低級オレフィンのオキシド、グリコールおよび ポリグリコールの製造に関する研究 (第 7 報)

ポリプロピレングリコールの製造

得 能 祝*・勝 沼 広 男*・二 階 堂 賢 一*

Preparation of Oxides, Glycols and Polyglycols from Lower Olefines. VII.

Preparation of Polypropyleneglycols

Hajime TOKUNO, Hiroo KATSUNUMA and Ken-ichi NIKAIIDŌ

Abstract

Authors studied liquid phase polymerisation of propylene oxide using alkali catalyst in the presence and absence of propylene glycol as starting material.

The effects of catalyst concentration, reaction temperature, mole ratio of propylene glycol to propylene oxide etc. on the reaction velocity, the average molecular weight and unsaturation of the polymer were investigated.

By selecting these reaction conditions it became more feasible to prepare the polypropyleneglycol having any required average molecular weight and unsaturation as low as the urethane-grade.

1 緒 言

エチレンオキシドの重合については古くから研究報告され、工業的にも広く製造されていたが、プロピレンオキシドポリマーについては近年まで三、四の文献があるに過ぎなかった。しかし 1956 年ワイアンドotte社がポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重合体なるプルロニックスの工業化に成功し、幾多特徴ある界面活性剤として人々の関心を集め、さらにウレタンホームの原料となるに及んで、低重合度のプロピレンオキシドポリマーは工業的に大きな役割を持つようになったのである。

著者らは界面活性剤用およびポリエーテルウレタンホーム原料用に適するポリプロピレングリコールの製造条件を確立することを目的として本研究を行なった。

2 重合反応 (1) (モノマー単独の場合)

2.1 実験方法および経過

200 ml または 500 ml ステンレン製電気加熱電磁かくはん式オートクレーブを使用する。オートクレーブ中にプロピレンオキシドと粉末水酸化カリウムを入れ、加熱すると、図-1 のような温度-圧力経過をたどる。ゲージ圧力はほぼ 0 のものを室温に冷却すると反応器内はいくぶん減圧となる。反応生成物をオートクレーブより取り

図-1 反応経過

出し、無水シュウ酸で触媒を中和し、ガラスフィルターで吸口ろ過し精製物とする。

2.2 実験結果

実験結果を表-1 にまとめた。実験番号 1 は室温、2 ~ 11 は比較的高温度、12 ~ 16 は比較的低温での重合反応例である。

ポリマーの平均分子量は水酸基価より算出、水酸基価の定量には無水酢酸によるアセチル化法を採用した。また不飽和度の定量は酢酸第二水銀を用いる方法を採用した。

2.3 考 察

2.3.1 比較的高温の場合 反応温度が低いほど反

* 旭電化工業株式会社 (東京都荒川区尾久町)
Asahi Denka Kōgyō Co., Ltd.

表-1 モノマー単独重合反応

実験 番号	使用オー トクレ ブ (ml)	プロビレ ンオキシ ド (g)	KOH		最高圧力 (kg/cm ²)	最高圧に おける温 度 (°C)	最高温度 (°C)	全反応所 要時間 (min)	粗製品 収 率 (%)	ポリマー 平均分子 量	ポリマー 不飽和度 (m equiv./g)	ポリマー 粘度 cp(25°C)	ポリマー 屈折率 (25°C)
			(g)	対オキシ ド (%)									
1	(フラスコ)	150	7.5	5.0			30	21,100	4.1	3,350			
2	200	58	1.2	2.0	11.1	132	154	125	94.4	1,858		225	
3	"	"	"	"	17.2	144	169	51	92.7	1,596	0.3345	165	
4	"	"	3.0	5.0	12.1	127	142	135	96.5	1,637	0.3810	200	
5	"	"	0.2	0.3	24.5	167	200	84	95.2	1,518		125	
6	"	"	6.0	10.0	12.8	134	159	47		1,596		165	
7	"	"	0.6	1.0	17.9	171	171	76	93.7	1,639	0.4310		
8	"	"	3.0	5.0	12.1	131	160	55	94.4	1,921			
9	500	150	3.0	2.0	30.0	150	220	82	89.3	1,490			
10	"	"	"	"	12.0	138	196	100	94.7	1,770	0.3128	275	
11	"	"	7.5	5.0	7.3	111	132	88	93.0	2,290		300	
12	"	"	"	"	3.5	80	80	460	67.0	3,400	0.2283	550	
13	"	"	3.0	2.0	3.2	77	77	260	0				
14	"	"	7.5	5.0	7.2	100	100	208	98.3	2,049		320	
15	"	"	3.0	2.0	7.1	95	95	195	3.3	2,320		360	
16	"	"	7.5	5.0	5.4	93	104	350	98.6	2,834		400	
17	"	180	3.6	2.0		118	118	355	92.3	1,593		220	
18	"	75	3.7	5.0		90	90	350	95.0	2,413		435	
19	"	150	7.5	"		82	82	310	97.0	3,380		550	
20	"	"	3.0	2.0		91	91	310	46.6	2,646		380	
21	"	"	4.5	3.0		90	90	380	43.0	2,810		440	
22	"	"	3.0	2.0		104	104	310	6.0	2,060		340	
23	"	97.3	0.49	0.51		100	100	480	2.1	2,305	0.335		1.4510
24	"	99.1	0.51	0.52		"	"	1,100	95.7	2,280	0.263		1.4500
25	"	98.8	0.50	0.51		"	"	720	13.8	2,136	0.397		1.4490
26	"	95.8	0.50	0.52		"	"	900	39.2	2,240	0.332		1.4493

応所要時間は長く、生成ポリマーの平均分子量は大となる。触媒量と生成ポリマーの平均分子量の間には触媒5%のところに極大値があるが、触媒量少ない場合も反応時間を長く保てば平均分子量はかなり増大する。生成ポリマーは赤カッ色ないし淡黄色の液体で刺激臭を有し、その着色度および臭は反応温度の低い方が少ない。

2・3・1 比較的低温の場合 反応温度の低下に従って反応所要時間は長く生成ポリマーの平均分子量は増大し、80°C以下の反応温度では平均分子量3,000以上の

図-2 反応時間の影響

図-3 モノマー単独反応における反応温度と反応時間の関係

ポリマーが得られる。生成ポリマーはほとんど無色で粘度大である。反応完結所要時間は触媒量2%以下では相当長時間であるが、触媒量5%では6hr以内である。触媒量は生成ポリマーの重合率に関係するが、生成ポリマーの分子量には大きな影響がなく、また反応温度

が 80~100°C の範囲では平均分子量に与える影響が小さい。

2・3・3 いずれの場合においても重合時間が長くなるにつれて重合率（収率）は増大するが、重合度（平均分子量）はほとんど一定である。すなわち連鎖重合が行なわれている。そして生成ポリマーは末端二重結合を有している。実験 23~26（触媒 0.5% 反応温度 100°C）におけるポリマーの重合度、不飽和度および収率に及ぼす反応時間の影響を図示したのが 図-2 である。不飽和度も重合度同様反応時間に無関係である。しかし比較的高温においては実験 3, 4, 7, 10 よりわかるように末端不飽和度がいくぶん多くなり、平均分子量が低温の場合より著しく低くなっているのは解重合反応も強く行なわれるためと考えられる。

2・3・4 反応所要時間と反応温度の関係を図示したのが 図-3 であり、反応時間の対数が反応温度の対数と逆比例していることがわかる。

3 重合反応(II)（プロピレングリコールをベースとしての重合）

3・1 実験方法および経過

前節と同様な方法でただプロピレングリコールをベースとしてあらかじめ反応系に入れて重合を行なった。つぎに工業化のため比較的低温（100°C 前後）での実験を行ない、また触媒濃度、種類、反応温度、圧力、プロピレンオキシド対プロピレングリコールモル比および仕込量などの反応諸条件の影響を知るための各実験を行なった。

表-2 プロピレングリコールをベースとしての重合

実験 番号	使用オ ートク レーブ (ml)	プロピ レンオ キシド (g)	プロピレン グリコール		KOH		最 高 圧 力 (kg/cm ²)	最高 温度 (°C)	全反応 所要時 間 (min)	粗ポリ マー収 率 (%)	ポ リ マ ー						
			(g)	対オキ シド (モル %)	(g)	対オキ シド (モル %)					平 均 分子 量	転化率 (%)	粘度 (25°C) (cp)	不飽和 度 m equiv. /g	水分 (%)	pH	屈折率 (25°C)
1	500	150	3.4	2.2	3.0	2.0	24.0	180	71	93.3	737		140				
2	"	147	10.0	5.1	7.5	5.0	7.0	160	71	97.2	592		85				
3	"	149	5.0	2.55	"	5.0	4.8	116	235	99.0	1,015		140				
4	"	"	"	"	1.5	1.0	5.1	92	450	93.0	1,435		225				
5	"	"	2.5	1.27	7.5	5.0	5.0	103	225	98.0	1,894		300				
6	"	150	1.3	0.66	"	"	5.7	94	300	97.0	2,339		400				
7	"	"	3.7	1.83	"	"	5.1	102	250	97.0	1,536		250				
8	"	"	6.0	2.97	"	"	"	133	175	95.0	856		125				
9	"	"	6.6	3.27	1.5	1.0	"	98	520	97.0	1,168		165				
10	"	"	10.0	5.07	0.75	0.5	5.0	94	720	96.0	966		125				
11	"	"	dip.G. 4.4	1.27	7.5	5.0	6.5	138	122	96.0	1,532		250				
12	200	46	0.8	1.33	0.25	0.5	3.7	82	255	26.4	785						1.4490
13	"	"	"	"	"	"	3.8	84	635	58.1	1,868						1.4505
14	"	49	"	1.25	"	"	"	"	530	30.3	1,360						1.4490
15	"	"	"	"	"	"	3.9	80	980	92.7	2,378						1.4491
16	"	95.2	76	20.0	0.5	0.53	5.2	100	515	97.9	413	93.0		0.006	0.03		1.4468
17	500	99	1.6	1.22	"	0.5	4.0	80	2,237	88.0	2,237	47.1		0.034	0.03	5.38	1.4490
18	"	94	"	1.30	0.2	0.32	6.3	100	1,685	98.0	2,519	55.4		0.051	0.07	5.91	1.4492
19	"	98	"	1.24	1.0	1.0	6.4	"	425	99.0	1,643	34.5		0.035	0.06	5.90	1.4490
20	"	100	"	1.22	0.35	0.35	6.5	"	705	96.0	2,313	47.9		0.079	0.10	5.60	1.4490
21	"	"	"	"	(NaOH) 1.7	1.7	6.2	"	700	39.0	1,003	20.5		0.125	0.50	7.10	1.4538
22	"	99	"	"	1.7	1.7	"	"	310	96.0	1,634	33.3		0.067	0.46	5.99	1.4492
23	"	"	3.3	2.52	0.5	0.5	6.1	102	635	98.0	1,878	78.9		0.074	0.06	6.28	1.4492
24	"	95	6.9	5.28	"	"	"	"	670	97.0	947	80.5		0.011	0.10	7.53	1.4480
25	"	99	1.6	1.23	"	"	15.1	110	340	99.0	1,943	40.5		0.284		6.67	1.4490
26	"	95	20.7	15.79	"	"	5.2	103	515	98.0	413	93.0		0.007		7.75	1.4468
27	"	99	1.6	1.22	1.0	1.0	6.5	"	410	"	2,036	42.4		0.102		6.00	1.4498
28	"	100	"	"	0.5	0.5	10.0	120	300	97.0	2,086	43.2		0.117	0.03	5.01	1.4490
29	200	46	0.8	1.32	0.25	"	N ₂ 加圧 15.9	100	450	93.0	2,099	47.6			0.54		
30	"	50	"	1.22	"	"	6.8	102	"	97.0	2,112	43.7		0.070		6.00	1.4500
31	"	49	"	"	(NaOH) 0.25	"	3.5	83	720	26.0	895	73.5					
32	"	50	"	"	(")	"	6.5	101	620	88.0	2,125	43.3					
33	"	"	"	"	(")	"	10.0	129	240	93.0	1,635	33.3					

3.2 実験結果

実験結果を表-2に示す。実験番号1,2,11,25は比較的高温の重合で、他は比較的低温での重合である。実験21,31,32,33は触媒に水酸化ナトリウム使用の例で、実験11はプロピレングリコールの代わりにジプロピレングリコールを使用している。

水分は溶剤として特級メタノールを加え、カールフィシャー試薬を用いる常法で測定、pHは一般の水溶液pH測定法を用いたが、ポリマーは疎水性なので溶剤としてメタノールまたはイソプロパノールと水の10:1水溶液を使用した。またポリマーの転化率は理論平均分子量から計算した。

3.3 考 察

3.3.1 比較的高温の場合 プロピレングリコールが反応系内で出発物質となるが、反応時間が短く、かつ仕込みプロピレンオキシドに対してプロピレングリコールの量が少ないので、むしろ反応はモノマー単独の場合に似て、その際プロピレングリコールは抑制剤としての効果があると考えられる。

3.3.2 比較的低温での重合 前述のように比較的低温での単独重合で得られるポリマーの平均分子量は3,000~4,000となるが、界面活性剤原料としては平均分子量1,000~2,500のポリマーが必要である。プロピレングリコールをベースとしてその使用量によって生成ポリマー分子量を調整することは非常に有効でその関係は図-4のとおりである。

図-4 生成ポリマー平均分子量とプロピレングリコール-オキシドモル比

分子量1,000~2,500のポリマーを得る場合に必要なグリコール量は分子量と逆比例する。分子量が1000以下の場合には逆比例関係がややくずれて曲線を描く。これは低分子量ポリマー生成の場合にはより正常な付加反応が行なわれるからである。

3.3.3 図-5は実験12~15の反応時間と生成ポリマーの重合度およびモノマー重合率の関係を図示したもので、モノマー重合率の上昇とともに生成ポリマーの重合度も増大している。またモノマーの重合率はモノマー濃度にはほとんど関係しない。反応初期にはいくつかの誘導期らしきものがあり、また反応完結間近では重合率がい

図-5 反応時間とポリマー重合度-モノマー重合率の関係

くぶん低下する。さらに後述するように生成ポリマー重合度は触媒濃度に逆比例する。これらの結果から比較的低温におけるグリコール添加のプロピレンオキシド重合反応は段階重合が主体である。すなわち添加グリコールがベースとなり、反応が段階的に進行する。これはPriceら³⁾の γ -プロピレンオキシドの重合研究の結論とも大体一致している。

3.3.4 グリコール添加のプロピレンオキシド重合反応の反応所要時間と反応温度の関係は図-6のように、反応温度80~120°Cの範囲では反応時間の対数と反応温度が逆比例している。

図-6 プロピレングリコール添加の場合 反応温度-反応時間の関係

3.3.5 表-2より反応温度100°Cの場合の平均分子量に及ぼす触媒の影響を図示したのが図-7である。生成ポリマーの平均分子量は触媒量に逆比例している。またモノマーの重合(消費)速度は図-8のように触媒量にはほぼ比例している。つぎに生成ポリマーの不飽和度は触媒濃度にはほぼ比例する(図-9)。触媒の水酸化カリウ

図-7 平均分子量に及ぼす触媒濃度の影響

図-8 反応速度に及ぼす触媒量の影響
(反応温度 100°C)

図-9 不飽和度に及ぼす触媒量の影響

ムの代わりに水酸化ナトリウムを使用しても同様ポリマーが得られるが、重合速度が遅くモノマーの転化率も低いことは 図-10 が示すとおりである。

3.3.6 生成ポリマーの平均分子量は反応温度が低い方が高い。モノマーの反応速度はその対数が反応温度に

図-10 触媒の種類によるポリマー分子量の影響

図-11 反応速度-反応温度の関係 (触媒 0.5%)

図-12 不飽和度に及ぼす反応温度の影響
(触媒 0.5%)

比例する (図-11)。生成ポリマーの不飽和度は 図-12 のように反応温度に比例して増大する。

3.3.7 プロレンオキシドとグリコールの仕込みモル比を変化させることにより任意の平均分子量ポリマーが得られる。平均分子量と仕込みモル比の関係は 図-13、図-14 のとおりである。

3.3.8 重合速度は添加グリコールのモル % に関係なく触媒濃度と反応温度ではほぼ定まるべきであるが、実際にはグリコールのモル % の減少につれ重合速度は大とな

図-13 理論分子量に対する実測分子量

図-14 グリコール/オキシドモル比の平均分子量の関係 (触媒 0.5%, 温度 100°C)

図-15 反応速度に及ぼすグリコール-オキシドモル比の影響

図-16 生成ポリマー不飽和度と平均分子量の関係

る(図-15)。換言すると、100°C、0.5% 触媒濃度におけるグリコールへのオキシドの真の付加反応速度以上で反応を強制的に行なっていることになる。そのためモノマーがグリコールに対して大過剰の場合(生成ポリマーの平均分子量が大なる場合)にはモノマー単独重合も同時に行なわれ、不飽和物の生成または反応系における水分とオキシドによる低分子ポリマー生成反応が起こりやすくなるので以上のような結果が出ると考えられる。

3.3.9 ポリマーの不飽和度は平均分子量の増加につれて 図-16 のように増大する。

4 総 括

1) プロピレンオキシド重合反応においてオキシド単独反応の場合はおもに連鎖重合反応が行なわれることを推論し、また高温反応では解重合反応が強く行なわれ、末端不飽和度が多く、平均分子量が著しく低くなることを確認した。一方ベースを加えた反応ではおもに段階重合が行なわれ、高触媒濃度では一部連鎖重合も起こること、反応温度上昇およびモノマーに対するベースモル比の減少も一部連鎖重合の原因になることを示した。

2) つぎにポリプロピレングリコール製造の際の触媒の種類と濃度、反応温度、オキシド対ベースモル比、原料仕込み量などの諸要因が反応速度、生成ポリマーの平均分子量および末端不飽和度に及ぼす影響を明確にし、したがってこれら要因の組み合わせで任意平均分子量のポリマー、殊にウレタングレードの低末端不飽和度ポリマーの製造条件の選定を可能にした。

(昭和 37 年 11 月 20 日受理)

文 献

- 1) C.C. Price, M.S. Osgan, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4789 (1956)