パラトルエンスルホン酸およびそのエステル存在下のオルソギ酸イソアミルによる
ポリオキシメチレンヒドラーの末端エーテル化反応

(昭和 43 年 12 月 26 日 受理)

岡谷 卓司・松林 寛治・江口 保^{*1}

オルソギ酸イソアミル (AOF) によるポリオキシメチレンヒドラー (POM-OH) のエーテル化反応の触媒としてパラトルエンスルホン酸 (PTSA) を用いると、重合度低下が比較的少なくポリマー収率が高いことを明らかにした。反応液に POM-OH が溶解しない 140°C 下ではエーテル化は起こりにくい。エーテル化収率は PTSA 濃度の一次に比例する。PTSA とオルソエステルとから生成すると考えられるパラトルエンスルホン酸エステルの触媒能の有無を検討したところ、パラトルエンスルホン酸メチル (PTPM) が PTSA よりもさらに優れた触媒であることが判明した。エーテル化の機構はパラトルエンスルホン酸エステルが POM-OH の末端水酸基をエーテル化し、そのさい生成する PTSA が POM の主鎖切断およびパラトルエンスルホン酸エステルの生成を行ない、切断された活性末端はホルムアルデヒドの解重合およびオルソエステルとの反応によるエーテル化を行なうものと考えられる。

1 緒 言

ポリオキシメチレンヒドラー (POM) をオルソエステルによりエーテル化するに際し、触媒としてルイス酸を用いるとポリマーの重合度低下が大きいことを認めて報告した¹⁾。このエーテル化反応には POM-OH の末端がアルコール性水酸基ではなく、ヘミアセタール性水酸基であることも加味されて種々の困難さがある。高温での反応に起因する末端水酸基からのホルムアルデヒド (FA) の熱解重合反応、および酸触媒による主鎖切断にともなう FA の解重合反応が存在することなどがその例である。分解発生する FA はオルソエステルと副反応を起こし、ホルマールを形成する²⁾ので FA の解重合反応を抑えることは重要である。

触媒の種類によっては主鎖切断によるエーテル化と末端水酸基へのそれとの比率が変わること¹⁾から、触媒を探究すれば重合度低下を低く抑えることができると考えられる。またエーテル化反応中のポリマー収率が触媒によって変化することも認められる。そこでプレンステッド酸を触媒とするオルソギ酸イソアミル (AOF) によるエーテル化反応を検討した結果、パラトルエンスルホン酸が好結果を与えた。さらにこれから派生して興味ある反応系を見出したのでこれらについて報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

オルソギ酸イソアミル (AOF) は硫酸あるいは塩化亜鉛存在下に、イソアミルアルコールとオルソギ酸メチルあるいはオルソギ酸エチル (EOF) とのエステル交換反応³⁾により合成した。EOF は金属ナトリウム存在下に減圧蒸留したものをを用いた。

ジメチルホルムアミド (DMF) は 1 級試薬を粒状水酸化ナトリウムで脱水後、オルソジクロロベンゼン (OC₂B) は水素化カルシウム存在下に減圧蒸留したものをを用いた。

パラトルエンスルホン酸 (PTSA) は特に断わらない限り 特級

試薬をそのまま用いた。パラトルエンスルホン酸メチル (PTSM) は 1 級試薬を減圧蒸留して用いた。

ポリオキシメチレンヒドラー (POM-OH) はポリウレタン粉末上にホルムアルデヒド (FA) ガスを通して得た⁴⁾。試薬類の量は重量で示した。

2.2 エーテル化反応、精製処理反応

既報¹⁾と同様にして行なった。ただしエーテル化反応系の窒素置換、アミンを含んだメタノール洗浄、および精製処理反応後の 60°C メタノール処理は省略した。エーテル化反応後のポリマー収率を P 収率、精製処理後のそれを A 収率とよぶ。なお精製処理反応では少なくとも片末端が水酸基であるポリマーは除去され、両末端エーテル化 POM (POM-E) が回収される。

2.3 そ の 他

熱安定性の尺度として酸化防止剤存在下の空气中 222°C の熱分解速度定数 K'_{222} を使用した。精製処理反応後のそれを ${}_aK'_{222}$ で示した。その測定方法は既報¹⁾を参照されたい。

極限粘度は既報¹⁾に示したように、60°C パラクロルフェノール中で測定した。原料 POM-OH のアセチル化後のそれを [η] で示した。

3 結 果

3.1 PTSA を触媒とする AOF によるエーテル化反応

予備検討として硫酸、塩化水素、フェノール類および PTSA などを触媒として AOF によるエーテル化反応を試みた。結果の詳細は省略するが、硫酸および塩化水素ではともにポリマー収率は優れていたが、硫酸では POM-E の重合度低下が大きく、塩化水素では POM-E の熱安定性が悪かった。また 2,4,6-トリニトロフェノールのように強酸ではやや良好な結果が得られたが、フェノールでは P 収率が特に悪く不十分であった。これらに対して PTSA ではかなり好結果が得られた。

POM-OH は AOF に不溶であり、単独では反応性に乏しいが、DMF を加えて均一系に近付けると反応性は顕著に向上する。AOF と DMF の組成比を変え、PTSA 濃度の影響を検討した結果を表 1 および表 2 に示す。

*1 Takuji OKAYA, Kanji MATSUBAYASHI, Tamotsu EGUCHI 倉敷レイオン株式会社中央研究所：倉敷市酒津。

1) 今田隆信, 松林寛治, 岡谷卓司, 工化誌投稿中。

2) 岡谷卓司, 松林寛治, 未報告。

3) R. M. Roberts, T. D. Higgins, Jr., P. R. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 3801 (1955)。

4) 倉敷レイオン, 特公昭 39-9697; 江口 保, 山内淳之介, 第 19 回日本化学会年会 (1966)。

表 1 PTSA 触媒によるエーテル化反応

POM-OH: 5g, $[\eta]_0=3.05$ dl/g, AOF/POM-OH=300%, DMF/
POM-OH=700%, 反応温度: 153°C, 時間: 2 hr

PTSA (%/POM-OH)	P 収率 (%)	K'_{222} (%/min)	A 収率 (%)	$[\eta]$ (dl/g)	K'_{222} (%/min)
0.5	89.8	0.63	71.6	1.32	0.023
1	93.0	0.48	77.0	1.32	0.053
3	94.4	0.46	78.7	1.45	0.022
5	94.6	0.67	83.2	1.05	0.013
7	95.0	1.21	84.0	1.30	0.023
10	92.2	0.78	84.4	1.03	0.018

表 2 PTSA 触媒によるエーテル化反応

POM-OH: 5g, $[\eta]_0=3.05$ dl/g, AOF/POM-OH=500%, DMF/
POM-OH=500%, 反応温度: 153°C, 時間: 2 hr

PTSA (%/POM-OH)	P 収率 (%)	K'_{222} (%/min)	A 収率 (%)	$[\eta]$ (dl/g)	K'_{222} (%/min)
0.5	91.5	0.132	81.0	1.39	0.023
1	93.7	0.099	81.7	1.40	0.018
3	96.3	0.128	82.3	1.62	0.034
5	96.5	0.174	84.6	1.65	0.054
7	97.3	0.172	82.4	1.57	0.020
10	92.4	2.035	84.6	1.32	0.018

表 1 の結果を三フッ化ホウ素エーテル錯体の結果²⁾と比較すると、P 収率が約 4% 高く、A 収率は 3% 低い。POM-E の全収率 (P 収率 $\times$ A 収率) はほぼ等しいが、P 収率が高いことは FA と AOF とからホルマルを生成する副反応が少ない利点がある。極限粘度を比較すると前者が 1.3 dl/g 程度であるのに対し、後者は 1.0 dl/g 以下であり、PTSA はかなり優れた触媒といえる。

AOF/DMF を 300/700 (ともに %/POM-OH, 以下このように表現する) から 500/500 に変えると、さらに P 収率、A 収率ともに若干上昇し、極限粘度の低下はさらに少なくなる。POM-E の熱安定性は K'_{222} で 0.02%/分程度であり極めて優れているといえる。

図 1 に反応温度の影響を示す。なお 160°C 以上の結果はステンレス製オートクレーブによった。ポリマーが系に溶解しはじめる 140°C 付近で、エーテル化速度が急に大きくなることが明らかである。低温でみられる極限粘度の上昇は本質的なことではなく、アミン処理により高重合度 POM-OH が分解しきれず残存してくることによる。160°C 以上では P 収率が急激に低下し、極限粘度の低下も激しい。これより高温での PTSA による POM 主

図 1 反応温度の影響

POM-OH: 5.0g, $[\eta]_0=3.05$ dl/g, AOF/POM-OH=300%, DMF/
POM-OH=700%, PTSA/POM-OH=5%, 反応時間: 2 hr

●: P 収率, ○: A 収率, △: $[\eta]$

鎖切断が激しく、生成した活性末端からの FA の解重合反応が激しいこと、および POM-OH の熱解重合が激しいことが推定される。

次にエーテル化反応の解析を行なう目的で、種々の PTSA 濃度で反応時間を変えて反応を行なった。原料 POM-OH をアミン処理すると 19% が残存することから、エーテル化収率 = (A 収率 - 19)/0.81 で表わした。図 2 はエーテル化収率と反応時間の関係を示し、図 3 は図 2 の初期のこう配から POM-E の生成速度を求め、PTSA に対してプロットしたものである。

図 3 から POM-E の生成速度は PTSA 濃度のほぼ一次に比例することがわかる。

図 2 エーテル化収率と反応時間の関係

○: PTSA/POM-OH=1%, ●: 2%, △: 5%, ▲: 10%
POM-OH: 5g, $[\eta]_0=3.05$ dl/g, AOF/POM-OH=300%, DMF/
POM-OH=700%, 温度: 153°C

図 3 POM-E の生成速度と PTSA 濃度の関係

図 4 はエーテル化反応中に生成する FA の生成量を反応時間に対して示したものであり、図 5 はその初期のこう配から FA の生成速度を求め、PTSA 濃度に対してプロットしたものである。

図 5 から明らかなように FA の生成速度は PTSA 濃度が増すと同時に急激に低下する。

PTSA 触媒存在下の AOF によるエーテル化反応液を繰り返し使用した結果を表 3 に示す。繰り返し回数が増すにつれて、冷却時凝固したポリマーに付着するために反応液中 DMF の割合が減少することがわかる。表 3 で最も重要な点は触媒の追加を必要と

図 4 FA の生成量と反応時間の関係

□: PTSA/POM-OH=0%, ○: 1%, ●: 2%, △: 5%, ▲: 10%
反応条件は図2と同じ

図 5 FA の生成速度と PTSA 濃度の関係

表 3 反応液の繰り返し使用の検討

POM-OH: $[\eta]_0 = 3.05 \text{ dl/g}$, 反応液/POM-OH=1000%, AOF/DMF=1/1 (ただし第1回仕込み), PTSA/POM-OH=5% (ただし第1回仕込み), 反応温度: 153°C , 反応時間: 2 hr

反応回数 (回)	反応液重量 (g)	POM-OH重量 (g)	残液重量 (g)	P 収率 (%)	A 収率 (%)	η_{sp}/C_{222} (%/min)	$[\eta]$ (dl/g)	反応中ポリマーの溶解状態
1	200	20.0	151	92.4	82.4	0.015	1.54	層分離
2	151	15.0	126	92.0	79.6	0.015	1.63	層分離
3	126	12.0	93	93.1	70.7	0.013	1.69	層分離
4	93	9.0	66	93.2	68.3	0.015	1.99	ほとんど不溶

しない点にある。反応性の高いオルソエステルは次式のように PTSA と反応するものと考えられる。

反応が (3) 式まで進むとするとパラトルエンスルホン酸エステルが触媒能を有する可能性が考えられる。そこで PTSM を

図 6-1 P 収率の比較
●: PTSA, ○: PTSM 図 6-2 A 収率の比較
●: PTSA, ○: PTSM 図 6-3 $[\eta]$ の比較
●: PTSA, ○: PTSM

図 6 PTSM を触媒とするエーテル化反応および PTSA 触媒との比較

POM-OH: 5.0 g, $[\eta]_0 = 3.05 \text{ dl/g}$, AOF/POM-OH=300%, DMF/POM-OH=700%, 反応温度: 153°C , 反応時間: 2 hr

PTSA のかわりに用い、エーテル化反応を行なって両者を比較した。なお PTSA はベンゼンを加えて減圧加熱することにより脱水したものを用いた。結果を図 6 に示す。

図 6 から PTSM がエーテル化反応の触媒能を有していることが明らかである。PTSM 触媒を PTSA 触媒と比較すると、P 収率は比較的低触媒濃度では前者が 1~3% 高く、高濃度ではその差がさらに顕著である。A 収率は後者がやや高いが、極限粘度は前者がやや大きい。なお図 6 で得られた POM-E の熱安定性は両触媒間で差がなく、ともに η_{sp}/C_{222} が 0.01~0.03%/min であったことから優れた熱安定性を有するといえる。

PTSM 自体がエーテル化剤であることを考慮して、PTSM 濃度の高いときの反応を試みた結果を表 4 に示す。なお AOF のかわりに反応性が高い EOF を用いた。

表 4 EOF-PTSM 系でのエーテル化反応

POM-OH: 5g, $[\eta]_0 = 3.50$ dl/g, 反応温度: 145°C, 反応時間: 2 hr

EOF (%) POM-OH)	PTSM (%) POM-OH)	P 収率 (%)	A 収率 (%)	K'_{222} (%/min)
900	100	99.2	58.9	0.15
500	500	98.8	81.1	0.05
100	900	97.9	87.4	0.08
0	1000	0	—	—

PTSM 単独では POM-OH はすべて分解したが, EOF が共存するとかなりの好収率で POM-E を得ることができる。

4 考 察

パラトルエンスルホン酸エステルの作用機構を明らかにするために, PTSM および PTSA の DMF およびオルソジクロロベンゼン (OCl_2B) 溶液中で POM-E を加熱した結果を図 7 に示す。

OCl_2B および DMF 中ともに PTSA による分解は激しく起こるが, OCl_2B 中での PTSM によるそれは非常に少ない。DMF 中での PTSM によるそれは PTSA によるそれよりもかなり少ないが, OCl_2B 中と比較すると多い。この結果より PTSM では PTSA による POM 主鎖切断に類似の反応は起こらず, 溶媒中に含まれる微量水分 (DMF 中には 0.03~0.05% (wt), OCl_2B 中には 0.005% (wt)) により PTSM が加水分解されて PTSA を生じ, それによる POM の酸分解が起こるものと考えられる。

OCl_2B を希釈剤としてオルソギ酸エチル (EOF) によるエー

図 7 PTSA および PTSM 存在下の POM-E の分解

POM-E/DMF, POM-E/ OCl_2B : 10%PTSA/DMF, PTSM/ OCl_2B : 0.2%●: PTSM- OCl_2B 140°C, ○: PTSM-DMF 130°C,■: PTSA- OCl_2B 140°C, □: PTSA-DMF 130°C

ル化反応を PTSM および PTSA 存在下に試みたところ, P 収率 95% 以上, A 収率 50% ($\text{EOF}/\text{OCl}_2\text{B}=1/9$, 反応液/POM-OH = 1000%, 触媒/POM-OH = 10%, 145°C, 2 時間) で POM-E を得ることができたことから, 水分の少ない反応系でも PTSM は触媒能を有していることがわかった。

パラトルエンスルホン酸エステルは塩基性触媒存在下にフェノールあるいはセルロースの水酸基のエーテル化剤であることが知られている⁵⁾。

EOF- OCl_2B 中でも PTSM に触媒能があることは, 次式のようにより PTSM による POM-OH のエーテル化を意味するものと考えられる。生じる PTSA は (5) 式による POM の主鎖切断, およびオルソエステルとの反応を行なうと推定される。

(5) 式で生成する活性末端は (6) 式によりエーテル化され, その際 (7) 式の FA の解重合反応が競争反応として存在するであろう。

その他に POM-OH の末端からの FA の熱解重反応もある。表 1 および表 2 で PTSA 濃度が高い時に P 収率が低くなるのは (7) 式の寄与であろう。

オルソエステルの非存在下の PTSM によるエーテル化では表 4 に示したように, POM-OH の分解が激しく好結果は得られなかった。生成する PTSA の POM 主鎖攻撃を防ぐためにオルソエステルが作用していることは明らかである。

- 5) J. W. Weaver, *Ind. Eng. Chem.*, 46, 1490 (1954); F. Ullmann, P. Werner, *Ann.*, 327, 120 (1903); Kraft, *Ber.*, 26, 2823 (1893).