3 合成油状物質の粘度

生成油状物質の 20°C における粘度を落球法により測定した。測定にはガラス球を使用し、Stokes の次式により計算した。

$$\mu \text{ exp.} = g (\rho_s - \rho) d^2 / 18u$$

$g$ : 重力の加速度  $\text{cm/sec}^2$      $\rho_s$ : ガラス球の密度  $\text{g/cm}^3$

$\rho$ : 油状物質の密度  $\text{g/cm}^3$      $d$ : ガラス球の直径  $\text{cm}$

$u$ : 球落下速度  $\text{cm/sec}$

また、円筒容器の器壁の影響を補正するために Perry<sup>4)</sup> の補正式を用い、実験誤差範囲を考慮して第三項までとり、次式によって補正した。

$$\mu \text{ cor.} = \mu \text{ exp.} \left\{ 1 - 2.104 \frac{d}{D} + 2.09 \left( \frac{d}{D} \right)^3 \right\}$$

$D$ : 容器の直径  $\text{cm}$      $d$ : ガラス球の直径  $\text{cm}$

この実験では、ガラス球が 2 cm 落下するに要する時間の 5 回の測定値の平均値をとったが、このとき  $\rho_s = 2.553$ ,  $\rho = 1.89$ ,  $d = 0.4$  で  $u = 0.2 \sim 0.07$ ,  $D = 2$  であった。以上により測定した粘度を Table 3 に示した。

Table 3. Viscosity of Synthetic Oil at 20°C

(PNCl <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> /PCl <sub>5</sub> (Molar Ratio)	1	2	3	4	5	5
Reaction Temp. (°C)	260	280	280	280	280	340
Reaction Time (hr.)	18	23	23	23	23	4
Viscosity (Poise)	6.38	8.02	9.55	12.6	18.4	18.6

以上から、モル比 5:1 のときは 280°C と 340°C 反応のときの粘度の差は非常に小さい。このことから、モル比 1:1 のときは完全反応物がえられないので、もっとも反応率のよかった 260°C, 18 時間の条件下のものを測定したが、このとき 280°C で完全反応物がえられれば粘度の測定値の差は小さいものと推定される。

さて、(PNCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub>/PCl<sub>5</sub> モル比を  $m$  とし、 $\log(\mu_m - \mu_1)$  と  $m$  との関係を図 6 に示した。

Fig. 6 から  $\log(\mu_m - \mu_1)$  と  $m$  との間には直線関係が成立する。 $m = 1$  以下では油状物質はえられないので  $\mu_1$  の値を基準にとるとこの直線関係から次式が成立する。

$$\mu_m = 0.443 e^{0.659m} + 6.38$$

つぎに、モル比 1:1, 260°C, 18 時間反応物の 20~50°C の 10°C 間隔の温度における粘度

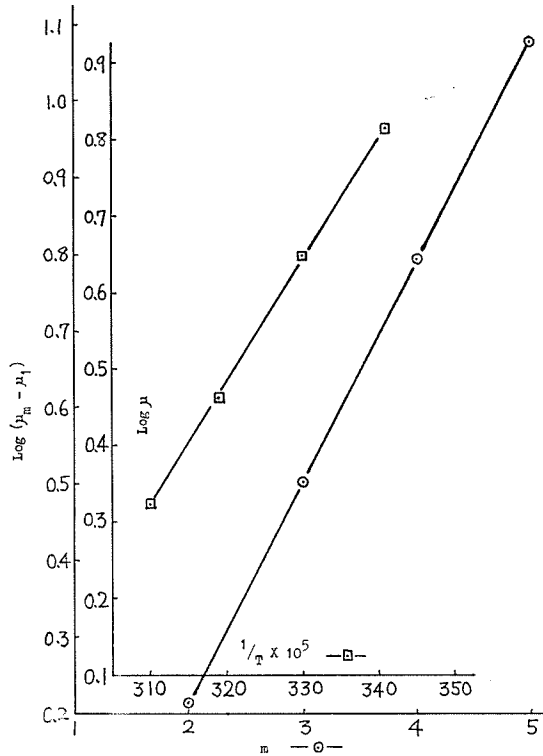


Fig. 6  $\text{Log}(\mu_m - \mu_1)$  VS.  $m$ , and  $\text{Log} \mu$  VS.  $1/T$

Table 4. Variation of Viscosity with Temp.

Temp. (°C)	20	30	40	50
Viscosity (Poise)	6.53	4.45	2.90	2.10

を測定した結果を Table 4 に示した。

このとき、 $\log \mu$  と  $1/T$  の関係を Fig. 6 中に示した。この関係は直線関係が成立するのでよく知られている Andrade の一般式が適用でき、潤滑油に比して温度の影響は大きくないことがわかる。そして粘度と温度間には次式が成立する。

$$\mu = 3.32 \times 10^{-5} \cdot e^{3.58 \times 10^3/T}$$

### 3.4 合成油状物質の加水分解

生成油状物質の前述の物性を測定したものについて、46 時間までの加水分解率を Table 5 に示した。

つぎに、この加水分解反応を攪拌による均一反応と考え反応速度を検討した。すなわち、加水分解前の油状物質の量を  $a$  とし、 $t$  時間後に  $(a-x)$  量となったとき、 $\log(a/a-x)$  と  $t$  と

Table 5. Hydrolysis Data of Synthetic Oil

Time (hr.)	*	15	22	46
Molar Ratio				
1	2.88 —	† 2.287 * 79.6	2.740 95.2	2.875 100
2	2.78 —	0.962 34.6	1.343 47.5	2.265 81.7
3	2.72 —	0.512 18.8	0.646 23.8	1.161 59.2
4	2.69 —	0.358 13.8	0.449 16.7	0.776 28.8
5	2.67 —	0.273 10.2	0.325 12.2	0.544 20.4

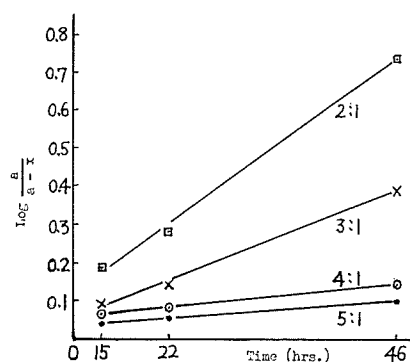
Note: \* Mol number of theoretical hydrogen ion  $\times 10^2$   
 † Mol number of produced hydrogen ion by hydrolysis  $\times 10^2$   
 \* Hydrolysis percentage

の関係を Fig. 7 に示した。

Fig. 7 から、この関係は大體直線関係を満足するので、一次反応と考えられる。モル比 1:1 では 48 時間後には分解率は 100% となるので検討はこの実験結果のみでは不可能であるが、同様に一次反応と考えてよいと思われる。

なお、このときモル比 3:1 以上では 22 時間反応において加水分解速度が若干減少する傾向を示し、これが Fig. 7 中に現われている。

これは高分子の末端をしめくくっている塩素と鎖状構造中のリン原子に結合している塩素の加水分解速度の差が、重合度が大きくなるにしたがつて顕著になり、後者の塩素の方が加水分解速度がおそいことによると考えられるが、加水分解の詳細については別報で報告する。

Fig. 7 Log  $a/a-x$  VS.  $t$ 

#### 4. 結 論

塩化ホスホニトリル三量体と五塩化リンを反応させて  $(\text{PNCl}_2)_n \cdot \text{PCl}_5$  の組成をもつ油状物質を合成するとき、両原料のモル比が、反応条件および反応速度におよぼす影響について、さらに生成油の性質の中、比重、粘度および加水分解率について検討してつぎの結果をえた。

1. 反応温度が高いほど、またモル比が小さいほど反応速度は大きい、反応率はモル比 1 では  $280^\circ\text{C}$  まで、それ以上のモル比では  $300^\circ\text{C}$  までが完全反応物がえられ、これ以上の温度では解重合反応が顕著で完全反応物はえられなかった。

2. この実験条件範囲内でえられた油状物質の比重は  $20^\circ\text{C}$  で 1.89 の一定値を示し、温度

係数の第一項は  $-8.5 \times 10^{-4}$  であった。

3. 油状物質のモル比 ( $m$ ) と粘度 ( $\mu_m$ ) 間は  $20^\circ\text{C}$  において  $\mu_m = 0.443 e^{0.659m} + 6.38$  なる関係が成立し、また、粘度の温度変化は一般の潤滑油に比して小さく、Andrade の一般式が適用されることがわかった。

4. 油状物質の加水分解反応はほぼ一次反応と考えられる。また、モル比が 3:1 より大きいときは末端基の塩素と直鎖構造中のリンに結合する塩素の加水分解速度の差は次第に顕著になり、後者の塩素の加水分解速度は前者に比しておそいものと推定された。

#### 文 献

- 1) Audrieth, L. F., Steinman, R. & Toy, A. D. F.: Chem. Rev., **32**, 109 (1943).
- 2) Paddock, N. L., Searle, H. T.: J. Chem. Soc., **82**, 2542 (1960).
- 3) Gimblett, F. G. R.: Plastics Inst. Trans., **28**, 65 (1960).
- 4) Perry, J. H.: Chemical Eng. Handbook p. 1199 (1950), Me Graw-Hill.

附記： 本報を「塩化ホスホニトリルに関する研究 (第6報)」とする。実験に協力された雨宮文治君に謝意を表す。