(1998年1月12日受付・1998年2月23日受理)

トリオキサンとエチレンオキシドとの共重合の初期反応過程の 解析2-1,3,5,7,10-ペントオキサシクロドデカンの生成

京都工芸繊維大学 繊維学部 正本順三・山崎有亮・坂井 亙・伊藤 孝・堤 直人

京都工芸繊維大学 工芸学部 大西宣昭

旭化成工業㈱テナック開発・技術部 永原 肇

Analysis of the Reaction in the Early Stage of the Copolymerization of Trioxane and Ethylene Oxide. 2-Formation of 1,3,5,7,10-Pentaoxacyclododecane

Junzo Masamoto^{*1}, *Naoaki Yamasaki*^{*1}, *Wataru Sakai*^{*1}, *Takashi Itoh*^{*1},
Naoto Tsutsumi^{*1}, *Nobuaki Ohnishi*^{*2}, and *Hajime Nagahara*^{*3},

^{*1}Department of Polymer Science and Engineering, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606-0000 Japan

^{*2}Department of Chemistry and Material Technology, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606-0000 Japan

^{*3}Tenac Development and Technology Department, Asahi Chemical Industry Co., Ltd. Kojimashionasu, Kurashiki, 711-0000 Japan

Abstract : In a previous report, we noted a new direct reaction between 1 mole of trioxane and 1 mole of ethylene oxide and the formation of a novel cyclic formal of 1,3,5,7-tetraoxacyclononane. We have now determined a new reaction and novel cyclic compound from the reaction of trioxane and ethylene oxide. The novel cyclic compound was separated and collected using a micro-distillation apparatus and gas chromatographic method. Its chemical structure was confirmed using ¹H-NMR, ¹³C-NMR, mass spectrum and elemental analysis. The new isolated novel cyclic compound was 1,3,5,7,10-pentaoxacyclododecane, which might be formed by the direct reaction of 1 mole of trioxane and 2 moles of ethylene oxide. In the commercial base acetal copolymer, which was produced by the copolymerization of trioxane and ethylene oxide, it is known that there is a consecutive two units sequence of ethylene oxide, and this consecutive 2 ethylene oxide unit sequence might be postulated to come from the ring opening-polymerization of the novel cyclic formal of 1,3,5,7,10-pentaoxacyclododecane.

(Received 12 January, 1998 ; Accepted 23 February, 1998)

1. 緒 言

オキシメチレンを繰り返す単位とするポリオキシメチレンはポリアセタール樹脂と一般的に呼ばれ、金属に置き代わるエンジニアリングプラスチック(略してエンプラ)として広く用いられている。ポリアセタール樹脂は一般

的にはホルムアルデヒドの単独重合(アセタールホモポリマー)、またはトリオキサンとエチレンオキシドとの共重合(アセタールコポリマー)の両者が生産されている。

ポリアセタール樹脂の製法についてのホルムアルデヒドの重合に関する研究の報告例は概して多くない¹⁻⁶⁾。一方、トリオキサンの共重合に関する研究例は数多く報告

されているが、大部分はトリオキサンとジオキサランとの共重合に関する学術的な研究である。しかしながら、現実の化学工業で生産されているトリオキサンとエチレンオキシドとの共重の研究は工業的な見地からも学術的な見地からも重要であるにもかかわらず、これまでの所研究報告は概して少ない⁷⁻¹²⁾。

我々はトリオキサンとエチレンオキシドの共重合の初期反応過程について研究を行っている際に従来の報告では起こり得ないとされていた¹²⁾トリオキサンとエチレンオキシドとの直接反応という新しい反応が生じることを見出した¹³⁾。また、その反応により、従来見出されていなかった不安定な中間体が生じ、その中間体が新規な環状化合物であることを見出した。前報では、その反応の主生成物が1モルのトリオキサンと1モルのエチレンオキシドとより構成される1,3,5,7-テトラオキサシクロノナンであることを明らかにした¹³⁾。また、前報では、1,3,5,7-テトラオキサシクロノナンよりトリオキセパンが生成し、ついでジオキサランが生成することを明らかにした。これらの化合物はトリオキサンと共重合することにより、共重合体にオキシエチレンユニットを与える。さらに我々はトリオキサンとエチレンオキシドとの反応について検討を進めたところ、2個の連続したエチレンオキシドユニットとトリオキサンとから成り立つ新たな新規環状化合物の生成を見出した。この新規環状化合物はトリオキサンと開環共重合することにより、2個の連続したオキシエチレンユニットを与えられると思われる。すなわち、トリオキサンとエチレンオキシドとの共重合で生成する2個の連続したオキシエチレンユニットはここで見出された新規環状化合物より由来すると思われる。ここでは、その新規環状化合物の構造を同定したので報告する。

2. 実験

2.1 試料

トリオキサンは旭化成工業株式会社より提供された精製トリオキサンを使用した。

エチレンオキシドは市販のエチレンオキシド(5 kgボンベ入り)をそのまま精製することなく使用した。

共重合の開始剤として $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{Bu})_2$ を用いた。 $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{Bu})_2$ は減圧下で蒸留を行い、ガラスアンプルに封入し冷蔵庫に保管して使用前に開封して用いた。

2.2 反応

反応は工業的に実施されているバルク重合とし、エチレンオキシドの量も工業的に実施されている条件とほぼ等しくした⁹⁾。100mLのガラス製三つ口フラスコにトリオキサン(30 g)を窒素雰囲気下で溶融(70°C)させ、マグネチックスタラーで攪拌させながら所定量のエチレンオキ

シド(トリオキサンに対して4.5mol%)を溶解させたのち、シクロヘキサンで希釈した $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{Bu})_2$ (トリオキサンに対して $7 \times 10^{-5} \text{ mol/mol}$)を反応器にマイクロシリンジにて注入し、70°C 常圧で反応させた。触媒注入後、反応器から注射器で反応混合物を約30秒間隔で抜き出し、微量のKOHを溶解させたn-PrOH中で反応を停止させた。

2.3 反応物より新規環状化合物の分離

反応混合物は大科工業(株)製taikaマイクロ蒸留器(理論段:15段)を用いて常圧蒸留で分離した。蒸留物として1,3,5,7-テトラオキサシクロノナンを取り出した後、蒸留残渣をマイクロ蒸留装置に移し、蒸留釜をオイルバスに浸漬し、オイルバス温度182°C、減圧度4torrの条件下で減圧蒸留を行い、留出物を得た。この留出物についてTCD検出器を備えたガスクロ島津GC-4Aを使用し、ガスクロ分取を行った。分取条件は次の通りである。ガラス製の充填カラム(カラム径4.0mm、カラム長2m、充填剤として液相Silicone OV-17を10%含有した処理Chromosorb W)を使用し、気化室温度250°C、カラム温度150°Cでガスクロ分取を行った。1度目の分取物を再度ガスクロ分取することにより分離度を完全なものとした。

2.4 分析

反応解析はガスクロマトグラフィーを用いて行った。J&W SCIENCE社製メチルシリコンキャピラリーカラムDB-1(溶融シリカにメチルシランを被覆)を使用し、FID検出器を備えた昇温型ガスクロ島津GC-14Aを使用した。

構造物の同定には400MHzNMR(JEOL JNM-AL400 FT NMR System Spectrometer)を使用し、 ^1H -NMRおよび ^{13}C -NMR測定を行った。溶媒として CDCl_3 を使用した。

質量分析は日本電子JMS-700 MStationを使用し、分子量、組成式を求めた。測定方法はEI測定で70eVで行った。

3. 結果および考察

3.1 新規環状化合物の構造決定

新規な反応中間体(新規環状化合物)はガスクロ分取により採取した。

その化学構造は ^1H -NMRおよび ^{13}C -NMR、質量分析、微量元素分析により確認した。

図1は新規化合物の ^1H -NMRを示す。そのチャート図より、この新規環状化合物は1,3,5,7,10-ペントオキサシクロドデカンと推定された。1モルのトリオキサンと2モルのエチレンオキシドの直接反応が生じたことを示している。なお、Ha(ホルマール結合のプロトン、ケミカルシフト:5.00ppm)、Hb(ホルマール結合のプロトン、ケミカルシフト:4.90ppm)、Hc(エーテル結合のプロトン、ケミカルシフトは3.83~3.85ppm、5本線)およびHd(エ

Fig. 1 ^1H -NMR pattern of the new intermediate

ーテル結合のプロトン、ケミカルシフトは3.73~3.75ppm、5本線の比は1(Ha) : 2(Hb) : 2(Hc) : 2(Hd)であり、1,3,5,7,10-ペンタオキサシクロドデカンの化学構造式と一致することが確かめられた。なお、HcおよびHdは図1の拡大図に示すようにスピンスピン結合により3.79ppmを中心として左(3.83~3.85ppm)右(3.73~3.75ppm)にそれぞれ5本ずつの対称なシグナルに分裂している。

図2は新規化合物の ^{13}C -NMRを示す。この図は4つの相異なる炭素原子の存在を示している。Ca(ホルマール結合の炭素、ケミカルシフト：95.1ppm)、Cb(ホルマール結合の炭素、ケミカルシフト：95.9ppm)、Cc(エーテル結合の炭素、ケミカルシフト：95.9ppm)、Cd(エーテル結合の炭素、ケミカルシフト：95.9ppm)。

Fig. 2 ^{13}C -NMR pattern of the new intermediate

結合の炭素、ケミカルシフト：68.7ppm)Cd(エーテル結合の炭素、ケミカルシフト：70.6ppm)の4つの相異なる炭素原子の存在は1,3,5,7,10-ペンタオキサシクロドデカンの化学構造式と一致することが確かめられた。

Fig. 3 EI mass spectrum of the new intermediate

図3は新規環状化合物のEIマスペクトルを示す。分子量177が強く示され、またその組成式は $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_5$ となり、これは1,3,5,7,10-ペンタオキサシクロドデカン(組成式 $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_5$)よりプロトンが一つ脱離したものと一致する。なお、弱いながらも、分子量178のシグナルも示され、これは1,3,5,7,10-ペンタオキサシクロドデカン(組成式 $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_5$ 、分子量178)と完全に一致している。

また、微量元素分析値は炭素含量の実測値が47.25wt%であり、計算値の47.19wt%と良い一致を示した。また、水素含量の実測値も8.06wt%であり、計算値の7.87wt%と良い一致を示した。

以上 ^1H -NMR, ^{13}C -NMRよりの構造推定、微量元素分析値による組成確認とEIマスペクトルによる分子量および組成の確認により、単離された化合物は新規な環状ホルマールである1,3,5,7,10-ペンタオキサシクロドデカンであることが同定された。

3.2 初期反応過程の解析

新規な反応中間体は新規な環状化合物である1,3,5,7,10-ペンタオキサシクロドデカンと同定された。この化合物は1モルのトリオキサンと2モルのエチレンオキシドとの直接反応という新しい反応により生成すると推定された(式1)。

図4に実験データを示す。前報¹³⁾にも報告したように最初にエチレンオキシドの濃度の減少と共に1,3,5,7-テトラオキサシクロノナンが生成することがわかる。また1,3,5,7-テトラオキサシクロノナンの生成と同時に1,3,5,7,10-ペンタオキサシクロドデカンも生成している。

Fig. 4 Concentration profile of reactant of trioxane and ethylene oxide EO: ethylene oxide, TOCN: 1,3,5,7-tetraoxacyclononane, TOXP: 1,3,5-trioxepane, DOXL: dioxolane, POCD: 1,3,5,7,10-pentaoxacyclododecane

1,3,5,7,10-ペンタオキサシクロドデカンの生成および消滅の挙動は1,3,5,7-テトラオキサシクロノナンの挙動とよく似ている。すなわちエチレンオキシドの消費と共に両者は反応初期には増大し、しかる後減少し、エチレンオキシドの消滅と共に1,3,5,7-テトラオキサシクロノナンも消滅し、また、1,3,5,7,10-ペンタオキサシクロドデカンも1,3,5,7-テトラオキサシクロノナンよりも若干早めであるが消滅している。かかる反応挙動からみると、1,3,5,7,10-ペンタオキサシクロドデカンの生成機構は1,3,5,7-テトラオキサシクロノナンにエチレンオキシドが付加する逐次反応よりも、むしろ1モルのトリオキサンと2モルのエチレンオキシドが直接反応して生成する機構のように推定される。

1,3,5,7-テトラオキサシクロノナンの場合には1,3,5-トリオキセパンを経て1,3-ジオキサランへと経時的に他の物質へと変換している。これは9員環化合物である1,3,5,7-テトラオキサシクロノナンは環の歪みエネルギーが7員環化合物である1,3,5-トリオキセパンあるいは5員環化合物である1,3-ジオキサランよりもはるかに大きいため、5員環化合物、7員環化合物に比してエネルギー的に不安定であるためと推測された¹⁴⁾。一方1,3,5,7,10-ペンタオキサシクロドデカンの場合にはかかる経時的な変換よりも、直接開環重合反応が優先しているように見える。おそらく環の歪みエネルギーが12員環化合物である

1,3,5,7,10-ペンタオキサシクロドデカンとそれからホルムアルデヒドが1分子脱離した10員環化合物との歪みエネルギーの差が小さいことによるものと推定される。しかしながら、この点については、正確にはさらに詳細な検討を必要とするように思える。

工業ベースでのトリオキサンとエチレンオキシドの共重合体中のエチレンオキシドのシーケンス分布を調べるために酸性水溶液の条件下で加熱してアセタールコポリマーを加水分解する方法が知られている。この際にエチレングリコールの他にジエチレングリコールなどが見出されている。エチレングリコールは1個のオキシエチレンユニットの両側がオキシメチレンで囲まれている単位から発生したと考えられる。また、ジエチレングリコールは2個の連続したオキシエチレンユニットがオキシメチレンで囲まれている単位から発生したと考えられる。エチレングリコールとジエチレングリコールの量はオキシエチレンユニット換算で略7:3である¹⁵⁾。これは本研究で見出されている1,3,5,7-テトラオキサシクロノナンと1,3,5,7,10-ペンタオキサシクロドデカンとの量比とほぼ近い値にある。

以上本研究の結果を纏めると、トリオキサンとエチレンオキシドとの共重合の初期反応過程では、1モルのトリオキサンと1モルのエチレンオキシドとの反応に基づく1,3,5,7-テトラオキサシクロノナンが主成分として生成する。さらにその他に少量成分として新しい構造の環状化合物が見出された。この化合物の化学構造を¹H-NMR, ¹³C-NMR, 質量分析, 元素分析により、1,3,5,7,10-ペンタオキサシクロドデカンと同定した。この新規な環状ホルマールは、1モルのトリオキサンと2モルのエチレンオキシドとの直接反応に基づき生成していると思われる。工業材料としてのアセタールコポリマーであるトリオキサンとエチレンオキシドとの共重合体中には2個の連続したオキシエチレンユニットが存在しているが、これは新規な環状ホルマールである1,3,5,7,10-ペンタオキサシクロドデカンの開環重合により生成しているものと推測される。

本研究の一部は平成9年度繊維学会年次大会研究発表会(東京, 1997年6月)で発表した。

文 献

1. C. E. Schweitzer, R. N. MacDonald and J. O. Punderson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1**, 158(1959).
2. T. A. Koch and P. E. Lindvig, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1**, 164(1959).

3. W. H. Linton and H. H. Goodman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1**, 179 (1959).
4. Y. Kobayashi, I. Suzuki and S. Ishida, *Hydrocarbon Processing*, **51** (11), 111 (1972).
5. L. M. Blair, *Technical Pap. Reg. Tech. Conf.-Soc. Plast. Eng. Southeast Ohio Sec.*, 164 (1976).
6. K. Matsuzaki, T. Hata, T. Sone and J. Masamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 2560-2566 (1994).
7. K. Weissmehl, E. Fisher and K. Gutweiler, *Kunststoffe*, **54**, 410 (1964).
8. K. Weissmehl, E. Fisher, K. Gutweiler, H. D. Hermann and H. Cherdron, *Angew. Chem., Int. Ed., Engl.*, **6**, 526 (1967).
9. M. B. Price and F. B. McAndrew, *J. Macromol. Sci. A-1* **2**, 231 (1967).
10. C. S. Chen and EdWard, *Adv. Chem. Ser.*, **911**, 359 (1968).
11. C. S. Chen and EdWard, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A4**, 349 (1970).
12. G. L. Collins, R. K. Greene, F. M. Beeradinelle and W. H. Ray, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **19**, 1597 (1981).
13. Junzo Masamoto, Naoaki Yamasaki, Wataru Sakai, Takashi Itoh, Naoto Tsutsumi, Nobuaki Ohnishi, and Hajime Nagahara, *Sen'i Gakkaishi*, **54**, 167 (1998).
14. P. Kubisa, in "Cationic Polymerization: Mechanism, Synthesis, and Applications" ed. by K. Matyjaszewski, Dekker, New York, **1995**, pp. 437-553.
15. Junzo Masamoto, unpublished results