

グリシジルホモポリマー

伊藤 昌明

阿部 和夫

(昭和39年10月13日受理)

Glycidyl Homo Polymer

by Masaaki ITO and Kazuo ABE

Abstract

The polymerization of epichlorhydrin with sodium hydroxide was studied at 80°C in bulk. When used 100 mole-% sodium hydroxide (based on monomer), the maximum degree of conversion (27%) was observed and the polymer yield increased according to the reaction time up to 200 min. The highest yield was 61.5% on these conditions.

The most part of the chlorine was removed during polymerization; the polymer had lower chlorine content than Zilkha's polymer; its residual chlorine in polymer could not be completely removed by alkaline hydrolysis.

All the polymers appeared to be crosslinked. The presence of C=O and C=C was detected by infrared spectra and other analyses.

On the basis of these observations, the structure of the polymer and reaction mechanism was assumed. The polymer had the capacity of sorption as silica gel.

1. 緒 言

エピクロルヒドリンは三フッ化ホウ素¹⁾, トリエチルアルミニウムあるいは塩化亜鉛—アルミニウムイソプロポキシド触媒²⁾, 塩化第二鉄—プロピレンオキシド³⁾, アルキル化金属化合物⁴⁾などの存在下で重合し, ポリエピクロルヒドリンを生成する。

著者らは水酸基を有する香料化合物とエピクロルヒドリンから, 水酸化ナトリウムを用いて直接アルコキシグリシジルエーテルを得ようとした際に著量の不揮発性物質の生成を認めている⁵⁾。S. G. Cohen & H. C. Haas らは, エチレングリコールからグリシジルエーテルを合成しているが, その際にも濃厚なアルカリで重合させると, ポリエポキシドが不揮発性の物質に変ることを認めているが, その性状については何らふれていない⁶⁾。これらの不揮発性副生物はその性状からみて, アルコールとは無関係に, エピクロルヒドリンと水酸化ナトリウムだけの反応によって生成するポリマーであろうと考えた。

本報告は, エピクロルヒドリンと水酸化ナトリウムの反応によって得られるポリマー (グリシジルホモポリマーと命名し, 以下 GHP と略称) の生成反応機構を検討し, その性状を明

らかにしたものである。この GHP と前述の副生物とは同一物であることを確認した。

なお本報告を講演発表後、A. Zilkha & M. Weinstein らが、最近エピクロルヒドリンを水酸化カリウムの存在下で重合せしめ、細部については異なるが著者らの場合と類似のポリマーを得ていることを知った⁷⁾。その報告の中で、水酸化ナトリウムは非常に弱い触媒で、適量の水を使用する時にのみ少量のポリマーを与えるとしている。しかし、本報告に述べる通り水酸化ナトリウムも触媒として使用し得るのである。

2. 実 験

2.1 エピクロルヒドリンと水酸化ナトリウムの反応

A. Zilkha らは、エピクロルヒドリンの重合反応において、水酸化リチウムはポリマーを与えず、水酸化ナトリウムは当量の水の存在下でのみ少量のポリマーを与えるとして、水酸化カリウムの 150 モル%を用い、115~120°C で 30 分間反応させて、約 50% の収率でポリマーを得ているが、以下の実験に示すように、水酸化ナトリウムを塊状で使用しても十分 GHP を得ることができる。しかも水酸化ナトリウムを使用した場合、GHP の塩素含有量は水酸化カリウム法にくらべて約三分の一である。

A. Zilkha らは GHP が殆んどの溶剤に溶けないので分子量について何ら検討することなく、アニオン重合として説明しているが、著者らはエポキシ価を測定し、反応機構などの考察に有力な根拠を与えた。

2.1.1 GHP の収率と水酸化ナトリウム使用量の関係

反応温度 $80 \pm 2^\circ\text{C}$ 、反応時間 150 分の条件下で、GHP の収率 (グリシドールを繰り返えし構造単位として計算)、エポキシ価、塩素含有量などを求め、Fig. 1 および Table 1 に示すような結果を得た。

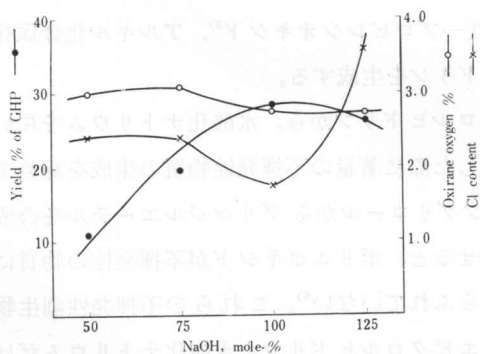


Fig. 1 Effect of NaOH Amount on the Polymerisation of Epichlorhydrin in Bulk
Reaction temp.: $80 \pm 2^\circ\text{C}$, Reaction time: 150 min.

Table 1 Properties of GHP in Fig 1

NaOH, mole-%		50	75	100	125
Specific Gravity, d_{20}^{20}		1,2838	1,2851	1,3238	1,2823
Microanalysis	C%	54.30	53.02	53.28	52.36
	H%	6.45	7.16	6.99	6.65
Cl content* %		2.40	2.40	1.72	3.59

* by neutralisation method

2.1.2 GHP に対する反応時間の影響

上述の実験結果 (Fig. 1) で収率が最大である、エピクロルヒドリンに対し水酸化ナトリウム 100 モル%使用の条件下で、重合反応に対する時間の影響を検討したのが Fig. 2 であり、生成の GHP 性状は Table 2 に示すとおりである。

2.2 GHP の性状

2.2.1 分子量測定と溶解性

GHP は次にあげる常用される溶媒に、冷時・温時を問わず殆んど不溶である。

テストした溶剤：メチルアルコール，エ

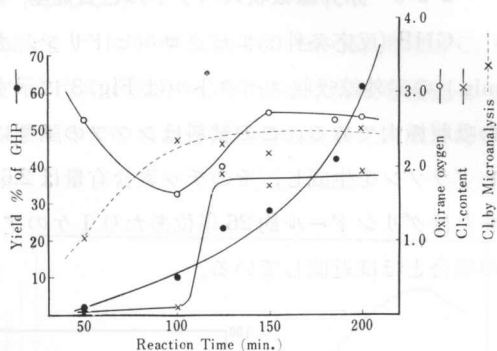


Fig. 2 Effect of Reaction Time on the Polymerisation of Epichlorhydrin in Bulk
Reaction temp.: 80±2°C, NaOH 100 mole-%

Table 2 Properties of GHP in Fig 2

React. Time (min)		50	100	125	150	185	200
Properties							
Specific Gravity d_{20}^{20}		—	—	1,3034	1,3238	1,2979	1,3189
Microanalysis	C%	52.14	54.34	52.57	53.25	53.94	53.18
	H%	6.31	7.13	7.04	6.99	7.38	7.06
	Cl%	1.00	2.34	2.30	2.13	—	2.48
Cl content* %		0.03	0.10	1.89	1.72	2.40	1.89

* by neutralisation method

チルアルコール，アセトン，酢酸，酢酸エチル，ベンゼン，ジオキサン，ジメチルホルムアミド，テトラヒドロフラン，*n*-ヘキサン，グリセリン，水など。

従って滲透圧法による分子量測定が困難である故、塩酸—ジオキサン法によって、オキシラン酸素の測定を行なうよりほかなかった。その測定結果は Fig. 1, Fig. 2 に示すとおりである。

2.2.2 元素分析値

各条件下で得られた GHP の炭素・水素・塩素%は図表に示したとおりである。塩素%は微量元素分析値と A. Zilkha らの採用した水酸化ナトリウム消費量を塩酸による逆滴定で求めるマクロ法とを比較検討した。A. Zilkha らは両方法の結果は一致したとしているが、アルカリ処理後の GHP が、もとの GHP とともに Beilstein 試験・ナトリウム溶解試験⁹⁾ に対し陽性を示したので、Fig. 2, Table 2 に示したように実際にはケン化でとれない塩素のあることが明らかである。

2.2.3 赤外線吸収スペクトルと官能基

GHP (反応条件: エピクロルヒドリン, 水酸化ナトリウム各100モル%, $80 \pm 2^\circ\text{C}$, 150 min.) の赤外線吸収スペクトルは Fig. 3 に示す通りである。ここで特に問題になるのが 5.78μ の吸収極大である。この試料はシッフの試薬に対して陽性を示し, また 2,4 ジニトロフェニルヒドラゾンを生成し, そのチッ素含有量は 2.65% であった。計算すると, エピクロルヒドリンまたはグリシドール約 26 単位あたり 1 ケのアルデヒド基が存在することになる。A. Zilkha らの場合とほぼ近似している。

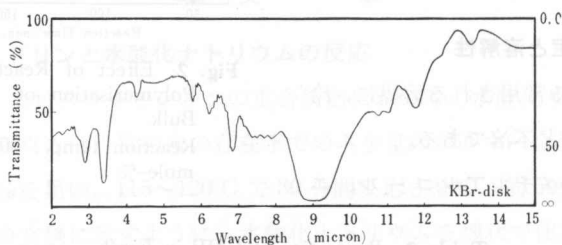


Fig. 3 Infrared spectrum of GHP

なお, 反応条件如何にかかわらず, GHPの赤外線吸収スペクトルはほぼ同様である。

2.2.4 GHP の吸着能

香料アルコールとエピクロルヒドリンから, 水酸化ナトリウムを用いて, 直接アルコキシグリシジルエーテルを製する際の副生 GHP が, かなり精製をくりかえしたあとでも, なお香気を呈することから, GHP に吸着性のあることを考え, その測定を行なってみた。メチレン青に対する吸着能を, 市販のクロマト用シリカゲルと比較すると, Table 3 に示す通りかなりの吸着性が認められた。この性質は Fig. 1, Fig. 2 に示した重合反応とは必ずしも相関関係を示さない。

Table 3 The Adsorption Values of GHP for Methylene Blue, (mg MB/g. GHP)

NaOH, mole-%				
Porimerisation Time, min	50	75	100	125
100			0.034	
125			0.150	
150	0.189	0.418	0.098	0.169
185			0.076	
200			0.138	

Cf. Silica gel: A; 0.192, B; 0.189

2.2.5 GHP を吸着剤としたカラムクロマトグラフィー

GHP (反応条件: エピクロルヒドリン, 水酸化ナトリウム各 100 モル%, $80 \pm 2^\circ\text{C}$, 150 min.) を湿式充填したカラムに, メチレン青・マラカイトグリーンの混合水溶液を通過せしめると, Fig. 4 に示すごとく展開する。すなわちアルミナの場合とは反対の位置に両成分を分離することが可能である。

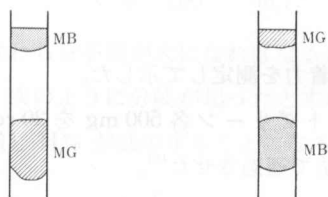


Fig. 4 Column Chromatograph
Al₂O₃-column GHP-column
MB: Methylene blue
MG: Malachite green

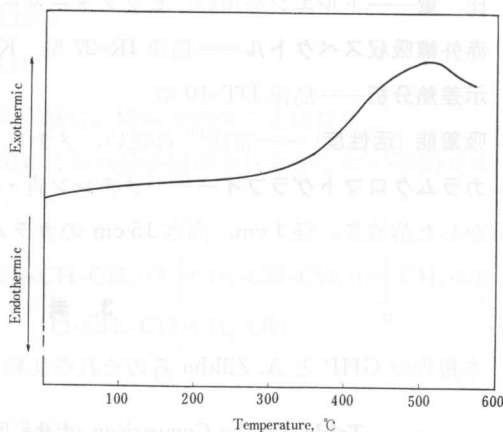


Fig. 5 Thermogram of GHP

2.2.6 GHP の示差熱分析

GHP (反応条件: エピクロルヒドリン, 水酸化ナトリウム各 100 モル%, $80 \pm 2^\circ\text{C}$, 7 hrs, 105°C で乾燥) を試料とし, 示差熱分析を行なって Fig. 5 に示す通りの結果を得た。Exothermic peak は 524°C に存在する。Thermogram からわかる通り, GHP には融点, ガラス転移点の如きは存在しない。

2.3 実験方法

2.3.1 試薬

エピクロルヒドリン——“和光”一級品を乾燥・精留して使用に供した。

水酸化ナトリウム——“和光”一級品 (純度 93% 以上) を使用時 20°C , 湿度 40% の雰囲気中で, 手際よく粉碎して用いた。実験に供する際の含水率は, 別に測定した結果僅か 0.5% であった。

2.3.2 重合反応

100 cc 容三角フラスコに, ソーダライム管・シリカゲル管を付した空気冷却器をつけ, 電磁かくはん下に, エピクロルヒドリン 18.5 g (0.2 モル) と所定量の水酸化ナトリウムを, 一定時間反応せしめた。反応終了後室温にもどし, アセトン, 水, アセトンで洗浄し減圧乾燥を行った。

2.3.3 分析および測定

オキシラン酸素——塩酸—ジオキサン法⁹⁾を応用して測定した。GHP はジオキサンに不

溶である故、試料に塩酸—ジオキサン溶液を加え1時間放置後、N/2水酸化ナトリウム溶液で逆滴定して算出した。この放置時間については、別に検討して確めた。

塩素含有量 (マクロ法)——A. Zilkha らの方法に従った。彼らはこの方法で十分であるとされているが、この方法による値は著者らのポリマーに関する限り元素分析と一致しない。

微量元素分析——島津製微量元素分析装置により、炭素・水素・塩素の分析を行なった。

比重——トルエンを用い、ピクノメーターで測定。

赤外線吸収スペクトル——島津 IR-27 型。KBr 錠剤法。

示差熱分析——島津 DT-10 型。

吸着能 (活性度)——常法¹⁰⁾に従い、メチレン青の吸着力を測定して示した。

カラムクロマトグラフィー——メチレン青・マラカイトグリーン各 500 mg を 20 cc の水に溶かした溶液を、径 1 cm、高さ 15 cm のカラムに湿式法で通過させた¹¹⁾。

3. 考 察

本報告の GHP と A. Zilkha らのそれを比較して示したのが Table 4 である。

Table 4 The Comparison of the Elementary Composition of GHP

		GHP	A. Zilkha ⁷⁾
Catalyst	{ catalyst	NaOH	KOH
	{ mole-%	100	100
Polymerisation	{ temp. (°C)	80±2	115~120
	{ time (min)	150	30
Oxirane oxygen	%	2.72	—
Cl content *	%	1.72	6.6
Microanalysis	{ C%	53.28	50.5
	{ H%	6.99	7.4
	{ Cl%	2.13	6.6
Total O%, calculated		37.60	35.5

水酸化カリウムと水酸化ナトリウムでは本質的に大差ないように考えられるが、A. Zilkha らの指摘によれば、エピクロルヒドリンの塊状重合では、水酸化ナトリウムは非常に弱い触媒であって、当モルの水を添加し反応させて、はじめて幾らかのポリマーが得られるとしているが、著者らは水を加えることなしに水酸化ナトリウムを触媒とし、A. Zilkha らより低い反応温度でも十分ポリマーを得ることができ、その収量は反応時間とともに増すことを明らかにした。しかし、プロピレンオキシドの重合が触媒として水酸化カリウムを用いる時のみ起り、水酸化ナトリウムでは重合率零という報告¹²⁾もあることを付記しておく。

GHPの構造——このものは一般に用いられる各種溶剤に不溶である。従って分子量の測

GHP 中の塩素は、A. Zilkha らのいうようにアルカリで完全に脱離することはできない。Fig. 2 において特に反応初期の GHP のそれが外れ難いのは、重合度の比較的小なる場合オキシラン環の反応性の影響をうけるのかも知れない。

GHP の吸着性——実験の部に記述した通り、このものは吸着性を示す。比重が 1.3 と軽く、製造・精製が簡単である故、吸着剤として興味をもたれる。

終りに、本研究に御援助いただいた高砂香料工業株式会社、実験に協力した新庄章君・伊藤健一君に、あわせて感謝の意を表する。

(日本化学会第 16 年会講演, Mar. 31, 1963)

引用文献

- 1) H. Wittcoff: U.S. Pat. 2, 483, 749 (Oct. 4, 1949).
- 2) 石田: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 727-730 (1960).
- 3) M. E. Pruitt, J. M. Baggett: U.S. Pat. 2, 871, 219 (Jan. 27, 1959).
- 4) E. J. Vandenberg: *J. Polymer Sci.*, **47**, 487 (1960).
- 5) 伊藤, 阿部: 北見工大研報, **1**, 19-25 (1962).
- 6) S. G. Cohen, H. C. Haas: *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1733-6 (1953).
- 7) A. Zilkha, M. Weinstein: *J. Appl. Polymer Sci.*, VI ISSUE No. 24, 643-650 (1962).
- 8) 杉山: 有機化合物の微量確認法, p 134-137 (1957), 培風館 (東京).
- 9) E. C. Dearborn: *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 2715 (1953).
- 10) 鮫島: 物理化学実験法, p. 393 (1960), 裳華房 (東京).
- 11) 佐竹: クロマトグラフィー, (共立全書), p. 192 (1958).
- 12) L. E. St. Pierre, C. C. Price: *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3432 (1956).