ら、また 3・1 項で述べた溶液法でえられた重合体を、封管中で 150~160°C において 5 時間熱重合して、不溶不融の性質に変わったことからむしろ重合による発熱ピークと考えたい。つぎに約 180°C から 350°C までの間にモル比の大きくなるにつれて、高温に吸熱ピークが移動して現われている。これは明らかに分解を示すものである。600°C まで発熱の曲線は、熱の大きな出入りを示さない。これは酸化分解が徐々に進行していることを示す。しかしモル比の小さいものの発熱量は大きい傾向が認められる。窒素中においても低温であり大きくはないが、発熱ピークを示し、空気中と同じように熱重合による発熱と考えた。モル比が大きくなるにつれて、高温に移動するがその発熱量はモル比の大きくなるにつれて減少を示している。溶融法からえた重合体の空気

中および窒素中の示差熱曲線を図 9 に示す。溶液法でえられた重合体とほとんど同一傾向の曲線を示している。両図とも明瞭な融点を示すと考えられるようなピークを示していない。

つぎに TPNC と *o*-, *m*-フェニレンジアミン、ベンジジン、*o*-トリジン、*o*-ジアニジジンの重合体の空気中における示差熱曲線を図 10 に示す。いずれの場合も熱量に多少の差があるが、最初に重合による発熱ピークを示し、つづいて、分解によるピークがあらわれ、ついで酸化分解による発熱曲線が 600°C までつづき、図 8, 9 と全く同様の傾向の熱特性を示している。

(昭和 40 年 4 月 3 日、日本化学会第 18 年会講演)

本研究の実験に協力された島田 晃、竹内吾市の両君に感謝します。

トリホスホニトリル酸アリルエステルの重合および共重合†

(昭和 40 年 5 月 29 日 受理)

紺 屋 栄・横 山 正 明*

トリホスホニトリル酸アリルエステル (ATP) の重合と共重合について検討した。ATP は重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) や過酸化ベンゾイル (BPO) を用いて容易に重合させることができる。初期重合体の極限粘度は小さく、0.05~0.06 程度であり、高ポリマーは得られなかった。これは破壊的単量体連鎖移動がおこることから説明された。変換率 50% 以上でゲル化がおこり、ポリマーはほとんどの有機溶媒に不溶となる。ポリマーの加熱減量曲線を窒素中および空気中で、室温から 600°C にいたる昇温過程で調べた。その結果、空気中では 400°C で 10%, 600°C では 26% の減量を示した。また窒素中では、空気中よりいくぶん高い減量を示した。これらのことからポリマーは熱に対して比較的安定であることがわかった。ATP (M_2) とスチレンとの共重合実験を 70°C で行ない、単量体反応性比および Q , e 値を求めた。 $r_1=0.510$, $r_2=0.221$, $Q_2=0.61$, $e_2=0.70$ 。このことから ATP はスチレンよりも反応性は小さいが、他のアリル化合物の場合よりも活性であることがわかった。

1 緒 言

塩化ホスホニトリルの重合に関しては多くの報告がある。しかし、ホスホニトリル酸エステルの重合に関しては研究が少なく、Goldschmit¹⁾ はピリジンとアルコールの混合物にポリ塩化ホスホニトリルを加え、室温で数日放置するとポリマーが得られると報告している。また Brown²⁾ もフェノールエステルがポリマーを生成することを報告している。著者らは先に、塩化ホスホニトリルと脂肪族アルコールおよびフェノールとのエステルの重合³⁾ について報告したが、高分子量のポリマーは得られなかった。今回は塩化ホスホニトリルとアリルアルコールからトリホスホニトリル酸アリルエステル (ATP) を合成し、ホスホニトリル環はそのままにして、不飽和基を重合させて得られるポリマーについて研究した。またこの ATP とスチレンとの共重合について調べた結果を報告する。

2 実 験

2・1 試 料

アリルアルコール：市販 1 級品を生石灰と共に 24 時間還流後、蒸留し、bp 96.5~97.5°C のものを用いた。

金属ナトリウム：市販品の表面を削除して用いた。

ベンゼン：常法にしたがって脱水、蒸留精製した。

塩化トリホスホニトリル：五塩化リンと塩化アンモニウムから合成し⁴⁾、ベンゼンから 2 回再結晶して精製した。mp 113~114°C。

スチレン：市販品を精製して bp 56~57°C/38 mmHg の留分を使用した⁵⁾。

重合開始剤：アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) はメタノール溶液から再結晶して精製した。過酸化ベンゾイル (BPO) は市販品をクロロホルム-メタノールで再沈殿を 3 回繰り返して精製した。

2・2 モノマー

著者らは先に ATP の合成を次の 3 方法で調べた⁶⁾。(1) 加熱脱塩化水素縮合、(2) 脱塩化ナトリウム縮合、(3) 塩基触

† 本報を「塩化トリホスホニトリルおよびその誘導体に関する研究 (第 16 報)」とする。

* Sakae KONYA, Masaaki YOKOYAMA 工学院大学工業化学教室：東京都新宿区角筈。

1) F. Goldschmit, B. R. Dishon, *J. Polymer. Sci.* 3, 181 (1948).

2) C. J. Broun, *ibid.* 5, 465 (1950).

3) 横山, 山田, 川崎, 鈴木, *工化* 66, 613 (1963).

4) 横山, *日化* 80, 1189 (1959).

5) 高分子学会編, “単量体合成法” 共立出版 (1961) p. 71.

6) 山田, 横山, *工学院大研報* 7, 62 (1959).

媒としてピリジンをを用いる脱塩化水素縮合。(1)は副生する塩酸のため、生成したエステルの一部が、加水分解を受ける。(3)は塩化トリホスホニトリルとピリジンが反応して付加物を生成して目的の ATP は得られなかった。したがって、もっとも良結果を得た(2)のアルコラート法によって合成した。

還流冷却管，温度計，カキマゼ機を取付けた四つ口フラスコにあらかじめアリルアルコールを入れておき，所定量の金属ナトリウムを少量ずつ加える。反応熱のために次第に温度が昇り，50～60℃に達する。反応終了後，カキマゼ機，温度計，還流冷却管をはずし，枝付蒸留管を取付けて過剰のアリルアルコールを減圧留去し，ナトリウムアリルアルコラートを得る。次にふたたび還流冷却管，温度計，カキマゼ機を取付けて，塩化トリホスホニトリルのベンゼン溶液を滴下漏斗から滴下する。反応はただちに起こり，食塩結晶が析出する。反応終了後，全体を分液漏斗に移し，水を加えて食塩を溶解除去し，さらに数回水洗する。その後，乾燥用塩化カルシウムで脱水して，ベンゼンを減圧留去し，ATPを得る。

2.3 重合

2.3.1 単独重合 重クロム酸混液で処理した後，水蒸気洗浄をして十分乾燥した重合管に所定量のモノマーを入れ，さらに，AIBN と BPO を重合開始剤としてモノマーに対して 0.5 wt% を加えて窒素封管し，塊状重合を行なった。重合温度は 70±0.1℃で重合時間を3時間から96時間まで変化させた。初期ポリマーはメタノール-石油エーテル系で再沈殿して精製し，減圧下，室温で長時間乾燥した。

2.3.2 共重合 2.3.1と同様な方法で洗浄した重合管にスチレン(M₁)とATP(M₂)の混合物を入れ，BPOを重合開始剤としてモノマーに対して0.5 wt% 加え，窒素封管した。重合温度は70±0.1℃で，変化率が10%以下のところで重合を停止し，メタノール-エチルエーテルで再沈殿した。コポリマーは減圧下，室温で恒量になるまで乾燥した。

2.4 分析方法

リン分析：モノマーは濃硫酸で分解し，共重合体は酸素中で燃焼させたものを希硝酸に吸収させ，いずれもリン・バナド・モリブデン⁷⁾で比色定量した。

窒素分析：セミマイクロケルダール法で定量した。

塩素分析：Stepanow 法⁸⁾で行なった。

二重結合の定量：二臭化硫酸ピリジン法⁹⁾で定量した。

極限粘度：Cannon-Fenske 粘度計を用いて，25±0.01℃に保った恒温槽中で DMF を溶媒として， $\eta_{sp}/c \sim c$ の関係から求めた。

示差熱分析：島津製 DT-10 型で，標準物質には $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の微粉化したものを用い，白金セルの一方には試料を 100 mg 加えた。昇温速度は 10℃/min，記録計感度は ±250 μV で，空気中および窒素中で行なった。

熱天秤：島津製 TB-10 型を用いた。試料量 100 mg，昇温速度 10℃/min，記録計感度は 100 mg フルスケール，空気中および窒素中で測定した。

3 結果および考察

3.1 モノマーの合成

ATP の合成結果を表1と表2に示す。アルコラートを合成する場合，アリルアルコールに金属ナトリウムを加えて反応させ，その後，過剰のアリルアルコールを留去するため加温してアリルアルコールを高い温度に保つと，アリルアルコールが重合して半流動状態から黄色透明樹脂に変化する。したがってアリルアルコールが重合しないように低温で減圧留去した。またナトリウムアリルアルコラートと塩化トリホスホニトリルをベンゼン中で反応させ，ATP と副生した食塩を分液漏斗に移し，水洗を行なう場合，ベンゼン溶液が多少水に溶解するため，水洗の回数が多くなればなるほど，収率は低下する。元素分析値から，平均分子式は $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_5$ と推定される。二重結合の測定から，ATP 1 分子にアリル二重結合が平均 4 個ついていることになる。得られた ATP はほとんどすべての有機溶剤に可溶であるが，水には不溶である。

図1に ATP の赤外吸収スペクトルを示す。P-O-C の吸収が 1030 cm^{-1} に， P_3N_3 環の吸収が 1300～1200 cm^{-1} に，アリル基の二重結合の吸収が 1645 cm^{-1} にそれぞれ認められる。

表1 ATP の合成

アリルアルコール (g)	Na (g)	(atm)	$\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$ (g)	(mol)	NaOR ($\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$) (mol)	溶媒 (ベンゼン) (ml)	反応温度 (℃)	反応時間 (hr)	収量 (g)	収率 (%)
300	20.7	0.90	52.2	0.15	6	350	80	3	30.3	41.8

表2 ATP の分析値および物理的性質

P %		N %		Cl %		C=C ^{b)} (%)	d_4^{20}	n_D^{20}	性状
計算値	実測値	計算値	実測値	計算値	実測値				
20.39	19.83	9.22	9.35	7.78	6.27	77.5	1.2507	1.5018	黄色粘性液体

注 a) 計算値は $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_5$ として算出。
b) 二重結合は平均5置換体に対する百分率。

図1 ATP の赤外吸収スペクトル (液膜法)

3.2 単独重合

AIBN と BPO を重合開始剤として塊状重合を行なった結果を表3と表4に示す。表からわかるように極限粘度は 0.05～0.06 程度であり，高ポリマーは得られなかった。これは酢酸アリルの重合度が小さいのと同じ原因によるものと考えられる¹⁰⁾。

10) 岡，金丸 訳，フローリ著“高分子化学(上)”丸善(1963) p. 162,

7) 関根，笹川，森田，木村，倉富綱，“生化学領域における光電比色法”，各論II，南江堂(1962) p. 21.

8) 藤咲，油脂化学協会誌 2, 207 (1953).

9) 高分子学会編，“単量体合成法”共立出版(1961) p. 129,

表3 開始剤 AIBN によるラジカル重合^{a)}

実験 番号	単量体 (g)	重合時間 (hr)	重合体収量 (g)	変換率 (%)	[η] ^{b)}
1	1.72	3	0.389	22.6	0.052
2	1.73	6	0.663	38.3	0.056
3	1.74	9	0.828	47.6	0.054
4	1.73	12	0.877	50.7	0.050
5	1.73	18	0.896	51.8	0.055
6	1.72	30	0.956	55.6	—
7	1.73	48	1.135	65.6	—
8	1.82	96	1.302	71.5	—

注 a) 開始剤 AIBN は単量体に対して 0.5 wt% 使用。

b) 溶媒 DMF, 25±0.01°C で測定。

(3)

すなわち (3) 式に示すようにモノマー分子はその α -位置の水素原子を切り離してアリルラジカルになる。このラジカルは共鳴によって安定化しているためにモノマーを付加する能力を失い、低重合度を示すものと考えられる。

図2にポリマーの赤外吸収スペクトルを示す。モノマーで認められた二重結合の吸収が消失せずに残っている。これはモノマーの官能性度が2以上であることから理解できる¹¹⁾。

表5に、ポリマーの溶解性を示す。初期ポリマーはクロロホルム、アセトンに可溶であるが、開始剤 AIBN によるものは30時間以上で、開始剤 BPO によるものは96時間付近でゲル化することがわかる。

図3にポリマーの示差熱曲線と加熱減量曲線を示す。示差熱曲線では254°Cに発熱のピークが認められる。窒素雰囲気での測定においても、この発熱ピークが認められることから、酸化によるものではなく、再重合による発熱と考えられる。加熱減量曲線では600°Cで26%程度の減量を示し、かなりの耐熱性を示した。また窒素中の加熱減量曲線は、空気中のものに比べて、600°Cで10%程度高い減量を示した。

図2 ATP 重合体の赤外吸収スペクトル (KBr 法)

B: 開始剤 BPO A: 開始剤 AIBN
重合時間 —: 1: 3 hr, 2: 9 hr, 3: 18 hr, 4: 30 hr, 5: 48 hr

表4 開始剤 BPO によるラジカル重合^{a)}

実験 番号	単量体 (g)	重合時間 (hr)	重合体収量 (g)	変換率 (%)	[η] ^{b)}
1	1.78	3	0.294	16.5	0.056
2	1.80	6	0.385	21.4	0.056
3	1.79	9	0.570	31.8	0.057
4	1.72	12	0.678	39.4	0.058
5	1.75	18	0.679	38.8	0.053
6	1.76	30	0.843	47.9	0.058
7	1.73	48	0.875	50.6	0.052
8	1.73	96	0.934	51.0	—

注 a) 開始剤 BPO は単量体に対して 0.5 wt% 使用。

b) 溶媒 DMF, 25±0.01°C で測定。

表5 ATP 重合体の溶解性^{a)}

AIBN による重合体の溶解性												BPO による重合体の溶解性											
溶媒 重合時間 (hr)	D	メ	T	ア	クロ	エ	ベン	四	エー	水	D	メ	T	ア	クロ	エ	ベン	四	エー	水			
	M	タ	C	セ	ロ	タ	ゼン	塩	テル		M	タ	C	セ	ロ	タ	ゼン	塩	テル				
	F	ノール	E	トン	ホルム	ノール		炭素			F	ノール	E	トン	ホルム	ノール		炭素					
3	可	可	可	可	可	不	不	不	不	不	可	可	可	可	可	可	不	不	不	不			
6	可	可	可	可	可	不	不	不	不	不	可	可	可	可	可	可	不	不	不	不			
9	可	可	可	可	可	不	不	不	不	不	可	可	可	可	可	可	不	不	不	不			
12	可	可	可	可	可	不	不	不	不	不	可	可	可	可	可	可	不	不	不	不			
18	可	可	可	可	可	不	不	不	不	不	可	可	可	可	可	可	不	不	不	不			
30	可	難	不	不	不	不	不	不	不	不	可	可	可	可	不	不	不	不	不	不			
48	可	不	不	不	不	不	不	不	不	不	可	可	可	可	不	不	不	不	不	不			
96	不	不	不	不	不	不	不	不	不	不	可	不	不	不	不	不	不	不	不	不			

注 a) 可: 可溶, 難: 難溶, 不: 不溶

3.3 共重合

ATP と St との共重合の結果を表6に、共重合体組成曲線を図4に示す(次頁)。1 官能性モノマー同志の共重合反応では共重合組成式は (4) 式で表わされる。

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] \cdot r_1[M_1] + [M_2]}{[M_2] \cdot [M_1] + r_2[M_2]} \quad (4)$$

しかるに ATP 分子は分子内に4個のアリル基を有する4官能性モノマーであり、これが St のような1官能性モノマーと共重合した場合には、このうちの1個が重合反応にあずかっても残り

図3 ATP 重合体の示差熱曲線および加熱減量曲線

a 開始剤 AIBN を使用した重合体 (重合時間 18 hr)
b 開始剤 BPO を使用した重合体 (重合時間 18 hr)
昇温速度 10°C/min, 熱的標準物質 α -Al₂O₃,
試料量 100 mg, 記録計感度 ±250 μ V および 100 mg フ
ールスケール

11) W. H. Carothers, "Collected papers" (1940) p. 414.

表 6 St(M₁) と ATP(M₂) の共重合^{a)}

実験 番号	単量体混合 物中の M ₂ モル分率	単量体 混合物 (g)	重合 時間 (min)	共重合 体収量 (g)	変換 率 (%)	共重合体 中の P (%)	共重合体 中の M ₂ モル分率
1	0.1090	4.3321	60	0.4167	9.62	7.52	0.118
2	0.1993	4.4325	"	0.4366	9.85	9.90	0.178
3	0.3019	4.3438	"	0.4235	9.75	10.49	0.1950
4	0.3950	4.9026	"	0.4657	9.50	11.90	0.2427
5	0.5002	4.0918	"	0.3926	9.60	13.52	0.3104
6	0.5901	4.0923	"	0.4016	9.82	13.79	0.3234
7	0.6842	4.4644	"	0.3232	7.24	15.19	0.4006
8	0.7827	4.0432	"	0.2470	6.11	17.10	0.5435
9	0.8599	4.4614	"	0.3386	7.59	19.03	0.7587

図 4 スチレン (M₁) と ATP (M₂) の共重合体組成曲線

のアリル基の反応性は変化しないと考えると 1 官能性モノマーに比較して 4 倍量の官能基を有することになる。したがって、ATP の濃度は 1 官能性モノマーの 4 倍量として (4) 式を変形すると (5) 式になる。

$$\frac{d[M_1]}{d[4[M_2]]} = \frac{[M_1]}{4[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + 4[M_2]}{M_1 + r_2 \cdot 4[M_2]} \quad (5)$$

この仮定は、理論的に少々無理な点もあるが、多官能性モノマーを取り扱った研究も、ほとんどこのような考え方に基いている¹²⁾。モノマー反応性比の算出は (5) 式に $[M_1]/4[M_2] = F$, $d[M_1]/d[4[M_2]] = f$ を代入して変形した Fineman-Ross 式 (6) を用いた。

$$\frac{F(f-1)}{f} = r_1 \cdot \frac{F^2}{f} - r_2 \quad (6)$$

図 5 に示すように Fineman-Ross プロットから $r_1 = 0.510$, $r_2 = 0.221$ が求められた。St との共重合の r_1 , r_2 から Q , e 項を求めると St の $Q = 1.0$, $e = -0.8$ において、ATP は $Q_2 = 0.61$, $e_2 = 0.70$ となった。

ATP と St との共重合体の赤外吸収スペクトルを図 6 に示す。1603, 1495, 1452, 757, 699 cm⁻¹ に St の吸収が、また P₃N₃ 環の吸収が 1300~1200 cm⁻¹ に、アリル基の二重結合の吸収が 1645 cm⁻¹ に認められることから、未反応二重結合を一部もった

12) 橋本, 古川, 高分子化学 21, 647 (1964)。

図 5 Fineman-Ross プロット

図 6 スチレン (M₁) と ATP (M₂) の共重合体の赤外吸収スペクトル (KBr 法)

M₂:M₁ のモル比

- (1) 9:1 (2) 8:2 (3) 7:3 (4) 6:4 (5) 5:5
(6) 4:6 (7) 3:7 (8) 2:8 (9) 1:9

共重合体であることが確認された。

(昭和 40 年 5 月 3 日, 高分子学会第 14 年会講演)

最後に、実験に協力された上野秀樹君に感謝します。