リン無機ポリマーの合成

小林悦郎*

1. はじめに

含リン無機ポリマーには P-P 結合を含むホモポリマー、P-O、P-N 結合を含むヘテロポリマーなどがある。前者はリンの同素体である赤リン、ポリホスフィン誘導体などであるが、後者には縮合リン酸塩、二塩化窒化リン低重合体と、その誘導体、さらにこれら化合物に関連したリン酸アミドおよびエステルなどがあり、その合成と物性についての研究を紹介する。

2. リン酸塩ポリマー

縮合リン酸塩の化学が発展してきた背景には、そのものが無機ポリマーとしての純正化学的な興味と、特異性

を活かした実用面からきている。現在その利用について、ともすれば公害発生源として批判される面もあるが、用水処理剤、食品添加物、合成洗剤の主要配合成分、高度化成肥料などに使われている。

縮合リン酸塩は構造的に鎖状と環状に分けられ、また

表-1 リン酸塩の M_2O/P_2O_5 モル比による分類

$M_2O/P_2O_5=R$	名 称	一 般 式
$R=3$	オルトリン酸塩	M_3PO_4
$2>R>1$	ポリリン酸塩	$M_{n+2}P_nO_{3n+1}$
$R=1$	メタリン酸塩	$(MPO_3)_n$
$1>R>3$	ウルトラリン酸塩	$xM_2O \cdot yP_2O_5$
$R=0$	五酸化リン	$(P_2O_5)_n$

図-1 五酸化リンの加水分解機構

昭和 50.2.25 受理

The Synthesis of Inorganic Phosphorus Polymers

Ettsuro KOBAYASHI

* 工業技術院東京工業試験所 5部3課

東京都渋谷区本町1丁目1番5号

その外見より結晶状であるか無定形であるかに区別される。一般に酸化数5のリン酸塩はその M_2O/P_2O_5 の mol 比 $= R$ によって表-1 のように分類される。

縮合リン酸塩はその名称が示すように OH 基をもったリン酸塩の脱水縮合によって生成され、また図-1 に示すように五酸化リンの低温加水分解によっても得られる¹⁾。

筆者らは縮合リン酸塩ポリマーの研究を行なうにあたり、イオン交換樹脂による縮合リン酸塩の分離定量法を確立した²⁾。そして肥料と洗剤ビルダーの同時製法を企図し、塩化アンモニウムを副生成物とするピロリン酸四ナトリウムの合成³⁾、ピロリン酸アンモニウムの物性を調べ、 $(NH_4)_3HP_3O_7$ の存在を明らかにし⁴⁾、ピロリン酸四カリウムの液体合成洗剤ビルダーとしての適性を検討し⁵⁾、さらに中性液体洗剤ビルダー調製の基礎資料を得るため、ピロリン酸二水素二ナトリウムとピロリン酸四ナトリウムの相互溶解度を調べ、その系内に生成する両塩の固溶体が中性液体洗剤ビルダーとして適性があることを確かめた⁶⁾。

一般に縮合リン酸塩はオルトリン酸塩の加熱脱水によって、それらの混合物として生成される。各塩の精製法および食品添加物としての配合における基礎資料を得るため、 $Na_4P_2O_7-Na_5P_3O_{10}-(NaPO_3)_3-H_2O$ 系の相平衡を明らかにし、各塩の精製可能の混合割合の限界を知った⁷⁾。また中性洗剤ビルダー、食品添加物への利用が期待できる中性～酸性縮合リン酸塩の合成における基礎資料を得るため、 $Na_2O-H_2P_3O_{10}-H_2O$ 系の相平衡を調べ、原料に市販トリポリリン酸ナトリウム、中和剤に塩酸、沈殿剤にメタノールを使用する酸性トリポリリン酸ナトリウムの製法について検討した⁸⁾。

3. 含窒素縮合リン酸塩

含窒素縮合リン酸塩は⁹⁾、高度化成肥料、防炎剤、硬水軟化剤等に有用である。筆者は $P_4O_{10}-NH_3-H_2O$ 系の高温加圧反応により原料相互間の再編成により、1960 年ころまで合成が困難視されていた鎖状構造をもつ一連の低縮合リン酸アンモニウム混合物をわが国において初めて合成した¹⁰⁾。

[ただし $0 < y < n+2$, $n=1 \cdots 4 \cdots$]

その $n=4$ の構造を示せば次のとおりである。

図-2 縮合リン酸アンモニウムのイオン交換クロマトグラム

1. オルトリン酸塩
2. ピロリン酸塩
3. トリポリリン酸塩
4. テトラポリリン酸塩, その他

図-2 は高温加圧反応によって生成した低縮合リン酸塩混合物をイオン交換クロマトグラフィーで分離定量したものである。

肥料塩形態の趨勢は高濃度化と複合化へ方向に進んでいたが、縮合リン酸アンモニウム (ACP) は高濃度化成肥料というより、むしろ縮合リン酸塩の特性である金属イオンの錯化による sequestering 効果によって土壤中の微量養素 (たとえば亜鉛など) を沈殿することなく植物組織内に供給する作用が認められ、肥料塩原料として米国において注目された。ACP 肥料を初めて開発した TVA では、はじめ乾式リン酸を原料に用いていたが、原料的に安価な湿式リン酸を使用することが企図されていた。筆者も湿式リン酸からつくられる酸性リン酸アンモニウムを加熱脱水する ACP 濃厚溶液の製造法を発表した¹¹⁾。

一般に ACP の原料として濃厚リン酸、縮合リン酸が用いられているが、これらは高温溶融塩反応のため製造装置の侵食が問題になる。その点を改善したリン酸二水素アンモニウムと尿素と水の溶融塩反応による ACP の合成法を試みた¹²⁾。もしこの反応に水を加えずアンモニアふん囲気中で $260^\circ C$ 以上で加熱すると平均分子量 22 万、高重合度のものは 75 万程度の長鎖構造をもった ACP が生成し、これは日産化学工業(株)で販売している防炎剤ゴークット 100 に相当するもので、その分子量および分子形態を同社と東工試において研究中である¹³⁾。

縮合リン酸アンモニウムは木材質の防炎剤として認識され、現在、合板あるいは建造物の内面加工に利用され

表-2 縮合リン酸グアニジンの合成と分析

反 応 条 件					反 応 生 成 物												
No.	H ₄ C ₂ N ₄ (G)	NH ₄ H ₂ PO ₄ (G)	温度 (°C)	時間 (min)	1% 溶液 pH	N (%)	P (%)	N/P 原子比	シアナミド化合物				I・S ^{*3} (%)	縮合リン酸塩(%)			
									H ₄ C ₂ (%)	H ₅ CN ₃ (%)*1	H ₇ C ₂ N ₅ (%)	H ₆ C ₃ N ₆ (%)		オル ト	ピロ ー	トリ ー	中縮 合
1	1.34	3.66	120	60	4.60	25.8	19.7	2.90	100				0.	100			
2	1.34	3.66	130	60	5.71	25.4	20.1	2.80	98.5			trace	0.11	98	2		
3	1.34	3.66	140	60	6.30	25.5	20.3	2.79	36.8	17.4	0.6	trace	1.92	35	24	20	21
4	1.34	3.66	150	60	6.99	26.0	20.7	2.77	3.5	62.0			3.05	19	30	23	28
5	1.34	3.66	170	60	7.29	25.2	20.9	2.66	0.6	69.3			2.66	15	28	24	33
6	1.34	3.66	185	60	7.32	25.5	22.4	2.51	0.3	72.8			3.22	13	26	22	39
7	1.34	3.66	200	60	7.40	26.2	23.2	2.50		75.0			3.51	12	25	22	41
8	1.34	3.66	220	60	7.61	26.4	23.9	2.44		78.9			3.49	12	19	23	46
9	1.34	3.66	250	60	7.40	25.0	23.3	2.37	*2 {	0.7	62.6		6.46	14	17	21	48
10	1.34	3.66	300	60	7.26	24.8	20.9	2.36		1.4	47.7		6.70	18	15	22	45

*1 ジシアンジアミドに対するグアニジンの収率

*2 ビウレットの含量

*3 I:S: 不溶解物質

ているが、さらに改良した発泡性防炎剤としてグアニジンリン酸塩が考えられる。この種のものを開発するため、ジシアンジアミドとリン酸二水素アンモニウムの反応による縮合リン酸グアニジンの合成法を発表した¹⁴⁾。

石灰窒素から誘導される鎖状シアナミド系、環状トリアジン系化合物の中にはジシアンジアミド、グアニジン塩、メラミンなどの工業原料として有用なものがある。そのなかでグアニジン塩はシアミドと塩化アンモニウムあるいは硝酸アンモニウムのような強酸のアンモニウム塩との熔融反応によって収率よく得られている。しかし最近、防炎剤として認識されてきたリン酸グアニジンは、従来の研究ではリン酸水素二アンモニウムが用いられていたもので、その熱解離によるアンモニアでジシアンジアミドが分解する副反応を起こし、グアニジンへの転化は 50% 程度であった。

筆者らの研究では、新たに酸性リン酸アンモニウム 2 mol とジシアンジアミド 1 mol との混合物をオートクレーブ中で 130~300°C に加熱し、最適反応条件ではグアニジン基に 70~80% の高転化率が示された。従来の研究では縮合リン酸塩の生成について全く明らかにされなかったが、原料オルトリン酸塩はこの熔融塩反応によって再編成され、オルト、ピロ、トリポリ、および重合度 4~10 程度の縮合リン酸塩混合物であることがペーパークロマトグラフィー、イオン交換クロマトグラフィーより確認された。

この反応はジシアンジアミドとアンモニウムイオンによるグアニジン塩への転化と、オルトリン酸塩の重縮合

という二つの化学変化が重なった興味ある反応である。得られた縮合リン酸グアニジンは大部分水に溶解し、水溶液はほぼ中性を示し、普通のリン酸グアニジンと同様に発泡性防炎剤としての利用が期待される。

4. ホスファゼン

無機ポリマーとしてのハロゲン化窒化リンは骨核に窒素と二つのハロゲンをもつリンが交互に結合した環状、あるいは鎖状化合物である。代表的なものは塩化物で、その名称は 19 世紀終り Stokes が名づけた“塩化ホスホニトリル”が一般に使われてきた。IUPAC の無機化学命名法によれば、 $(\text{NPCI}_2)_3$ は二塩化窒化リン三量体というべきであるが、多くの有機誘導体およびその類似化合物との関連において、正式な命名法は複雑であり、これを系統的に研究したグループにおいてはホスファゼンがむしろ使われている (図-3)。

多くの環状三、四量体は有機溶剤に可溶の結晶性固体であるが、高重合体のあるものはゴム状弾性体であり、熱可塑性物質である。

4.1 二塩化窒化リン三量体

このものは他のほとんどすべての置換三量体、あるいは

図-3 環状あるいは鎖状ホスファゼン重合体

図-4 塩化アンモニウム粒子の顕微鏡写真

C-0: 市販の塩化アンモニウム C-8: C-0 をポットミルで8時間粉砕したもの C-24: C-0 をポットミルで24時間粉砕したもの
F-0: 塩化水素とアンモニアの気相反応で合成した塩化アンモニウム F-0'': F-0 の集合状態のもの F-0''': F-0 を合成反応に使用したもの

図-5 C-0, C-F 使用における脱塩化水素状況の比較

は高分子重合体の合成における中間物である。その製法は、適当な沸点をもつ塩素化に不活性な溶媒中で、五塩化リンと塩化アンモニウムを反応させる Sehenk, Römer の創案した方法が一般的に採用されている。

この反応生成物は環状三量体、四量体、若干の高環状体として五塩化リンによって末端の止まった低鎖状重合体 $[\text{Cl}_4\text{P}(\text{NPCl}_2)_n\text{Cl}]$ が含まれている。

当所における研究は、二塩化窒化リン低重合体の生成における副反応機構、すなわち反応の最終過程において脱塩化水素を伴わないでも鎖状ポリマーが閉環する反

応機構のあることを実証し、これに電子論的説明を加えた¹⁵⁾。一般に従来の合成反応では20時間以上の長時間を要していたが、塩化水素とアンモニアの気相反応でつくった図-4のような微粉塩化アンモニウムを原料に用い、比較的低温度(115~125°C)で数時間という短時間の反応により、環状重合体を80%の高収率で得た¹⁶⁾。

図-5 は市販塩化アンモニウムと微粉塩化アンモニウムを用いたときの脱塩化水素の反応速度とその傾向を示した。

五塩化リンと塩化サジゼニウムの反応による塩化窒化リン重合体合成における反応速度を促進するため、触媒として金属塩化物を用いる方法があるが、筆者は Zn, Co, Al, Cu, Ni, Mg, Ti, Mn, Sn などの金属粉末を添加し、反応中で発生する塩化水素によって活性化した金属塩化物に変え、そのあるものは Friedel Crafts 触媒として脱塩化水素反応を促進することができ、反応生成物の一部に金属原子を含む鎖状重合体を得られた¹⁷⁾。なお、この方法は環状重合体の製造には適当でなかった。

4.2 アミド窒化リンの重合体

二塩化窒化リン低重合体のアンモニアおよびアミン誘導体は難燃剤、高濃度肥料成分として注目されている。アミド窒化リン三量体は塩化物のアンモノリシスによって合成される。

その副生塩化アンモニウムとの分離過程において、条件いかんによっては次式のごとく新付加化合物の塩酸塩が生成されることを明らかにした¹⁸⁾。

アミド窒化リン三量体はメラミンと同じような環状構造であるが、水に溶解しホルムアルデヒドと反応して樹脂を形成する。

4.3 有機窒化リン重合体の合成

多くの有機窒化リン誘導体は塩化物の置換反応によって容易に得られるが、最近では直接合成することができ注目されている。若干の例をあげれば、次のようである。これらの方法は有機窒化リン重合体が直接合成されたということで、将来の合成法に新しい指針を与えるものと

図-6 環状ホスファゼンにおける核置換の様式

考える。

4.4 ホスファゼンの反応

ハロゲン化窒化リン低重合体の反応をいくつかに分けることができる。これらの反応の多くは有機ラジカルによるハロゲン原子の求核的あるいは親電子置換、熱的再配列、塩あるいは錯体の生成などである。求核置換は過去十数年間にわたって行なわれてきたこの分野の研究における大部分を占め、現在、知られている有機窒化リン誘導体の多くはこの方法によってつくられている。それについては多くの紹介もあるので、ここでは反応機構について述べる。はじめ二塩化窒化リン低重合体の求核的な加水分解、フェノール化、アミノ化の置換の様式が問題にされた。そして図-6に示すようにハロゲン置換は geminal あるいは nongeminal, または cis あるいは trans 型をとる。一般にアミノリシスにおいてジエチルアミン、メチルアミンのような強塩基では明らかに geminal 置換であることが示されている。アミノ基よりリン原子に供給された電子は、そのリン原子に結合する第二のハロゲンの置換に影響を及ぼすとされている。また立体障害の機構は第二アミンが含まれたとき、nongeminal 機構を説明することができる。アンモニアとテトラブチルアミンは geminal 置換であるが、これは後者が transition state において水素結合をしているという説明が一般に信じられている。

geminal 置換は求核が芳香族 diol, diamine, dithiol のオルソ置換体のときに特に都合がよい。たとえば二塩化窒化リン三量体とカテコール間の反応は完全置換したトリス(0-フェニレンジオキシ)シクロトリホスファゼンを得ている(図-7)。

このような求核置換は一般にフェノキシド、アルコキシド、アミンによって S_{N2} 型によって行なわれると考え

図-7 $(NPCl_2)_3$ とカテコールとの反応

られているが、最近の反応機構の研究では S_{N1} 型の特性がかなりあるといわれている。実際にリンの正四面体構造をもつ縮合リン酸塩のようなものにおいては、その機構が現われている。

4.5 橋カケポリマー

三次元網の目ポリマーは窒化リン三量体など低重合体の架橋結合、不飽和有機側鎖基の重合、あるいは配位子交換によってつくられると考えられる。縮合ポリマーは脱塩化水素の働きをなす塩基の存在において二塩化窒化リン低重合体と有機ジオール、トリオールとの反応において生成される。ハロゲン化窒化リン低重合体の結合力は一つの活性有機ラジカルによりハロゲンを部分置換することによって逐次減少するであろうが、反応の最終段階においては有機側鎖基によって結合した環状窒化リン間の三次元構造による骨格の生成を導くものである。また環状アミノホスファゼンはホルムアルデヒドと縮合し、メラミンホルムアルデヒド樹脂と類似の物質が生成される。

4.6 鎖状高分子ポリマー

非常に架橋したポリマーは溶剤に不溶で堅く、高融点物質であるが、多くの鎖状窒化リンポリマーは熱可塑性で弾性さえある。一般に弾性は分子構造における骨格のねじれと柔軟性に影響される。鎖状二塩化窒化リン高重合体は典型的な無機ポリマーとしてその性質をもっている。非架橋型のポリマーはベンゼン、テトラヒドロフランのような有機溶剤に可溶である。そのものは $-63^\circ C$ のような低温においても弾性があり、その伸縮性は理想弾性体のそれに近いといわれているが、これは利用するために一つの重大な欠点をもっている。すなわちリン-塩素結合が水分に対し不安定で、湿気に接触したときポリマーが分解されるおそれがある。多くの研究者はハロゲン原子を吸湿に安定な有機ラジカルで置換することができたら非常に有用なポリマーを生成するであろうという見解をもっていた。そして多くの努力が適当な合成法を見いだすことに注がれた。

有機鎖状窒化リン高重合体の合成には三つの方法が考えられる。直接合成法、環状有機窒化リン低重合体の熱的平衡、そして有機ラジカルによる鎖状二塩化窒化リン

表-3 有機高分子ホスファゼンの性状

化 合 物	分 子 量 ^a	³¹ P NMR ^b (p. p. m.)	T _g ^c (°C)	溶 剤
[NPCl ₂] _n	2,000,000	+17.4	-63	ベンゼン
[NP(OMe) ₂] _n	640,000	+3.5	-76	メチルアルコール
[NP(OEt) ₂] _n	2,000,000	+7.3	-84	アルコール類
[NP(OCH ₂ CF ₃) ₂] _n	1,700,000	+7.5	-66	ケトン類
[NP(OPh) ₂] _n	3,700,000	+18.6	-8	ベンゼン
[NP(NHPh) ₂] _n	1,650,000	+14.0	91	ベンゼン
[NP(NMe ₂) ₂] _n	363,000	+0.7	-4	酸水溶液
[NP(NC ₆ H ₁₀) ₂] _n		-5.3		
Me=CH ₃ , Et=C ₂ H ₅ , Ph=C ₆ H ₅	697,000	+7.7	19	ベンゼン

a : 光散乱法による測定

b : リン酸トリエチルとの比較

c : 熱分析によるガラス化転位温度

高重合体の塩素置換などが研究されてきた。直接合成法によってはまだ高分子は得られていないが、ジメチルジアミノホスホニウムクロライドの加熱によって鎖長が約 160 単位からなっているポリジメチルホスファゼンが生成されている。

二塩化窒化リン三量体、四量体は密閉系の加熱平衡によって開環重合するが、多くの有機置換三量体、四量体の平衡によっては有機窒化リン高重合体が機構的と熱力学的理由によって合成することが困難といわれ、多くの平衡法に関する研究は一般に不成功の結果を残している。

鎖状二塩化窒化リン高重合体の置換の方法は、これまで架橋結合したポリマーを含む理由によって十分置換したポリマーが得られなかったが、最近の改善された方法は、純粋の二塩化窒化リン三量体、四量体の開環重合によって架橋結合しない高ポリマーを取率よく得、これを溶液中でアルコキシド、アリルオキシド、第一、第二アミンによる求核反応で塩素の全置換を行なうものである。合成された有機窒化リンポリマーは異常な特性を発揮し、その性質は側鎖基に依存することが著しい(表-3)。湿気に対しても安定であり、特にトリフロロエトキシとフェノキシ誘導体は水酸化ナトリウム濃厚水溶液中に数か月間浸セキしても変化がないといわれる。これらのポリマーは透明で柔軟性があり、フィルム状にしたものの外見はポリエチレンによく似ているといわれる。メトキシ、エトキシ誘導体は低温において明らかに弾性がある。しかしこれらのポリマーは低分子環状同族体に 200°C 付近から解重合することがみられる。

5. リン酸アミド誘導体

無機性リン-窒素化合物は、その共有結合性、リン原子における多くの異なった置換体を導く可能性、また熱安定方向に再配列してポリマーを生成するなど興味ある化合物である。P-N 化合物はおびただしい数にのぼり、ホスフィンのアミド誘導体、ホスホニックアミドの誘導体、リン酸のイミド、アミド化合物に大別される。当所においては後者およびそれと関連した有機基部分置換体について研究した。

これらリン酸アミド化合物を図-8 に示した。リン酸の OH を逐次 NH₂ で置換していくとリン酸のアミド化合物が得られ、全部の OH が置換されたリン酸トリアミドは、炭酸では尿素に相当する化合物である。これらのものを加熱すると脱アンモニアによってポリマーに変化する。(1), (2), (3) のリン酸アミドは無機化合物であるが、そのほか有機ラジカルを結合させ共有結合性をもたせたリン酸エステルアミド (4), (5), およびリン酸

図-8 水および水アンモノリン酸化合物