

1,1,3,3-テトラメチルグアニジンによるフェニルグリシジルエーテルの重合(第3報)

小又基彰*, 渡辺茂隆*

(昭和60年9月6日受理)

The Polymerization of Phenyl Glycidyl Ether with 1,1,3,3-Tetramethyl Guanidine Part3

Motoaki KOMATA* and Shigetaka WATANABE*

Abstract — The catalytic effect of the adduct of phenyl glycidyl ether (PGE) and 1, 1, 3, 3-tetramethyl guanidine (TMG) on the polymerization of PGE has been investigated with a differential scanning calorimeter (DSC). The rate constant (k) of this polymerization in the presence of the adduct was about $1/3$ times of that in the presence of TMG. The polymerization in the presence of the adduct was accelerated by adding benzyl alcohol and gave a compared K value with that for polymerization in the presence of TMG when the alcohol/adduct ratio became to be 3. The activation energy (E), the activation entropy (ΔS^*) and the heat of reaction (ΔH) for total reaction of the polymerization were determined for the above polymerization. The ΔS^* value increased with the alcohol concentration. From these results, it is able to consider that the adduct acts as a catalyst for the polymerization in the presence of the sufficient amount of the alcohol.

1. 緒 言

1,1,3,3-テトラメチルグアニジン (TMG) を用いたフェニルグリシジルエーテル (PGE) の開環重合反応は、初期、後期に分れて観察される。初期反応は PGE のエポキシ基と TMG のイミノ基の付加反応が主で、その付加物が生成される。また、初期反応の後半頃より、PGE の異性化反応が併発し、3-フェノキシアリアルアルコールが生ずる、反応はこのアルコールの蓄積とともに後期の開環重合反応に移行する。開環重合反応の速度式は PGE および TMG それぞれの濃度について 1 次、0.5 次の式で表わされた。TMG 濃度への依存性から、

開環重合反応は PGE、付加物、アルコールの 3 分子錯体の解離によるアルコキシドイオンによって開始されると解釈し、以上を既に報告した¹⁾²⁾。

本報では初期の付加反応で生成する PGE と TMG の付加物を合成して、これを PGE との開環重合反応に用いた。反応は示差走査熱量計 (DSC) により行い、得られた DSC 曲線をもとに反応速度を解析して、その触媒効果を検討した。また、この系にベンジルアルコールを添加して、その影響を調べ、これらの結果を総合して、付加物が PGE/TMG 系の後期反応 (開環重合反応) の触媒であるかを検討した。

* 茨城大学工業短期大学部工業化学科 (日立市中成沢町)

Department of Industrial Chemistry, College of Technology Ibaraki University, Hitachi 316, Japan

2. 実験

2.1 試料

フェニルグリシジルエーテル (PGE) は市販品を前報と同様に蒸留して用いた。また、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン (TMG), ベンジルアルコール (BA) は市販特級品をそのまま用いた。

2.2 付加物の合成

三口フラスコに等モルの PGE と TMG を入れ、窒素雰囲気下、反応温度 80°C で 17.5 時間反応させた。反応生成物はロータリーエバポレーターを用い、減圧 (3 mm Hg) 下で加熱 (140°C) し、低沸点物を留去した。

2.3 DSC測定

反応は Du pont 990 熱分析装置 DSC モジュールで発熱量を追跡し、DSC 曲線を得た。その実験方法の詳細は前報に準じて行った。反応率 (x) は DSC 曲線の用紙重量を、島津電子分析天秤 (AEL-160 型) で秤り、式(1)から算出した。

$$\text{反応率}(x) = \frac{\text{時間}(t)\text{までの発熱面積の用紙重量}(g)}{\text{総発熱面積の用紙重量}(g)} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

2.4 分子量測定

溶媒にベンゼンを用いて、蒸気圧浸透圧法 (コロナ電気製 114 形 分子量測定装置) または、凝固点降下法で測った。蒸気圧浸透圧法による分子量の算出は式(2)を用いた。

$$MW = \frac{K}{[\Delta V/C]_{C \rightarrow 0}} \quad \dots\dots\dots(2)$$

ここで、MW: 分子量, C: 試料濃度 ($g \cdot kg^{-1}$ 又は $g \cdot l^{-1}$), ΔV : 試料溶液による出力変化 (μV), K: 装置定数 ($\mu V \cdot kg \cdot mol^{-1}$) である。

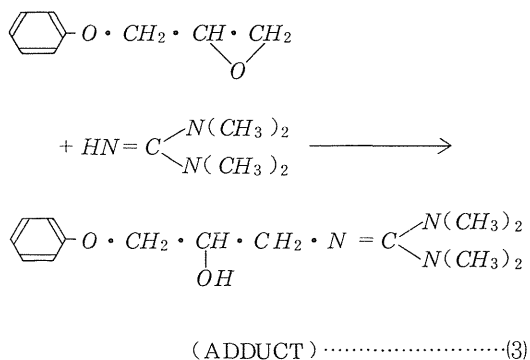
2.5 IR測定

日立 215 型赤外線分光光度計を用い、KBr 法、又は液膜法で測定した。

3. 実験結果

3.1 付加生成物

PGE と TMG の付加生成物 (以下、ADDUCT と称す) は淡黄褐色の液体で、その分子量は Table 1 に示すように、蒸気圧浸透圧法で 261 (平均値)、凝固点降下法で 263 (平均値) が得られた。これらの値は反応式(3)の生成物の理論値 (MW: 265.36) にほぼ等しい。



この付加物の IR 吸収スペクトルは Fig. 1 に示す。記号(A)で示される吸収スペクトルは等モルの PGE と TMG を混合した直後に測定したものである。それには、TMG のイミノ基 (NH) の吸収 (波数 3350 cm^{-1}) と C=N 基の吸収 (1600 cm^{-1}) 及び PGE のエポキシ基の吸収 (920 cm^{-1}) などが確認できる。しかし、ADDUCT の吸収スペクトル(B)には、NH 基、 $\text{C}-\text{C}$ 基の 2 つの吸収は消失し、 1600 cm^{-1} に存在した C=N 基の吸収が 1670 cm^{-1} にシフトしているのが確認できる。C=N 基の吸収は隣接基の影響を受けてシフトし易く、付加反応が進行するとともに、 1600 cm^{-1} の吸収は漸次減少し、相応して 1670 cm^{-1} の吸収強度が増大してゆく様子が、測定した IR スペクトルの経時変化により確認された。尚、ADDUCT の 1600 cm^{-1} に残存する吸収はベンゼン核 (C=C) に

Table 1 Molecular weight and physical constant of the ADDUCT.

Cryoscopic method	MW		d_{20}^{20} ($g \cdot ml^{-1}$)	n_D^{20}
	vapor pressure osmometry			
263	261		1.1480	1.5435

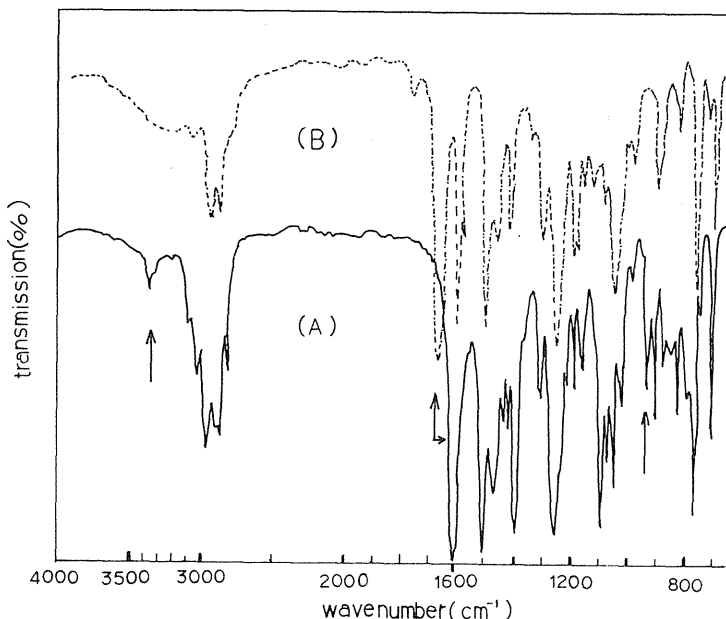


Fig. 1 IR spectra. (A) mixture (PGE:TMG=1:1)
(B) the product (ADDUCT)

由来するものと解析した。

3.2 反応速度

i) PGE/ADDUCT系, PGE/TMG系

反応はPGEに対して, 10.2モル%のADDUCTを使い, 反応温度95°C-115°CでDSCを用いて測定した。PGE/ADDUCT系(以下, ADDUCT系と称す)のDSC曲線はFig. 2に示す。このDSC曲線は, 前報²⁾に述べたTMGを触媒に用いた場合に観察された, 反応初期の小さな発熱(PGEとTMGの付加反応熱)がない点と, 発熱ピークが相対的に長時間側に移る点を除けば, TMGを触媒としたDSC曲線の形にほぼ似ている。

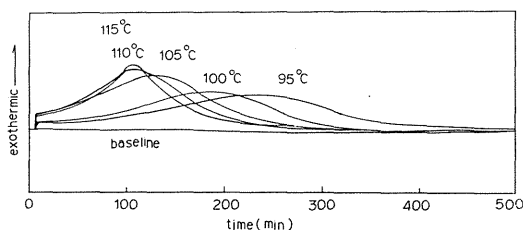


Fig. 2 DSC curves for the polymerization of PGE with ADDUCT.

反応が終了するには, 比較的長時間(95°Cで約500分, 115°Cで約280分)を要した。

反応速度を解析するため, DSC曲線をもとに式(1)より反応率(x)を算出した。反応率-反応時間のプロットはFig. 3に示す。曲線はS字状を呈し, TMGやN, N-ジメチルベンジルアミンを触媒とした同反応の図形によく似ている。従って反応速度の解析は, TMGとN, N-ジメチルベンジルアミンの場合を参考にした。反応はPGE濃度について1次で進行するものと仮定して, $-\ln(1-x)-t$ の関係を図示するとFig. 4になる。何れの温度でも曲線(点線)と直線(実線)の2段階に示される。便宜的に曲線で示される部分を初期段階, 直線で示される部分を後期段階(反応率で約40%以降)と称する。初期段階の反応はIR測定より, 3-フェノキシアリルアルコール由来する吸収, OH基(3500 cm^{-1})とCH=CH基(シス= 1640 cm^{-1} , トランス 1660 cm^{-1})が確認されたので, PGEの異性化反応式(4)が主に起っていると思われるが, 速度式を明確にすることはできなかった。

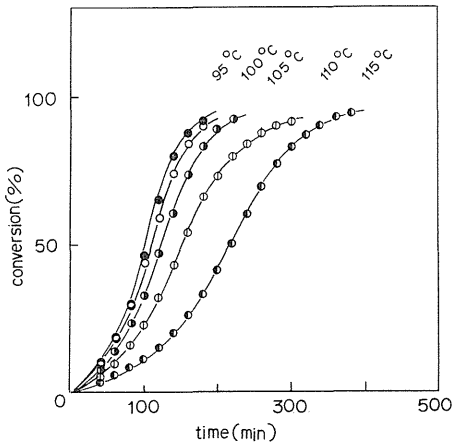


Fig. 3 Conversion-time curves for the polymerization of PGE with ADDUCT.

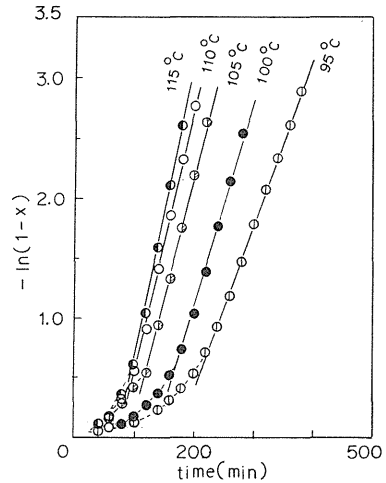
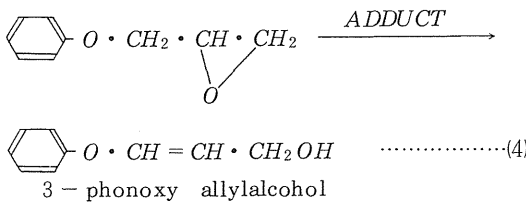


Fig. 4 First order plots for the polymerization of PGE with ADDUCT.



シアリルアルコールの蓄積とともに、後期段階（開環重合反応¹⁾）に移行するものと思われる。後期の開環重合反応の速度式は式(5)で表わされた。

$$-\frac{d[\text{PGE}]}{dt} = k[\text{PGE}] \quad \dots\dots\dots(5)$$

こゝで、k：速度定数

反応は初期段階のPGEの異性化による3-フェノキ

Table 2 Velocity parameters for the polymerization of PGE with various catalysts.

Concentration of Catalyst (mol %)	k × 10 ² (min ⁻¹)							E (KJ/mol)	ΔS [‡] (J/mol K)	ΔH (KJ/mol)
	85°C	90°C	95°C	100°C	105°C	110°C	115°C			
TMG (9.80)	—	3.50	4.42	5.18	6.07	—	—	41.5	-203	-84.9
ADDUCT (10.2)	—	—	1.40	1.61	1.98	2.28	2.52	36.5	-226	-82.6

開環重合反応の速度定数は Fig. 4 の直線の勾配から求め、その結果を Table 2 に示す。速度定数と反応温度のアレニウスプロットは Fig. 5 に示す。活性化エネルギー(E)は Fig. 5 の直線の勾配から求めた。また、Eyring の式(6)から各温度における活性化エントロピー：ΔS[‡](95°C, 100°C, 105°C, 110°C, 115°Cとも)に -226 J・mol⁻¹・K⁻¹を算出した。そして、Fig. 2 の DSC 曲線から各温度の発熱量：ΔH (95°C：-76.2, 100°C：-88.7, 105°C

：-82.7, 110°C：-82.1, 115°C：-83.2 KJ・mol⁻¹)を求めた。これら結果は一括して Table 2 に示す。尚 ΔH については上記の平均値を記載した。

$$k = \frac{eKT}{h} \cdot e^{-E/RT} \cdot e^{\Delta S^{\ddagger}/R} \quad \dots\dots\dots(6)$$

こゝで、k：速度定数、K：ボルツマン定数、h：プランク定数、T：絶対温度、E、ΔS[‡]はそれぞれ活性

化エネルギー, 活性化エントロピーである。

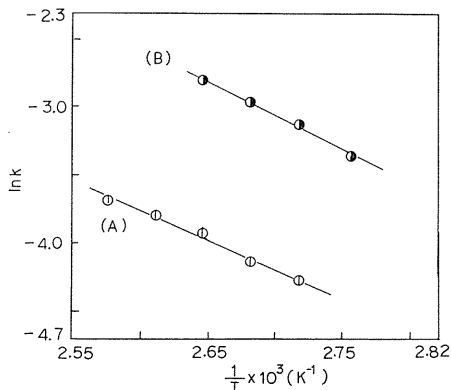


Fig. 5 Temperature dependence of first order rate constant (A) PGE / ADDUCT system, (B) PGE / TMG system.

開環重合反応による重合物の分子量は, DSC測定に用いる試料(約40mg)が少なく測定することができなかったが, 前に報告したTMG¹⁾系の場合で約460, TMG/BA系で約420の値が得られている。これ等の値から推測すれば, 重合物はPGEのトリマー程度のオリゴマーができていられる。

PGE/TMG系(以下, TMG系と称す)の実験方法とデータの解析は前報²⁾に準じて行い, 速度定数, 活性化エネルギー, 活性化エントロピー, 及び発熱量の結果をTable 2に併記した。また, アレニウスプロットはFig. 5に併記した。

ii) PGE/ADDUCT/BA系

前記したFig. 4の初期段階は, 開環重合反応の誘導期間(或る量のアルコール蓄積期間)にあたりと考え, 3-フェノキシアルアルコールの代わりに, BA(ベンジルアルコール)を用いて次の実験を行った。

反応はPGEに対して, 10.2モル%のADDUCTを用い, ADDUCT:BAのモル比を1:1, 1:2, 1:3にかえて, 反応温度100℃で行った。このPGE/

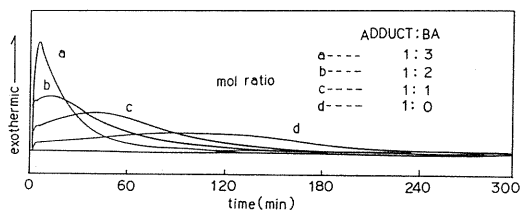


Fig. 6 DSC curves for the polymerization of PGE with ADDUCT in the presence of benzyl alcohol (BA / ADDUCT variation) at 100°C.

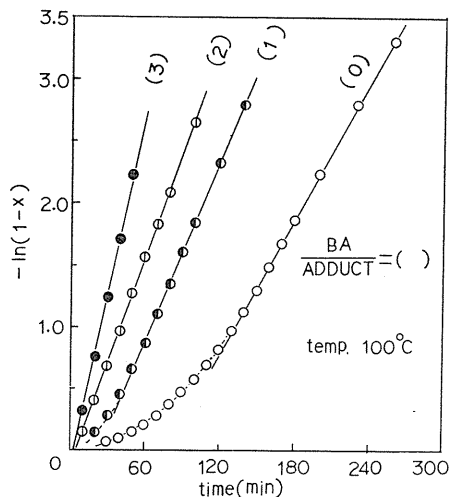


Fig. 7 First order plots for the polymerization of PGE with ADDUCT in the presence of benzyl alcohol (BA/ADDUCT variation).

ADDUCT/BA系(以下, ADDUCT/BA系と称す)のDSC曲線はFig. 6に示す。DSC曲線の発熱ピークは, PGEに対するBAの比が高くなるに従い短時間側に移り, 反応が促進されるのが分かる。反応終了には,

Table 3 Effect of alcohol concentration on the rate constant and the heat of reaction.

Concentration of Catalyst (mol %)	BA / ADDUCT	k × 10 ² (min ⁻¹)	ΔH (KJ · mol ⁻¹)
ADDUCT (10.2)	0	1.83	- 8 7.0
	1	2.40	- 8 4.1
	2	2.72	- 8 5.3
	3	4.75	- 8 3.6

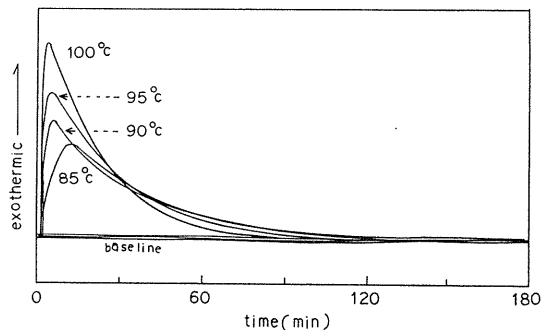


Fig. 8 DSC curves for the polymerization of PGE with ADDUCT in the presence of benzyl alcohol.

BA無添加の場合で約 300 分を要するが、BAの比3の場合には約 120 分に短縮した。 $-\ln(1-x)-t$ の関係を Fig. 7 に示す。開環重合反応は、PGE に対するBAの比が高くなるに従い早く始まり、その比が2~3倍になると、初期段階はほとんど消滅した。速度定数は Fig. 7 の直線の勾配から求め、結果をTable 3 に示した。

次に前述の実験結果を参考にして、反応は初期段階が消滅する実験条件を選んで行った。反応はPGEに対して、7.76、10.2、13.0モル%の ADDUCT を用い、

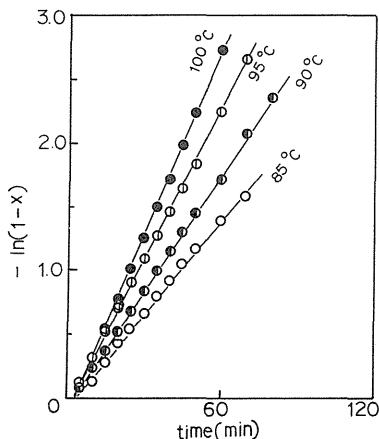


Fig. 9 First order plots for the polymerization of PGE with ADDUCT in the presence of benzyl alcohol.

ADDUCT : BA のモル比を 1 : 3 にして、85°C ~ 100°C で行った。この一連の実験で得た DSC 曲線は、ADDUCT (10.2%) の場合を例にあげ Fig. 8 に示す。また、 $-\ln(1-x)-t$ のプロットは Fig. 9 に示す。Fig. 9 は 3 ~ 4 分の誘導期を有する直線関係式が得られ、これにより、1 次式が成立することが分る。1 次式は他の触媒濃度でも成立した。田中等 は PGE / N, N-

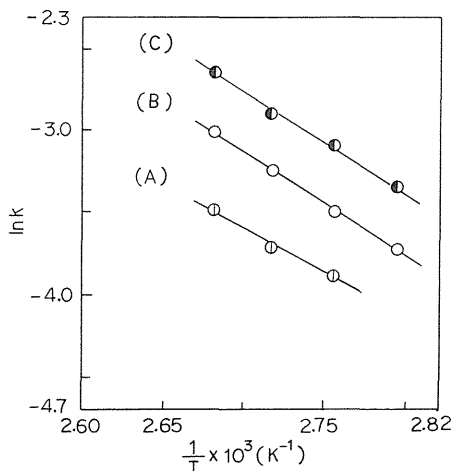
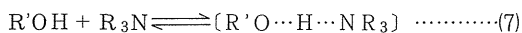


Fig.10 Temperature dependence of first order rate constant.
(A) ADDUCT (7.76%) / BA (23%)
(B) ADDUCT (10.2%) / BA (30%)
(C) ADDUCT (13.4%) / BA (40%)

ジメチルベンジルアミン系の反応で現われる誘導期について、次のような見解をとっている。触媒である N, N-ジメチルベンジルアミンが、PGE の異性化反応で生成す 3-フェノキシアルアルコールと、式(7)のように錯化合物を形成し、安定化するために生ずると述べている。



ここで、 R_3N : N, N-ジメチルベンジルアミン
本実験の誘導期は触媒に対する BA の比を 3 以上に高めても消滅しなかった。

Table 4 Velocity parameters for the polymerization of PGE with ADDUCT in the presence of benzyl alcohol.

Concentration of Catalyst (mol %)	$k \times 10^2 (\text{min}^{-1})$				E (KJ·mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	ΔH (KJ·mol ⁻¹)
	85°C	90°C	95°C	100°C			
ADDUCT (7.76)-BA (23)	-	2.07	2.46	3.07	47.7	-191	-8.24
" (10.2)-BA (30)	2.43	3.04	3.92	4.75	50.6	-179	-8.20
" (13.4)-BA (40)	3.56	4.57	5.55	7.16	51.0	-175	-7.82

開環重合反応の速度定数は Fig. 9 の直線の勾配から求めた。また、そのアレニウスプロットは Fig. 10 に示す。活性化エネルギー、活性化エントロピー、及び発熱量の結果は一括して Table 4 に示す。尚、活性化エントロピー、及び発熱量は次の結果の平均値を記載した。 ΔS^\ddagger (ADDUCT 7.76% : $-191 \sim -190$, 10.2% : $-180 \sim -178$, 13.4% : $-175 \sim -174 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), ΔH (ADDUCT 7.76% : $-85.4 \sim -79.1$, 10.2% : $-84.5 \sim -77.0$, 13.4% : $-82.4 \sim -72.4 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

4. 結果の検討

各系の反応速度は、ほぼ実験条件の等しい場合を、Table 2, 4 の中から選び出し、対比すると次のようになる。95°Cの反応温度では、TMG系 (0.0442 min^{-1}) : ADDUCT/B A系 (0.0342 min^{-1}) : ADDUCT系 (0.0140 min^{-1}) = 1 : 0.8 : 0.3 の比になる。また、100°Cでは、(0.0518 min^{-1}) : (0.0413 min^{-1}) : (0.0161 min^{-1}) = 1 : 0.8 : 0.3 の比になり、2つの温度ではほぼ同じ比が得られた。この結果と Table 3 の結果を総合すれば次のことが云える。ADDUCT系の反応速度はTMG系の約1/3であるが、系にB A (触媒の3倍量)が存在すると、反応速度は約3倍に促進され、ほぼTMG系に匹敵する。また、反応速度は系に存在するB A濃度が大きくなると速くなる。

ADDUCT系の反応速度はTMG系の約1/3の値が得られたが、この点に関して、上記の結果を参考に考察してみる。付加物は式(3)から明らかのように、分子中に第3アミノ基しかなく、1, 2級アミンのような活性水素を有さない。そのため、触媒作用は弱く、式(4)で示されるPGEの異性化反応には弱く働くと思われる。従って生成する3-フェノキシアリルアルコールの量は少なく、反応速度への寄与は小さいと考えられる。

一方、TMG系はPGEとTMGの付加反応(初期段階)が終了する以前に、すでにPGEの異性化反応が併発している。この異性化に関与する触媒は、付加反応で生成したADDUCTか、又は残存するTMGのいずれかか、或は両方である。TMGは分子構造中に第2アミノ基を有し、その触媒作用はADDUCTよりも強いと推察される。いずれにしても、TMG系に存在する3-フェノキシアリルアルコールの量は、併発された分だけADDUCT系よりは多いと考えられる。反応速度は系のB A濃度に応じて速くなるから、両系の反応速度の差は、

系の3-フェノキシアリルアルコールの濃度に起因すると考えられる。

反応速度と活性化エネルギー、活性化エントロピーの関連については、今回の一連の実験結果(Table 2, 4)から次のことが云える。系の活性化エネルギーが大きくなって反応速度が抑制される場合には、一方で活性化エントロピーが大きくなって、反応が促進される傾向がみとめられる。Eと ΔS^\ddagger とが速度に関して、互に相殺する方向に作用し、相殺効果が現れている。一例をあげると、ADDUCT系(Table 2)とADDUCT(10.2%) / B A (30%)系(Table 4)の場合には、Eに関してADDUCT系($36.5 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) < ADDUCT/B A系($50.6 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)、 ΔS^\ddagger に関してADDUCT系($-226 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) < ADDUCT/B A系($-179 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)、そしてk(100°C)に関してADDUCT系(0.0161 min^{-1}) : ADDUCT / B A系(0.0475 min^{-1}) = 1 : 3の関係になっている。これより、ADDUCT系にB Aが加われれば、系の活性化エネルギーは増大(反応速度に負の寄与)するが、それ以上に、系の活性化エントロピーの増大(反応速度に寄与)が勝り、反応速度は約3倍に促進されたと云える。系に存在する過剰のB Aは、溶媒として活性錯体形成に有利に働き、系の活性化エントロピーを増大させたのかも知れない。

Table 2, 4の活性化エントロピーの値($-226 \sim -175 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)は、他の S_N2 反応の文献値、PGE/亜鉛カルボン酸⁴⁾塩系の $-38 \sim -31 \text{ cal} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}^{-1}$ ($-159 \sim -130 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)及び、PGE/2-エチル-4-メチルイミダゾール⁵⁾の $-35 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ($-146 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)に比べて、かなり小さな値である。

ADDUCTがTMG系の後期反応(開環重合反応)の触媒に相当するかは、速度定数がTMG系に対して、約1/3の値に得られたことや、又、活性化エネルギー等にも多少の違いがあるので判定し兼ねる。しかし、3-フェノキシアリルアルコールの量は両系で異なる見方ができ、又、ADDUCT単独では触媒効果は小さいが、系に存在するB A濃度に応じて、反応速度は促進される事から推して、ADDUCTが後期反応(開環重合)の触媒ではないかと推定される。

5. 結 言

PGEの開環重合反応は、PGEとTMGの付加物を触媒に使い、DSCを用いて行った。反応は二つに分れて観察された。初期の反応は、主にPGEの異性化反応が起り、3-フェノキシアルアルコールの生成が認められた。後期はPGEの開環重合反応で、反応速度式はPGEの濃度について1次で表わされた。又、開環重合反応に伴う次の実験結果を得た。 $E = 36.5 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = 226 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $\Delta H = -82.6 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (平均値)

付加物はそれ自身の解媒効果は弱く、重合反応の速度定数は、TMG触媒の約1/3の値が得られた。しかし、その触媒作用は系にBAが存在すると、BA濃度に応じて大きくなり、BA/ADDUCTの比が約3になると、反応速度はTMG系の値にほぼ匹敵した。BAの添加は

系の活性化エネルギーを増大させるが、それ以上に、活性化エントロピーを増大させ、反応速度の促進に寄与していることが分った。

参 考 文 献

- 1) 小又, 津久井: 茨城大学工学部研究集報, 29, (1981), 33
- 2) 小又, 津久井, 渡辺: 茨城大学工学部研究集報, 31, (1983), 91
- 3) Y. Tanaka, M. Tomoi, H. Kakiuchi: J. Macromol. Sci. (Chem), A 1, 471 (1967)
- 4) 岡橋, 林, 柴山: 高分子論文集, 33, (1976), 405
- 5) 岡橋, 林, 柴山: 高分子論文集, 34, (1977), 497