

プロピレン・オキサイドの重合 (第1報)

井 沢 正 一  
岡 崎 薫  
貞 弘 謙 志

Polymerization of Propylene Oxide [I]

Shōichi Izawa  
Kaoru Okazaki  
Kenji Sadahiro

Propylene oxide was polymerized by ferric chloride catalyst.

The dependence of the intrinsic viscosity and the yield of produced unfractionated polymer on polymerization conditions

namely, polymerization temperature, solvents, catalyst concentration and polymerization time was studied.

Attempts were made to determine the optimum condition necessary for obtaining the maximum values of the intrinsic viscosities and the yields of unfractionated polymers in the case where polymerization proceeds in ether-oxide (1:1) solution.

In these experiments, the optimum polymerization temperature was approximately 80 degrees C, with the catalyst concentration about 1 mole % (based on the amount of monomer propylene oxide). The maximum value of intrinsic viscosities of unfractionated polymers obtained was 1.11.

1. まえがき

有機オキサイド化合物の重合に関しては、かなり研究されており、文献も比較的たくさんある<sup>1)</sup>。中でもエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドに関するものが多い。

プロピレンオキサイドの重合についての文献<sup>2)~12)</sup>によれば、Price, Pruite の鉄系触媒<sup>6)7)</sup>が一応好結果を与えているようである。そこでわれわれも、まず塩化鉄系触媒についての検討を行った。

塩化鉄を用いた場合、種々の重合条件、すなわち、重合温度、溶媒の種類有無、触媒濃度、重合時間によってえられる未分別重合物の極限粘度および収率がいかに変化するかについて実験を行ったが、この報告では、その結果のみを記述する。それについての全般的考察は、将来行うつもりである。

2. 実験の部

〔1〕 重合方法

硬質ガラス製アンプル (25×80mm) を用い、空気のある、密閉容器中で重合を行った。単量体を入れた

後、触媒を添加 (あるいはこの逆、あらかじめ、単量体を氷あるいはドライアイスで冷却するなどしておいて、急激な温度上昇による、単量体の沸騰をふせぐ)、次に所定量の溶媒を加えた後、手早くアンプルをガスバーナーで溶封する。ある一定温度に保った恒槽に入れて重合を開始し、一定時間後取出して重合を停止させる。

〔2〕 重合物処理

C. C. Price の方法<sup>7)</sup>に従って、生成物をベンゼン中に溶解し、希塩酸を加え、ふりまぜて触媒を溶解後、アルカリで中和、水洗し、一定重量になるまで溶媒等の低沸点物を、常温で真空下 (2~3 mmHg) に追出し、生成未分別重合物の重量を測り、一部を粘度測定用の試料などにする。

〔3〕 粘度測定<sup>13)</sup>

オストワルド粘度計を用い、ベンゼン溶液 (濃度 0.5~1.0g/100cc ベンゼン) の流下時間を測定して相対粘度をもとめ、別にもとめられた定数を用い、一点法により、極限粘度を算出した。

〔4〕 単量体の製造および精製とその純度

単量体プロピレンオキサイドは次のごとくして製造精製した。プロピレンガスと塩素水からプロピレンクロロヒドリンを合成し、石灰乳またはカセイソーダでオキサイドにした後、蒸留し、さらに精留を行った。ガスクロマトグラムから不純物が0.1%以下のものを重合に供した。

〔5〕 溶媒精製

エチルエーテル、エチレンジクロライド、ニトロベンゼン、ベンゼン、ニトロメタン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミドは普通の方法で脱水蒸留して使用した。

〔6〕 触媒について

触媒である塩化鉄は市販のものを、五酸化リン上、真空(2~3 mmHg)の下で乾燥した後、用いた。なお市販のものの分析結果は次の通りである。

定量分析:

	Fe%	Cl%
FeCl <sub>3</sub>	34.48	60.99

発光分光分析による定性結果:

Fe, Mn, Cr, Mo, Co, Mg, Si, Al, Cu

FeCl<sub>3</sub> 冊 卍 0 0 0 - + - +

冊 は主成分 卍 0.0n%以下

+ 更に少い - trace

3. 実験結果

〔1〕 溶媒の選択

イオン重合の場合は、溶媒の透電恒数(D.K.)と重合速度、重合物分子量の間には関係があり、副反応がなければ透電恒数が大となるにつれて、重合速度、分子量は大きくなる。種々の透電恒数の溶媒を選び、室温で反応させ、生成物の収率と粘度の関係を見たのが、表1である。これから、これらのうちでは、むしろ透電恒数の一番小さいエチルエーテルが最適である

表1 溶媒の選択 (P.O., 溶媒各4 cc, 室温, 187hr)

FeCl <sub>3</sub>	溶 媒	(D.K.)	収率	極限粘度
1.06	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	(4.3)	16%	0.0949
1.04	(ClCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	(10.4)	15	0.0706
1.06	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	(34.8)	7	0.0593
1.05	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	(35.9)	12	0.0252
1.09	HCON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(—)	11	0.0414
0.97	HCONH <sub>2</sub>	(109.5)	10	0.0337

ことがわかる。以下の実験では、溶媒にエチルエー

テルを用いてある。

〔2〕 重合温度、触媒量と生成物極限粘度、収率の関係について

重合温度、触媒量の最適値を求めるため、温度を40°C, 60°C, 80°C, 100°Cと変化させ、触媒量も、それぞれ変化させて重合を行わせ、生成未分別重合物の極限粘度、収率を測定した。結果を表2に示す。溶媒はいずれもエチルエーテルをオキサイドと同容積用い、触媒のモル%はオキサイドのモル量に対する値を示す。

ある重合温度で、ある触媒濃度で重合を行わせると、えられる未分別重合体の極限粘度に最大値を生ずるが、これを $[\eta]_{max}$ で示し、また、そのときの収率を $Y_{max}$ で表わすと、温度と $[\eta]_{max}$ ,  $Y_{max}$ の間にある関係がえられる。図1にこれを示す。これから $[\eta]_{max}$ は、エーテル溶媒の場合(単量体と同容積)80°Cのところにだいたいあると考えられ、そのときの触媒濃度は約1モル%である。収率は100°Cの方が

表2 (温度、触媒量)と(収率、粘度)の関係 (オキサイド, エーテル各5 cc 反応時間18hr.)  
〔その1〕 重合温度 100°±5°C

FeCl <sub>3</sub> (g)	モル(%)	重合物収量(g)	収率(%)	極限粘度
0.044	0.37	0.40	9.6	0.184
0.065	0.55	0.71	17.1	0.191
0.077	0.65	1.19	28.7	0.264
0.147	1.24	3.80	91.6	0.264
0.273	2.29	3.62	87.2	0.060
0.426	3.58	3.04	73.3	0.030

表2 〔その2〕 重合温度 80°±5°C

FeCl <sub>3</sub> (g)	モル(%)	重合物収量(g)	収率(%)	極限粘度
0.041	0.35	0.28	6.7	0.186
0.077	0.64	0.98	23.3	0.347
0.129	1.09	2.70	64.3	0.352
0.142	1.19	2.84	67.6	0.417
0.228	1.92	1.89	45.0	0.179
0.526	4.43	2.64	62.9	0.051
0.708	5.96	2.49	59.3	0.023
0.981	8.26	2.31	55.0	0.026

表2 〔その3〕 重合温度 60°±5°C

FeCl <sub>3</sub> (g)	モル(%)	重合物収量(g)	収率(%)	極限粘度
0.057	0.48	0.48	12	0.160
0.108	0.91	1.41	34	0.277
0.150	1.26	1.44	35	0.241
0.212	1.78	1.53	37	0.129
0.413	3.47	1.44	35	0.048

表2 〔その4〕 重合温度 40°±3°C

FeCl <sub>3</sub> (g)	モル(%)	重合物収量(g)	収率(%)	極限粘度
0.039	0.33	0.18	4	0.041
0.111	0.93	0.53	13	0.026
0.148	1.24	0.67	16	0.024
0.205	1.72	1.19	29	0.110
0.398	3.34	1.61	39	0.046

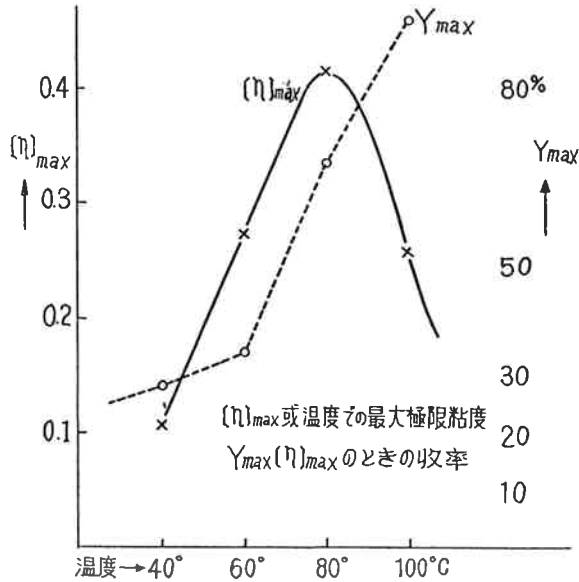


図1 重合温度と粘度収率の関係

大である。

〔3〕 触媒濃度と粘度との関係

Priceによれば<sup>7)</sup>、塩化鉄触媒によるプロピレンオキサイドの重合は、逐次附加反応であるという。そこで触媒濃度 [C] と分子量  $M_n$  に次の関係があると考えてみた。

$$M_n \propto 1/[C]^n \quad n \geq 0$$

また分子量  $M_n$  と極限粘度  $[\eta]$  との間には、一般

に次の式が成立する<sup>13)</sup>。

$$[\eta] = KM_n^\alpha \quad (K, \alpha \text{ は定数})$$

これについてしらべた結果が表3である。触媒濃度が小さいほど、重合速度は小となり一定収率をうるには時間がかかるが、粘度は大となっている。ただし簡単な逆比例にはない。これは無溶媒についての結果であるが、溶媒があればまたちがった結果がでるかもしれない。

表3 触媒量と粘度の関係 (無溶媒)

FeCl <sub>3</sub> (g)	反応時間 (rh.)	反応温度 (°C)	重合物収率 (%)	極限粘度
0.067	569	80°	37.4	1.11
0.43	42.5	80	89	0.959
1.43	42.5	80	90	0.100
2.51	42.5	80	85	0.0478
3.70	42.5	80	85	0.0398

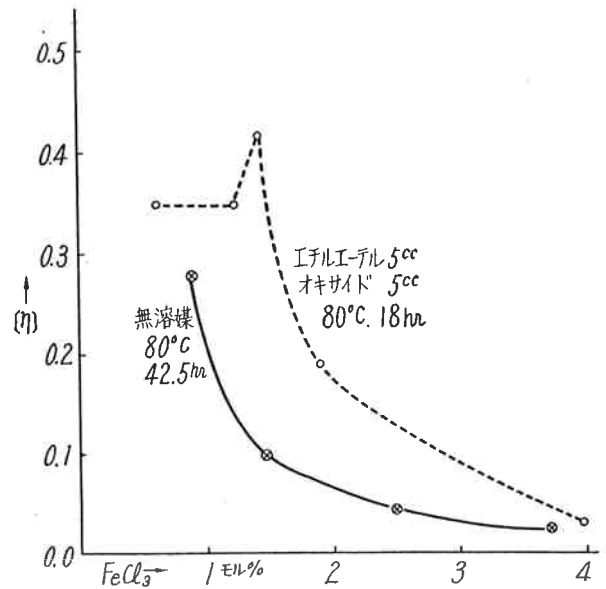


図2 溶媒の有無と粘度の関係

〔4〕 溶媒の有無と粘度との関係

重合を行うとき、溶媒があると、全体として単量体の濃度は、溶媒のないときとちがう。また溶媒への連鎖移動も考えられる。このようなことから、溶媒があるとないとでは、生成重合物の粘度はちがってくるはずである。これを示したのが図2である。エチルエーテルを溶媒にした場合は、無溶媒の場合よりも、生成重合物の粘度は大きくなっている。ただし溶媒があると、それだけ単量体の濃度は小さくなるから、触媒濃度は同じでも、重合速度は小となってくるはずであ

る。

〔5〕 重合物の性質

重合反応が終わってから、溶媒、触媒などを除去すれば、未分別重合物がえられる。これをアセトンからさらに再沈殿させれば、分別が行われて分子量の大きい部分と小さい部分とに分離できる。えられた重合物の性質の一部を示すと

粘度 1.0~1.4センチストークス  
(0.058g/10cc ベンゼン)

融点 63°C~70°C

比重 1.02~1.04

である。

4. 考察

触媒量と粘度、収率の関係を、表2によりグラフにかくと図3がえられる。これを見ると、極限粘度に最大値がある。それは触媒濃度の増加とともに、重合速度は大となり、一定間内の収率も増して図の如く飽和値に達する<sup>14)</sup>。ところがまえにのべたように、分子量は触媒濃度の増加とともに減少する。未分別重合物の分子量を  $M_n$  とし触媒濃度を  $[C]$  とし

$$M_n \propto 1/[C], [\eta] = KM_n^\alpha$$

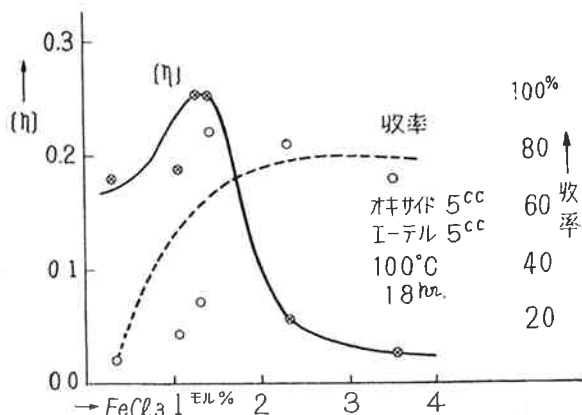


図3 触媒量と粘度、収率の関係

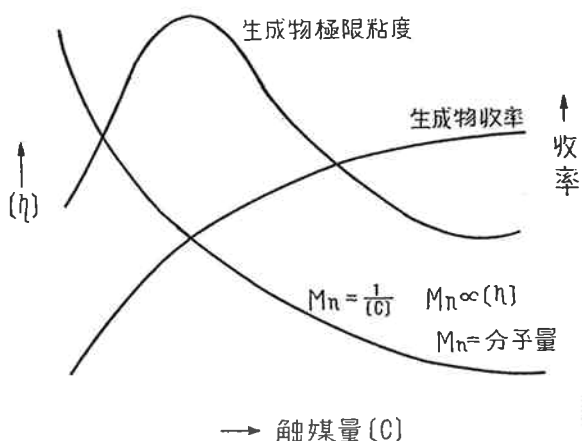


図4 図3についての考え方

を仮定すると、結局粘度には極大値を生ずる。図4にこれを示す。

溶媒があるときとないときでは、生成未分別重合物の粘度はちがっている。これは次のように考えられる。

ラジカル反応の場合、重合度  $\bar{P}_n$  は、単量体、溶媒などへの重合連鎖移動速度  $v_{\bar{u}}$ 、重合停止速度  $v_a$ 、生長速度  $v_w$  で次のように表わされる。

$$1/\bar{P}_n = (v_{\bar{u}} + v_a)/v_w^{15)}$$

これから単量体への連鎖移動がかなりおこれば、重合度は減少すると考えられる。無溶媒のときは、単量体の濃度は溶媒があるときより大で、従って連鎖移動速度が大となりうると考えられる。これはラジカル反応の場合だが、イオン反応でも同じように考えられてよからう<sup>16)</sup>。

5. むすび

塩化鉄触媒によるプロピレンオキサイドの重合について種々の重合条件、すなわち温度、溶媒触媒濃度、重合時間による生成未分別重合物の粘度、収率の依存性がしらべられた。18時間反応では、最高の極限粘度を与える温度はだいたい 80°C で、そのときの触媒濃度は、単量体に対し約 1 モル%である。なお、未分別重合物の極限粘度は1.11が最大であった。

6. 文献

- (1) たとえば、開環重合 (綜説), 小田良平: 有機合成化学, 16, No.12, 744 (1958)
- (2) 石井義郎, 関口自然: 高分子討論会 (1957年10月16日~19日); 工業化学雑誌 62, No. 1, 86 (1959)
- (3) G. Natta, et al: Chem. Abst., 50, 16270 (1956)
- (4) 神原周, 簗野昌弘: 高分子討論会 (1957年10月16日~19日); J. Poly. Sci., 27, 584 (1958)
- (5) 日本特許: 昭33~2, 146; 昭33~2, 647
- (6) M. E. Pruite (Dow Chem. Co.): U.S.P., 2, 706, 181; U.S.P., 2, 706, 182; U.S.P., 2, 706, 189 (1955)
- (7) C. C. Price, et al: J. Am. Chem. Soc., 78, 4787~92 (1956); ibid, 3432~6; ibid, 690; Chem. Rep. 2, No. 9, 23 (1957); Chem. Age, Jul., 27, 142 (1957)
- (8) W. Münster: G. P., 821, 349 (1951)
- (9) D. D. Smith, R. M. Murco, D. R. Pierib: Ind. Eng. Chem., 49, No. 8, 1241 (1957)
- (10) Chem. Age., 2, 191 (1958)

プロピレン・オキサイドの重合 (第1報)

- (11) Levene : J. Biol. Chem., 75, 325 (1957) 577 (1958)  
(12) 大河原 : 工業化学雑誌, 55, 335 (1952) (15) 井本稔 : 高分子生成の化学 (朝倉書店)  
(13) 実験化学講座, 8, 高分子化学(上) P 123 (16) 岡村誠三 ; 東村敏延, 桜田洋 : 工業化学雑誌,  
(14) D. D. Smith 他 : 海外高分子研究, 2, No. 6, 61, No. 12, 110 (1958)