

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 $AlEt_3$

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-カルボキシー- α -アミノ酸無水物³⁾、およびラクチド⁴⁾等についてその数は多い。

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乾燥したものをを用いた。

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、エピクロロ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する。所定時間後、内容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錠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、OSTWALD粘度計より求めた。

3 結果と考察

[1] エピクロロヒドリン (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 (%)	$[\eta]^b)$	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; AlEt_3 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 (%)	$[\eta]$ ^{b)}	elemental analysis 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

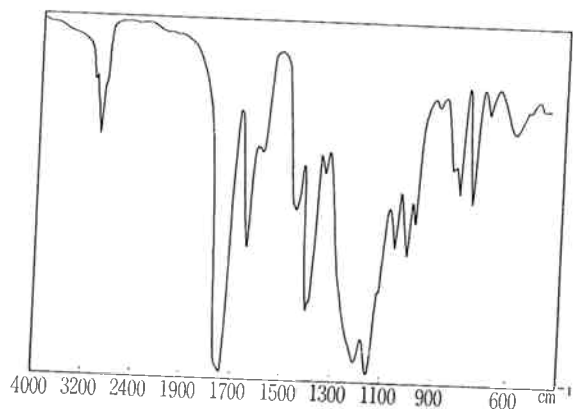


Fig. 1 IR spectrum of ECH/MAH copolymer MeOH-insoluble part of No. 2

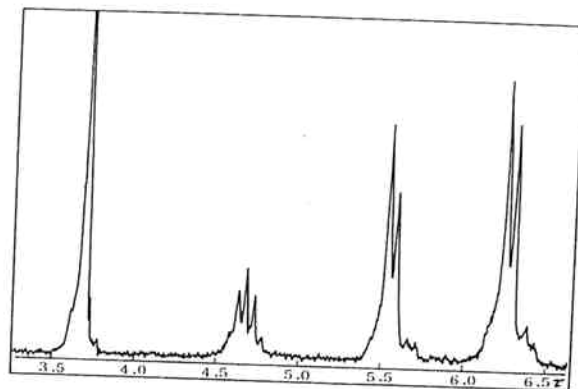


Fig. 2 NMR spectrum of ECH/MAH copolymer MeOH-insoluble part of No. 2
 Solvent: CDCl₃ Temperature: 60°C
 Standard: Hexamethyldisiloxane

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 $[\eta]$ 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	$[\text{CH}_2-\text{CH}(\underline{\text{CH}_2\text{Cl}})-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}]$
II	5.5	2	$[\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}]$
III	4.7	1	$[\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}(\text{CH}_2\text{Cl})-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}]$
IV	3.7	2	$[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})-\text{O}-\text{CO}-\underline{\text{CH}}=\underline{\text{CH}}-\text{CO}-\text{O}]$

- 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).