表 5 断熱材の性質におよぼす添加剤の影響

セメント種類	添加剤種類	膨張率 (%)	見掛け比重	かさ比重	気孔率 (%)	吸水率 (%)	圧縮強度 (kg/cm ²)
早強セメント	—	10.2	2.83	1.28	54.7	42.7	74.4
	マグネシア	11.9	2.70	1.14	59.3	51.6	40.4
	アルミナ	7.6	3.07	1.29	59.3	46.0	43.2
	ジルコン	9.0	2.89	1.22	57.5	46.9	49.2
	オリビンサンド	10.2	2.67	1.22	54.2	44.3	100.4
	ドロマイト	14.7	2.62	1.11	57.7	51.9	33.3
白色セメント	クロム鉄鉱	11.3	2.94	1.25	57.2	45.4	42.0
	—	8.5	2.98	1.18	60.3	51.0	74.3
	マグネシア	9.5	3.15	1.20	61.7	51.2	75.6
	アルミナ	7.3	3.09	1.27	58.9	46.3	56.2
	ジルコン	8.7	2.91	1.58	45.5	28.6	96.8
	オリビンサンド	9.0	2.81	1.24	55.8	44.8	100.0
	ドロマイト	10.6	3.06	1.06	65.3	61.5	32.5
	クロム鉄鉱	9.2	3.01	1.23	59.0	47.8	38.1

り耐火物性（とくにメリライト生成量や耐火度など）を低下させることなく、メリライトの焼結を著しく促進するため圧縮強度が増大したものと考えている。

また、鉄分の少ない白色セメントクリンカーにマグネシアあるいはドロマイトを添加した場合、強度の増大こそみられないが焼成品の形状や寸法精度がきわめて良かった。すなわち、この両者には焼成による収縮変形を防ぐ、いわゆる形状安定剤としての効果を有することが認められた。このような形状の保持効果は高温焼成において膨張の大きいマグネシアあるいはガスの発生を伴う

ドロマイトの特性にもとづくものと考えられる。

4 結 論

アルミニウム残灰とセメントクリンカーとの高温反応について種々検討したところ、次のような結果が得られた。

(1) アルミニウム残灰とセメントクリンカーとの水和硬化体を 1200°C 以上の高温で反応させると微量のコランダムとスピネルを共存させたメリライト質多孔体が生成することを明らかにした。

(2) すぐれた性質を有する多孔性耐火材を得る生成条件として、焼成温度は 1300~1400°C、残灰とセメントクリンカーとの配合比は 50~60 : 50~40 が適当であることを明らかにした。

わけでも、焼成変形への配慮からすると 1300°C がより適していることがわかったので、これまでに得られた条件にもとづいて試製し特徴ある塩基性断熱材を得た。

なお、セメントの種類による特異性はほとんどみられなかった。

(3) さらに、断熱材の強度増大に有効な添加剤としてオリビンサンドを、また形状の安定化剤として顕著な効果を示したマグネシアおよびドロマイトを見出した。

終りに、本論文の発表を許可された会社上司の方々に厚く感謝致します。

ジオキサン中における塩化ホスホニトリル三量体と 2,6-ジメチロールパラクレゾールとの反応および反応重合体^{*1}

(昭和 42 年 10 月 30 日 受理)

梶原 鳴雪・斎藤 肇^{*2}

塩化ホスホニトリル三量体（以下 (PNCl₂)₃ と略記）と 2,6-ジメチロールパラクレゾール（以下 DMPC と略記）との脱塩化水素反応をジオキサンの沸点付近の温度でおこなった結果、この反応の活性化エネルギーは約 11.4 kcal/mol であることがわかった。またこの反応の結果、有機溶剤に不溶の生成物（I）と可溶の生成物（II）とがえられた。I および II を化学分析した結果、I は C₁₈H₂₄O₆P₃N₃Cl_{1.5}、II は C₉H₁₀O₃PN の実験式を与えた。II の極限粘度を測定した結果、0.045 であることがわかった。

I および II を同一条件下で加熱した結果、I からは重合体は生成しなかったが、II からは樹脂状重合体が生成した。この重合体の物性を測定した結果、10 kc/s で誘電率は 2.8 飽和吸水率 7.5%、屈折率 1.567、またこの重合体は水および熱に対して比較的安定であることがわかった。

1 緒 言

前報¹⁾では、塩化ホスホニトリル三量体（以下 (PNCl₂)₃ と略記）と 2,6-ジメチロールパラクレゾール（以下 DMPC と略記）との脱塩化水素反応をジオキサン溶媒中で、DMPC/(PNCl₂)₃ のモル比を 1~4、反応温度 30°C および 15°C の各温度下で反応させた結果、温度が低いので塩素置換反応は完全に進行しなかった。そのために塩素を含まない置換体はえられなかった。本報では、前報¹⁾より反応温度を高くし、また反応によって発生するガスを

除くのに反応系を減圧にし、このときの反応速度および生成物の加熱によってえられた重合体の物性を測定した結果について報告する。

2 実験方法

2.1 (PNCl₂)₃ および DMPC の調製

(PNCl₂)₃ は Schenk および Römer²⁾ の方法を若干変更して合成した。また DMPC は Ullman および Brittner³⁾ などによって研究された方法を若干変更して合成した。

2.2 実験条件

溶媒は (PNCl₂)₃ および DMPC がともに可溶の 1,3-ジオキ

*1 本報を「塩化ホスホニトリルに関する研究（第 9 報）」とする。

*2 Meisetsu KAJIWARA, Hajime SAITO 名古屋大学工学部 応用化学教室：名古屋市千種区不老町。

1) 梶原鳴雪，斎藤 肇，工化，70，1101 (1967)。

2) R. Schenk, G. Römer, *Ber.*, 57, 1343 (1924).

3) F. Ullman, Brittner, *Ber.*, 42, 2539 (1909).

サンを使用した。反応温度は 70, 80, 90°C および 103°C の各温度とし、アスピレーターを用い、適当に減圧度を調節した。また DMPC/($\text{PNCl}_2)_3$ のモル比を前報¹⁾と同様に 4, ($\text{PNCl}_2)_3$ と DMPC との混合全重量を 10 g とし、200 ml のジオキサンに溶解させた。このモル比は ($\text{PNCl}_2)_3$ 中の全塩素を DMPC の分子で置換するのに必要な量より約 11.5% 過剰である。また反応によってえられた置換体は既報⁴⁾から適当と判断される温度 200~350°C の温度で加熱重合させた。

2.3 分析方法

2.3.1 塩素の定量 試料を精秤し 10% 水酸化ナトリウム溶液 100 ml とともに 300 ml 三角フラスコ中に入れ、1 m のガラス冷却管をつけ、90°C の温度で 10~15 時間加熱分解したのち、分解液をろ過し蒸留水で一定量に希釈し、Volhard 法⁵⁾で塩素を定量した。

2.3.2 リンの定量 分解コルペン中に精秤した試料と濃硫酸 5 ml と少量の濃硝酸を入れ、マイクロバーナーで加熱分解する。つぎに 30% 過酸化水素水 5 滴を添加したのち加熱する。この操作を 3~4 回くり返したのち、蒸留水 3 ml を加えて 2~3 分間煮沸し、再び冷却してから濃硫酸 2 ml を加える。つぎに 10% 炭酸ナトリウムで中和し一定量に希釈する。この分解液一定量を用いモリブデン青法⁶⁾でリン酸を定量した。

2.3.3 窒素の定量 ケルダール分解コルペン中に精秤した試料、硫酸銅 3 g、硫酸カリウム 2 g および濃硫酸 20 ml を入れ、加熱分解する。分解後この液を蒸留水で一定量に希釈し、ケルダール法⁷⁾で窒素を定量した。

2.4 発生ガスの確認方法

($\text{PNCl}_2)_3$ と DMPC との反応によって発生が予想されるガスは、塩素ガス、塩化水素ガスあるいは DMPC 自身の重合⁸⁾によって発生するアルデヒドガスなどが考えられる。塩素ガスは O -トリジン法⁹⁾、塩化水素ガスは硝酸銀とアルカリ標準液の濃度変化、アルデヒドガスは酸性亜硫酸法¹⁰⁾でそれぞれ確認した。

2.5 重合体の物性測定

重合体の物性測定は 200°C の温度で 8 時間加熱重合してえられた樹脂状重合体を用い、機械的¹¹⁾、光学的¹²⁾、熱的¹³⁾および物理化学的^{14~18)}性質をそれぞれ測定した。

2.6 使用装置

重合用電気炉、自動温度調節器および赤外線分光光度計は既

報¹⁹⁾と同じものを使用した。また誘電率の測定は横河電機製キウメーターを使用した。

3 実験結果および考察

3.1 発生ガスの確認とガス発生量

($\text{PNCl}_2)_3$ と DMPC とを溶解させた反応液を三つ口丸底フラスコ中に入れ、これを 70, 80, 90°C および 103°C の各温度に調節した恒温水槽中に浸漬し、このときを反応開始時間とした。また反応液は十分にかきまぜて、三つ口の一方は各ガスの吸収溶液に連結させた。反応温度 90°C、常圧下での反応のときには、($\text{PNCl}_2)_3$ と DMPC との反応により発生が予想されるガスを確認し、反応時間とガス発生量との関係をしらべた。すなわち、 O -トリジン、ヨウ化カリウム、硝酸銀、アルカリ標準および亜硫酸ナトリウムの各溶液に、反応によって発生したガスを別々に 2 時間吸収させた結果、 O -トリジンとヨウ化カリウムの各溶液の変化は認められなかった。硝酸銀溶液からは白色の沈殿が生じ、この溶液を硝酸で酸性にした結果、この白色沈殿は溶解しなかった。またアルカリ標準溶液の濃度変化を標準硫酸溶液で中和滴定でしらべた結果、濃度は減少していることがわかった。一方亜硫酸ナトリウム溶液の濃度変化をしらべた結果、反応の初期ではほとんど溶液の濃度変化は認められなかったため、反応開始 6 時間後に再び 2 時間吸収させた結果、その濃度は減少していることがわかった。また O -トリジンおよびヨウ化カリウムの各溶液に長時間発生ガスを吸収させた結果、ほとんど各溶液の変化は認められなかった。以上の結果から ($\text{PNCl}_2)_3$ と DMPC との反応によって発生しているガスは塩化水素とアルデヒドガスであることがわかった。そこで DMPC/($\text{PNCl}_2)_3$ のモル比 4, ($\text{PNCl}_2)_3$ と DMPC の混合重量 10 g の条件で発生する塩化水素量を 100 および減圧度を 730 mmHg とし、アルカリ標準液の濃度変化から求めた塩化水素量との比およびアルデヒド発生量と反応時間との関係をしらべ、その結果を図 1 に示した。

この結果、($\text{PNCl}_2)_3$ と DMPC との反応は ($\text{PNCl}_2)_3$ 中の塩素と DMPC 中の $-\text{OH}$ 基との脱塩化水素反応が主反応であることがわかった。一方アルデヒドガスは主反応の脱塩化水素反応がほとんど終わったのちに発生することがわかった。これは ($\text{PNCl}_2)_3$ 中の塩素と DMPC 中の $-\text{OH}$ 基との反応の方が DMPC 自身の重合より容易におこりやすく、また速度も速いことによるものと考えられる。反応温度 90°C のときには反応によって発生した塩

図 1 HCl および CH_2O 発生量

90°C, 730 mmHg

—●—: HCl, —○—: CH_2O

- 4) 梶原鳴雪, 斎藤 肇, 工化, 67, 1000 (1964).
- 5) 日本化学会編, “実験化学講座 (第 15 巻)”, 丸善 (1958) p. 172.
- 6) 日本化学会編, “実験化学講座 (第 14 巻)”, 丸善 (1958) p. 181.
- 7) “有機定量分析”, 南江堂 (1956) p. 42.
- 8) N. J. L. Megson, “Phenolic Resin Chemistry”, London (1958).
- 9) “分析化学講座”, 7 B 共立出版, (1957) p. 12.
- 10) “工業化学全書, 27” 日刊工業新聞社 (1965) p. 167.
- 11) “高分子材料試験法”, 14, 地人書館 (1967) p. 40.
- 12) 同 上, p. 230.
- 13) 同 上, p. 199.
- 14) 同 上, p. 251.
- 15) 同 上, p. 319.
- 16) 同 上, p. 325.
- 17) 同 上, p. 168.
- 18) “高分子材料試験 II” 共立出版, (1967) p. 30.

図2 温度および圧力による HCl 発生量

—○—: 103°C, 760 mmHg, —◐—: 80°C, 700 mmHg,
—●—: 70°C, 670 mmHg

化水素量から、約8時間で脱塩化水素反応は完了することがわかった。つぎに反応温度と減圧度を変化させ、90°C のときと同様に塩化水素発生量と反応時間との関係をしらべ、その結果を図2に示した。

この結果、反応終了時間は 103, 80 および 70°C のときには、それぞれ 7, 14 および 18 時間であることがわかった。このことから置換反応はジオキサンの沸点付近の温度で行なうのが最も良いことがわかった。

3.2 置換反応の活性化エネルギー

図1および図2から、 $(\text{PNCl}_2)_3$ の DMPC の分子による塩素置換反応に必要な活性化エネルギーを Arrhenus の式 $k = Ae^{-E/RT}$ を用い、その結果を図3に示した。

図3 置換反応の活性化エネルギー

この結果、速度定数 k と $1/T$ はほぼ直線となったことから、圧力による影響は少ないことがわかった。つぎにこの直線の勾配

- 20) D. B. Sowerbg, *J. Chem. Soc.*, 1396, 1965.
 21) H. R. Allcock, L. A. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 5140(1964).
 22) H. R. Allcock, P. S. Forgone, K. J. Valan, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 947 (1965).
 23) Albright, Wilson (Mfg) Ltd., Research Department, Unpublished work.

No.	化学分析 (%) 原子比 实验式	C						H	N	P	Cl	O	生成量	[η] _{40°C} ^{DMF}	凝固点 (°C)
(I)	(%)	40.5	5.7	10.3	17.2	1.2	23.3								
	原子比	9	12	1.5	1.5	0.75	3	1.02							
	实验式	$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_{1.5}\text{O}_6$													
(II)	(%)	53.98	5.29	3.7	14.4	—	22.63								
	原子比	9	10	0.6	1	—	3	8.54							
	实验式	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NPO}_3$													

表1 反応液の処理

から活性化エネルギーを計算した結果、約 11.4 kcal/mol であることがわかった。この値は Sewerbg²⁰⁾ によって求められた $(\text{PNCl}_2)_3$ 中の塩素を放射性塩素で置換するのに必要な活性化エネルギーとその数値は同じ程度であることがわかった。

3.3 反応液の処理および生成物の化学組成と物性

おのおのの温度条件下で反応させた反応溶液を表1にしたがって処理した。

つぎに 90°C の温度で反応させて得られた I および II の生成量とそれらの化学分析の結果を表2に示した。

化学分析の結果、生成物 I は前報¹⁾ と同じ組成式であることがわかった。また光散乱法で測定できる量だけ、極性有機溶剤に溶解しないので、その分子量は測定できなかった。一方生成物 II の組成は $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3\text{PN}$ の組成で、つぎに本実験で得られた生成物を赤外吸収スペクトルでしらべ、その結果を図4に示した。

この結果、 P_3N_3 環の P-N の吸収 1218 cm^{-1} は 1300 cm^{-1} 付近に移動していることがわかった。この原因は、Allcock^{21,22)} などによって報告されているように、 P_3N_3 環上の塩素が他の原子あるいは原子団で置換されると、 P_3N_3 環は開環が容易になる。また、Albright と Wilson²³⁾ によると、 $(\text{PNCl}_2)_n$ 重合体の P-N 振動の吸収は $1365\sim 1380\text{ cm}^{-1}$ に存在すると報告している。したがって本実験下でえられた生成物の P_3N_3 環は開環している

表2 生成量と化学分析

図 4 生成物 I および II の赤外吸収スペクトル

1: ジオキサン可溶部, 2: ジオキサン不溶部

いるものと考えられる。

元素分析, X線回折および赤外吸収スペクトルなどの結果から, 生成物 I と II の構造はつぎのように考えられる。すなわち, 前報¹⁾のパラメーター $\alpha=1.07$ の値から, 極性有機溶剤などに不溶の生成物は二次元構造のもので, 生成物 I がこれであり, その構造は A に示した構造を単位とした二次元的なものであり, また生成物 II は B に示した構造を単位とした線状のものと考えられる。

つぎに生成物 II の有機溶剤への溶解性をしらべ, その結果を表 3 に示した。

表 3 生成物(II)の溶解性

溶 剤 名	溶 解 性	溶 剤 名	溶 解 性
ジオキサン	VS	エーテル	InS
アセトン	InS	石油エーテル	//
エタノール	//	クロロホルム	VS
メタノール	//	ピリジン	S
キシレン	//	四塩化炭素	InS
二硫化炭素	//	ジメチルホルムアミド	VS
ベンゼン	ミ	水	InS

注) VS: Very soluble, S: Soluble, InS: Insoluble

この結果, 生成物 II は極性溶剤に比較的溶解しやすいことがわかった。II は I に比較し極性溶剤に溶解しやすいのは, その構造が異なることによるものと考えられる。

3.4 生成物の重合とその重合体の物性

3.3 で分離してえられた生成物 (I) と (II) の重合温度を示差

図 5 I, II の示差熱分析

熱分析によってしらべ, その結果を図 5 に示した。

図 5 から, I は 100°C および 400°C 付近に発熱のピークがあった。前者は試料に付着している溶剤あるいは水分の揮散, 後者は I の分解によるピークであると考えられる。一方 II は 100°C および 400°C に発熱のピークがあるが, これは I と同様な理由によるものである。また 50°C および 200°C 付近に吸熱のピークが認められたが, 前者は II の融解, 後者は重合によるピークであると考えられる。つぎにえられた生成物 I と II を 200~350°C の温度で 8~5 時間加熱した結果, I からは重合体は生成しなかったが, II からは樹脂状重合体が生成した。重合体が生成しないのはこの温度範囲では不十分であると思われたので, さらに温度を上げ 400°C, 500°C および 800°C の各温度で加熱したが重合体はえられなかった。つぎに重合温度 200°C, 加熱時間 8 時間の条件で II からえられた樹脂状重合体の物性を測定した。すなわち, 熱天秤でこの重合体の加熱分解による減量と示差熱分析器で重合体の加熱による変化をしらべ, その結果を図 6 に示した。

この結果, 重合体の加熱による減量は 250°C の温度付近からはじまり, 350°C の温度で急激に加熱分解反応がおり, そのため著しく減量されることがわかった。つぎに 500°C の温度まで加熱処理した試料を赤外吸収スペクトルでしらべた結果, P-N の主鎖結合は分解されずに残存していることがわかった。このことから加熱による減量は (PNCl₂)₃ の塩素と反応した DMPC の側鎖

図 6 重合体の加熱減量と示差熱分析

1: 加熱減量, 2: 示差熱分析

の分解によるものであることがわかった。また DTA では重合体の加熱分解による変化をはっきりと知ることはできなかったが、350~400°C 付近の温度に発熱のピークがあることが認められた。これは重合体の加熱分解によるものと考えられる。つぎに 150, 200, 300, 450 および 570°C の各一定温度下での加熱減量と加熱時間との関係をしらべ、その結果を図 7 に示した。

図 7 一定温度下での加熱減量
1: 570°C, 2: 450°C, 3: 300°C, 4: 200°C, 5: 150°C

この結果、300°C 以下の温度条件では重合体の形および色は加熱する前とほとんど同じであった。また 24 時間加熱したときの加熱減量は 300, 200 および 150°C の各温度でそれぞれ 10, 7, 4% 程度であった。450 および 570°C の温度では、加熱分解が著しくおこり 570°C では、約 6 時間で完全に重合体は分解されることがわかった。以上の結果から、本実験でえられた樹脂状重合体は 300°C 以下の温度では、かなり安定であることがわかった。また図 5 の結果から、350~400°C の温度範囲でこの樹脂状重合体は著しく加熱分解されることがわかった。そこで 350°C の温度下における加熱減量をシリコン樹脂、フェノール樹脂などについてしらべ、その加熱減量を比較し、その結果を図 8 に示した。

この結果、本実験でえられた樹脂状重合体はこの条件下で、シ

図 8 350°C での加熱減量

1: ビニフレックス, 2: フェノールホルムアルデヒド樹脂, 3: PN ポリマー
4: ポリメチルシロキサン, 5: ポリフェニルシロキサン

リコン樹脂とほぼ同じ程度の減量を示すことがわかった。このことからこの重合体はシリコン樹脂と同等の耐熱性をもっていると思われる。つぎに他の物性を測定した結果を表 4 に示した。

表 4 重合体の物性値

物 性 名	測 定 値
比 重	0.04~0.03
屈 折 率	1.567
曲 げ 強 度	12.5 kg/cm ²
飽和吸水率	7.5%
加水分解率	1.2~0.8%
誘 電 率	(10 kc/s) 2.8
耐 薬 品 性	酸, アルカリに強く, 変形しない
気 孔 率	62.8%

この結果、屈折率は 0-トリジンの屈折率の値に近いことがわかった。飽和吸水率は 7.5% であったが、吸水による変形はほとんど認められなかった。誘電率はポリエチレンあるいはポリスチレンなどの有機高分子に近い値であることがわかった。加水分解率は 0.8~1.2% であり、分解時間が長時間であるときでも、これ以上の加水分解率を示さなかった。酸およびアルカリに対する耐薬品性をしらべた結果、ほとんど侵されないことがわかった。

(昭和 41 年 4 月, 日本化学会第 19 年会講演)

なお、この研究は著者らが北海道大学工学部応用化学教室に在任中に行なったものである。