

トリエチルアルミニウムによるエピクロロヒドリン と無水マレイン酸の交互共重合

秋元 明
小坂 勇次郎

Alternating Copolymerization of Epichlorohydrin with Maleic Anhydride Catalyzed by AlEt₃

Akira Akimoto
Yujiro Kosaka

Copolymerization of epichlorohydrin with maleic anhydride was investigated under several conditions. Triethyl aluminium was found to catalyze the alternating copolymerization of epichlorohydrin with maleic anhydride, resulting in the formation of polyester, the structure of which was confirmed with the aid of IR, NMR and elemental analysis. The methanol-insoluble aliphatic polyester was of much higher molecular weight than that prepared by usual polycondensation and it showed a high melting point. A possible mechanism was discussed.

1 はじめに

有機金属化合物による開環重合の研究は広くなされている。たとえば、環状エーテル¹⁾、 β -プロピオラクトンおよびその誘導体²⁾、N-カルボキシ- α -アミノ酸無水物³⁾、およびラクチド⁴⁾等についてその数が多い。

また最近、イソシアナート⁵⁾、一酸化炭素⁶⁾、二酸化炭素⁷⁾、液体亜硫酸⁸⁾などのヘテロ原子を含む多重結合化合物と環状エーテルとの交互共重合を行なう研究も報告されている。

環状エーテルと環状酸無水物との交互共重合からポリエステルを合成する研究もこれらの一連の研究の傾向の中にあるものである。これらの研究では触媒としては第3級アミン、塩化リチウムおよび酢酸ナトリウムなどを用い、高温にて重合している^{9), 10), 11)}。さらにジエチル亜鉛などの有機金属化合物が環状エーテルと環状酸無水物との共重合に、低温であっても有効であり、交互共重合体を生成することは注目すべきことである⁴⁾。しかしながら、触媒としての有機アルミニウムの効果についてはあまり詳細に検討されていない。

著者らは、トリエチルアルミニウムがエピクロロヒド

リンと無水マレイン酸との共重合に30°Cから80°Cという低温で有効であることをみつけた。えられる共重合体は2つの型の重合体の混合物であり、その一方はポリエピクロロヒドリン、他方は交互共重合体である。

この報告は触媒にトリエチルアルミニウムを用いてエピクロロヒドリンと無水マレイン酸とを共重合させ、その際の共重合条件と生成する共重合体の構造との関係を検討したものである。

2 実験

[1] 試薬 モノマー

エピクロロヒドリン（市販特級品）を常法により精製し、重合直前に水素化カルシウム上で蒸留したものを用いた。無水マレイン酸（市販特級品）はクロロホルムにて2度再結晶し、真空デシケーター中にて乾燥したものを用いた。

溶媒

ベンゼン（市販特級品）は常法にて精製し、ナトリウム線を入れて貯蔵しておいたものを用いた。
触媒

トリエチルアルミニウム(市販品)は、それ以上精製せず、1 mole/l の n—ヘキサン溶液として貯蔵したものを用いた。

[2] 重合と重合体の精製

硬質ガラス製封管に窒素を満たし、-78°C に冷却する。その封管に、無水マレイン酸、溶媒、エピクロルヒドリンおよび触媒をこの順に仕込む。封管は熔封し、所定温度に保った浴槽中でしんとうする。所定時間後、内容物を大量のメタノール(少量の水を含む)にそそいで重合を停止させる。室温で一昼夜静置すれば、内容物は2層にわかれれる。一つはメタノール可溶部、一つはメタノール不溶部である。

メタノール不溶部は塩化メチレンにとかして残存する触媒を除去しメタノールにて再沈させ、ガラスフィルターで分離し乾燥する。メタノール可溶部は溶媒を減圧下

で除去してそのまま乾燥した。

[3] 生成重合物の分析

ポリマーの IR スペクトルは KBr 簡剤法によりおこなった。また、NMR スペクトルは Varian A-100Mcps スペクトロメーターを用い、5% (W/V) 重クロロホルム溶液にて 60°C で測定した。

共重合体の塩素含有量は SCHÖNIGER 法により硝酸銀で滴定して測定した。

固有粘度はジメチルホルムアミド中、30°C で、OST-WALD 粘度計より求めた。

3 結果と考察

[1] エピクロルヒドリン(ECH)と無水マレイン酸(MAH)との共重合

トリエチルアルミニウムを触媒とし、ベンゼン中で、

Table 1 Copolymerization of ECH with MAH^a

No.	Monomer (mole %)		MeOH-insoluble part		
	ECH	MAH	Yield (%)	[η] ^b	elemental analysis Cl % value ^c
1	21	79	17	0.06	17.24
2	50	50	88	0.08	18.74
3	65	35	69	0.09	18.48
4	78	22	54	0.08	17.55
5	88	12	20	0.08	20.02

a) Total monomer 0.05 mole; AlEt₃ 1.0 mole% on total monomer; benzene 5 ml; polymer at 80°C, for 1.0 hr.

b) in DMF at 30°C

c) Theoretical Cl% of alternating copolymer; 18.60

Table 2 Elemental analyses of MeOH-insoluble part

No.	Monomer (mole %)		C		H		Cl	
	ECH	MAH	(%)	ratio ^a	(%)	ratio ^a	(%)	ratio ^a
1	21	79	43.71	0.991	3.96	1.070	17.24	0.927
2	50	50	43.54	0.987	3.97	1.060	18.74	1.008
3	65	35	43.48	0.986	3.68	0.995	18.48	0.994
4	78	22	43.65	0.990	3.81	1.030	17.55	0.944
5	88	12	43.53	0.987	3.73	1.008	20.02	1.076
theoretical value	50	50	44.11	1.000	3.70	1.000	18.60	1.000
	100	0	38.94	0.883	5.44	1.470	38.31	2.092
	0	100	48.99	1.111	2.06	0.557	0	0.000

a) Ratio of analytical value to the theoretical one calculated as ECH:MAH=1:1

Table 3 Effects of polymerization temperature^{a)}

No.	Monomer (mole%)		Temp. (°C)	MeOH-insoluble part		
	ECH	MAH		Yield (%)	[η] ^{b)}	elemental analy- sis Cl% value ^{c)}
6	50	50	80	94	0.08	18.24
7	50	50	60	40	0.08	18.30
8	50	50	30	26	0.08	18.12

a) Total monomer 0.075 mole; AlEt₃ 1.0 mole% on total monomer; benzene 8 mL; polymer for 1 hr.

b) in DMF at 30°C

c) Theoretical Cl% of alternating copolymer; 18.60

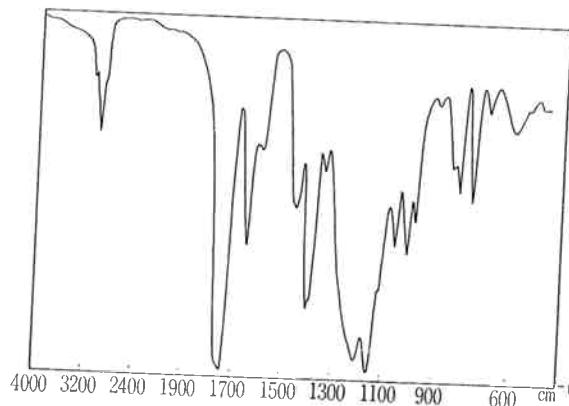
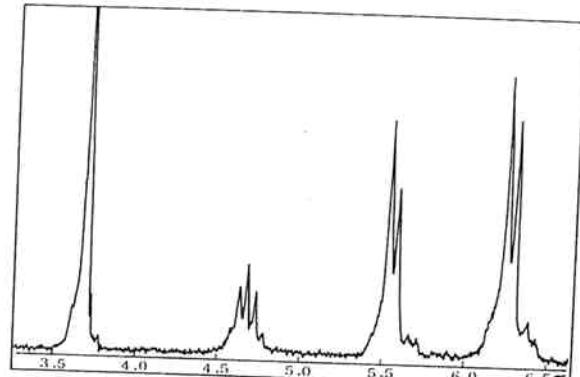


Fig. 1 IR spectrum of ECH/MAH copolymer MeOH-insoluble part of No. 2

Fig. 2 NMR spectrum of ECH/MAH copolymer MeOH-insoluble part of No. 2
Solvent: CDCl₃ Temperature: 60°C
Standard: Hexamethyldisiloxane

80°C, 1時間共重合した結果を表1に示した。仕込みモノマー組成を変化した場合、共重合速度は、最大値をもち、その時のモノマー組成はモル比で1:1であった。しかしながら生成共重合体の[η]はモノマー組成に関係なくほぼ一定であった。

さらにモノマー仕込み組成においてECHが21モル%から78モル%を含む条件で共重合した場合の共重合体のメタノール不溶部は塩素含有量から、ECHとMAHを当モル含む共重合体であることがわかった。

一方、メタノール可溶部はそのIRスペクトルより1100cm⁻¹に大きな吸収帯、そして1790cm⁻¹, 1830cm⁻¹に鋭い吸収帯をもちMAHモノマーとPECHからなることがわかった。

メタノール不溶部の元素分析値をさらに追加したものが表2である。表2の結果はメタノール不溶部がいずれも両モノマー単位を含む共重合体であることを示してい

Table 4 Assignment of NMR spectrum in Fig. 2

No.	τ-Value	Area Ratio	Assignment
I	6.2	2	[CH ₂ —CH(CH ₂ Cl)—O—CO—CH=CH—CO—O]
II	5.5	2	[CH ₂ —CH(CH ₂ Cl)—O—CO—CH=CH—CO—O]
III	4.7	1	[CH ₂ —CH(CH ₂ Cl)—O—CO—CH=CH—CO—O]
IV	3.7	2	[CH ₂ —CH(CH ₂ Cl)—O—CO—CH=CH—CO—O]

る。

表3はE CHとMAHとの共重合における温度の効果を示したものである。いずれの温度でも両モノマー単位が1:1であるものが生成しているが重合温度を80°Cより低くすると收率はいちじるしく低下することがみとめられる。一方、生成ポリマーの $[\eta]$ は重合温度にはほとんど影響していない。

[2] 生成共重合体の構造

Fig. 1は、トリエチルアルミニウムを触媒とし、80°Cにて共重合してえられた。E CH/MAH共重合体(No.2)のメタノール不溶部のIRスペクトルである。Fig. 1は2つのそれぞれの単独重合体のそれとは異っている。Fig. 1のIRスペクトルは1745cm⁻¹付近と1200cm⁻¹付近に強い吸収帯がみとめられる。この強い吸収帯は、E CHとMAHとの反応によって生成したエステル基に因るものである。また1600cm⁻¹と3000cm⁻¹の吸収帯は不飽和の2重結合による ν_{C-C} および ν_{C-H} である。

さらに、E CH/MAH共重合体(No.2)のメタノール不溶部のNMRスペクトルをFig. 2に示した。Fig. 2のNMRスペクトルはTable 4のように帰属された。Fig. 2ではE CHの連続単位により予想される $\tau=6.5$ 付近の吸収帯は観察されなかった。

これらの結果は、すべて生成共重合体がE CHとMAHとの交互共重合体であることを支持するものである。

[3] 生成共重合体の性質

メタノール不溶部は赤色もしくは茶色の固体である。この固体はクロロホルム、塩化メチレン、ベンゼン、ジメチルホルムアミドおよびアセトンに易容である。共重合体のDTAの結果(No.2)では78°C~83°Cに融点を有し、通常の縮合反応による生成不飽和ポリエステルに比べ、はるかに分子量は大きい。

[4] 触媒の活性について

以上の実験事実を通じ、E CHとMAHとの共重合は交互共重合で進行することがはっきりした。その場合触媒としてはトリエチルアルミニウムが有効である。

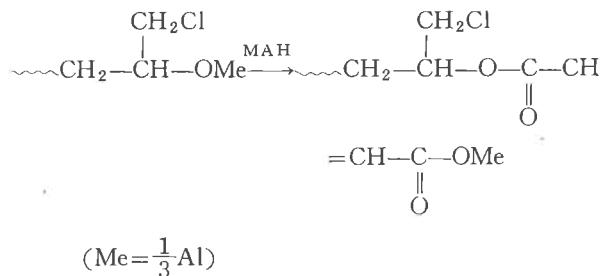
触媒としてジェチル亜鉛は環状エーテル(とりわけプロピレンオキシド)と環状酸無水物との交互共重合にきわめて有効であることが知られているが、この触媒はエピクロルヒドリンと環状酸無水物との共重合には有効でない。

ジェチル亜鉛とは対照的に、トリエチルアルミニウム触媒は、プロピレンオキシドとMAHの共重合能力はないがE CHとMAHとの共重合には極めて有効である。

触媒としてのジェチル亜鉛とトリエチルアルミニウム

との活性の差は明らかであるが、その理由については明らかでない。

交互共重合の機構についても明らかでない。しかし、ポリマーの活性末端への2つのモノマーが交互に規則正しく配位することによって交互ポリマーが生成することには間違いないだろう。以下にその模式図を描いた。



交互生長の点についてはさらに詳しく検討している。

4 要旨

エピクロルヒドリンと無水マレイン酸の共重合を種々の条件下で検討した。トリエチルアルミニウムはエピクロルヒドリンと無水マレイン酸との共重合に大きな活性をもち、生成するコポリマーは交互共重合体となってポリエステルを生成する。

ポリエステル生成は、IR、NMR、および元素分析により確認した。メタノール不溶性のこの脂肪族ポリエステルは縮合法より生成するものに比べ、はるかに分子量が高く融点も高い。

交互共重合体の生成機構について考察した。

本研究を遂行するにあたって、元素分析ならびにN.M.R.スペクトルの測定に御協力下さった第一研究部の皆様に感謝します。

文 献

- R. A. Miller and C. C. Price; *J. Poly. Sci.*, **34**, 161 (1959).
J. Furukawa, T. Tsuruta, R. Sakata and T. Saegusa; *Makromol. Chem.*, **32**, 90 (1959).
- S. Inoue, Y. Tomoi, T. Tsuruta and J. Furukawa; *Makromol. Chem.*, **48**, 229 (1961).
- T. Tsuruta, S. Inoue and K. Matsuura; *Makromol. Chem.*, **63**, 219 (1963).
- T. Tsuruta, K. Matsuura and S. Inoue; *Makromol. Chem.*, **75**, 211 (1964).
- J. Furukawa, S. Yamashita and K. Harada; *Makromol. Chem.*, **85**, 80 (1965).

- 6) J. Furukawa, Y. Inoue, T. Saegusa and H. Fujii; *Makromol. Chem.*, **89**, 263 (1965).
- 7) S. Inoue, H. Koinuma and T. Tsuruta; *Makromol. Chem.*, **130**, 210 (1969).
- 8) J. Schaefer, R. J. Kern and R. J. Katnik; *Makromolecules*, **1**, 107 (1968).
- 9) R. F. Fischer; *J. Poly. Sci.*, **44**, 155 (1960).
- 10) E. Schwenk, K. Gulbins, M. Roth et. al.; *Makromol. Chem.*, **51**, 53 (1962).
- 11) A. Hilt, K. H. Reichert and K. Hammann; *Makromol. Chem.*, **101**, 246 (1967).