

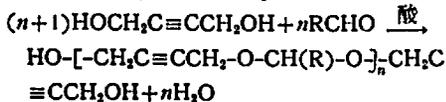
アセチレン系推進薬に関する研究

第二報 アセチレニックポリアセタルの合成と反応

松永勝治*・竹迫弘樹*・山下忠孝*

1. 序 文

前報¹⁾において、2-ブチン-1, 4-ジオールとパラホルムアルデヒドによるアセチレニックポリホルマルの合成を報告した。この化合物は分解温度が140°Cで、熱安定性が悪く、しかも融解温度が64~65°Cの樹脂状固体であるため、成形性に難があつた。本報では、熱安定性の向上と融点降下を目的に、三重結合成分は前報と同じ2-ブチンジ-1, 4-オールを用い、種々の脂肪族アルデヒドと反応させて、アセチレニックポリアセタル(以下APAと略記する)の合成を試みた。反応式は次に示す通りである。



ただし、 $R=\text{CH}_3$, C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$, $\text{CH}=\text{CHCH}_3$ である。 $R=H$ の場合の生成物は前報のアセチレニックポリホルマルである。APAは、アセチレニックポリホルマルのメチレン基の水素一個を水素より立体的に大きなアルキル基あるいはアルケニル基によつて置換された構造をもっている。したがつてこれらの基により結晶化が妨げられて、融解温度はアセチレニックポリホルマルより低下することが期待される。また、水素より電子供与性をもつこれらの基の導入は、分子の安定化に役立ち、分解温度を上昇させるのではないかと考えられる。

APAを固体ロケット推進薬の燃料結合剤に応用する際、APAの両末端にある水酸基を利用して、ジイソシアナートによるポリウレタン化が考えられる。三重結合を含むアルコールとジイソシアナートとの反応性については、W. Cooperら²⁾の2-ブチン-1, 4-ジオールと α -フェニレンジイソシアナートとの無触媒反応について行なつた研究のみで、詳しい研究はない。そこで、著者らは、金属キレート触媒存在下でのAPAと2, 4-トリレンジイソシアナートとの反応性

について検討した。

2. 実 験

2. 1 APAの合成

2. 1. 1 原 料

2-ブチン-1, 4-ジオールは前報¹⁾と同様に精製して使用した。脂肪族アルデヒドは、市販一級品のパラアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒドエナントアルデヒドおよびクロトンアルデヒドをそのまま使用した。

2. 1. 2 APAの合成法

Dean-Starkトラップ、窒素導入管および攪拌器を付けた500mlの四口フラスコに、2-ブチン-1, 4-ジオール0.5モル、トルエン200mlおよび α -トルエンスルホン酸0.014モルを入れ、115°Cの油浴にセットする。脂肪族アルデヒド0.6モルを滴下ロートより、3~4時間で加えた。添加後約9mlの水がDean-Starkトラップに集められるまで続ける。反応終了後の操作は前報と同様である。

2. 1. 3 分析および試験法

分子量測定、酸価、水分、溶解性および熱安定性試験は前報と同様である。粘度の測定は気泡粘度計を使用した。

2. 2 ウレタン化

2. 2. 1 原 料

側鎖の異なる各種のAPFの分子量の差が大きいと比較検討するのに不都合なので、分子量を調節して使用した。また、比較のために、アセチレニックポリホルマル(以下APAと略記する)およびポリエチレングリコール(以下PEGと略記する)も使用した。

Table 1に使用したAPA, APFおよびPEGの分子量を示した。

ジイソシアナートは、市販一級品の2, 4-トリレンジイソシアナート(以下2, 4-TDIと略記する)をそのまま使用した。

触媒は、金属キレートのフェリックアセチルアセトネート(以下Fe(AA)₃と略記する)を使用した。

昭和44年9月13日受理

* 東洋大学工学部, 埼玉県川越市藤井中野台

Table 1 Molecular weight of APA, APF and PEG used in the reaction with 2, 4-tolylenediisocyanate

Diol	Molecular weight ^{a)}
APA, side chain	
CH ₃	600
C ₂ H ₅	680
C ₃ H ₇	820
C ₆ H ₁₃	620
APF	730
PEG	600

^{a)} Determined from hydroxy value

溶媒は、1, 4-ジオキサンを水酸化カリウムで一昼夜乾燥後、さらに金属ナトリウムで一昼夜乾燥後蒸留して使用した。

2. 2. 2 速度測定法

反応は、ジオキサン中 25, 35 および 45°C で行なった。ジオールと 2, 4-TDI とのモル比は 1:1 で、初濃度をそれぞれ 0.05 mol/l に調製した。触媒の Fe(AA)₃ は反応剤の 5 mol% 添加した。イソシアナートの定量は、ジ-n-ブチルアミンを用いる改良 Stagg²⁾ 法によった。反応液は黒褐色に着色して指示薬は使用できないため、電位差滴定を行なった。

2. 2. 3 ポリウレタンの熱安定性試験

試料の調製法。前項の実験で残った反応液を 45°C で 48 時間反応させた後、多量のメタノール中に注入し、沈殿したポリウレタンを濾過し、メタノールでよく洗った後真空乾燥した。

熱安定性試験。島津 DTI-10 型示差熱分析装置によった。測定条件は、昇温速度; 10°C/分, 雰囲気; 空気, 試料充填法; 白金セルに直接充填 で行ない、分解開始温度を求めた。

3. 結果と考察

3. 1 APA の合成

Table 2 に反応時間と数平均分子量との関係を示した。

Table 2 から明らかなように、反応時間とともに数平均分子量は大きくなり、減圧下の加熱により、さらに数平均分子量は大きくなることが認められる。前報の APF は 2,400 まで分子量を増加させることができたが、本報では 1,500 を越える分子量をもつ APA は得られなかつた。この理由は、用いたアルデヒド類がパラホルムアルデヒドより立体障害が大きいことによると推測される。E. Schonfeld¹⁾ は、チオジエチレングリコールとアルデヒド類との反応で、ベンズアルデヒドおよびパラホルムアルデヒドを用いた場合の生

成物の数平均分子量は、それぞれ 1,610, 2,270 となつたと報告している。これらの結果においても、アルデヒド類による立体障害が分子量の大きさに影響することが認められている。

Table 2 Relationship between reaction time and number-average molecular weight of APA

Reaction time (min)	Molecular weight ^{a)} R of Aldehydes R-CHO used				
	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	C ₆ H ₁₃	CH=CH-CH ₃
20	400	590	470	650	570
40	770	730	600	810	590
60	920	980	750	870	620
120	930	1,000	930	950	640
180	960	1,100		990	700
300	980	1,200	1,100		
360				1,100	720
420			1,200		860
+120 ^{b)}	1,000	1,400	1,500	1,200	1,300

^{a)} Determined from hydroxy value

^{b)} Heating in vacuum

APA の分析および試験結果を Table 3 に示した。

Table 3 Properties of APA

	Side chain of APA				
	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	C ₆ H ₁₃	CH=CH-CH ₃
Molecular weight	1,000	1,400	1,500	1,200	1,300
Specific gravity	1.17	1.12	1.07	1.06	1.10
Hydroxy value	111	81.2	76.1	93.4	85.7
Acid value	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1
Water content (%)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Heat of combustion (cal/g)	7,030	8,360	8,660	9,590	7,150
Solubility parameter	9.1	8.9	8.6	8.8	7.8

燃焼熱および Solubility parameter は、APA の側鎖の種類によつて影響され、密接な関係があることが明らかである。

3. 2 ウレタン化

Fe(AA)₃ 存在下での APA と 2, 4-TDI との反応は、みかけ上二次で進行した。Fig. 1 に二次反応のプロットを示した。比較のために用いた APF および PEG も二次依存性を示した。求めたみかけの速度定数と Fig. 2 のアレニウスプロットから得られた活性化エネルギーを Table 4 に示した。

三重結合を含む APA および APF は PEG に比べて、反応速度はかなり遅い。アルコールの反応性は

アルコールの構造, 特に水酸基に隣接している基によつて影響され, 隣接基の電子吸引力は反応性を減少させることが認められている⁵⁾. APA および APF と PEG の水酸基近傍の構造は下記のごとくである.

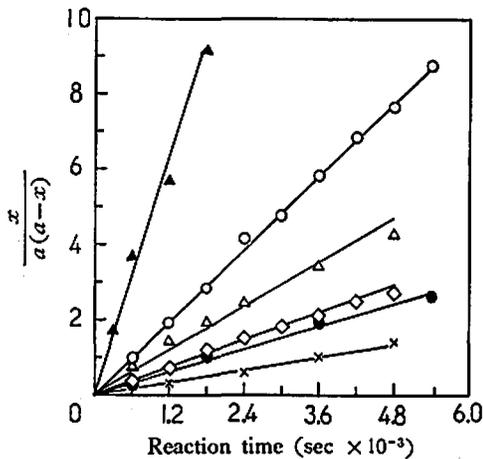


Fig. 1 Plots of $\frac{x}{a(a-x)}$ vs. reaction time in urethane formation of acetylenic polyacetal ($\text{HO}-(\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2-\text{O}-\text{CH}-\text{R})_n-\text{H}$) at 35°C

- $R=\text{CH}_3$ -△- $R=\text{C}_2\text{H}_5$
- ◇- $R=\text{C}_3\text{H}_7$ -●- $R=\text{C}_6\text{H}_{13}$
- x- $R=\text{H}$ (Acetylenic polyformal)
- ▲- Polyethylene glycol (PEG)

Table 4 Second order reaction rate constants and activation energies for the urethane formations

Diol	$k \times 10^4 (\text{l mol}^{-1} \text{t}^{-1})$			E_a (kcal/mol)
	25°C	35°C	45°C	
APA, side chain				
CH_3	5.70	16.3	37.7	12.8
C_2H_5	4.44	9.78	18.3	10.7
C_3H_7	2.38	6.25	11.5	10.9
C_6H_{13}	2.28	5.28	8.88	9.15
APF	—	2.78	7.78	20.6
PFG	29.4	45.3	—	8.10

APA, APF $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$

PEG $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$

APA および APF の反応性が PEG のそれより小さいということは, 三重結合の影響によると考えられ, 三重結合は遅延効果を示すものと推測される。W.Cooper ら²⁾ によれば, ブテン-1, 4-ジオール,

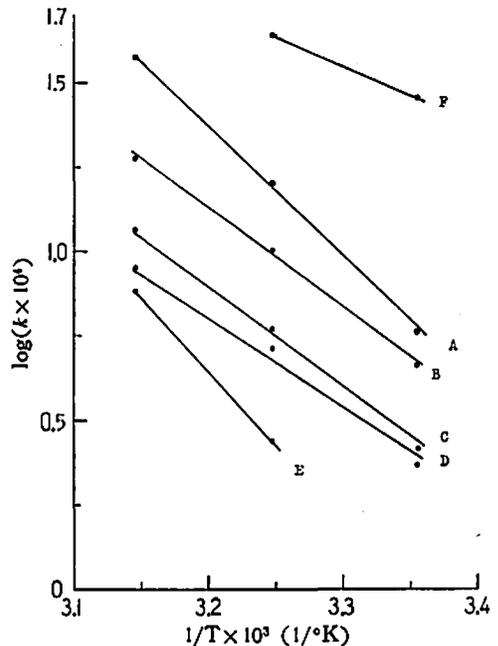


Fig. 2 Arrhenius plots for urethane formation of acetylenic polyacetal
 A... $R=\text{CH}_3$ D... $R=\text{C}_6\text{H}_{13}$
 B... $R=\text{C}_2\text{H}_5$ E... $R=\text{H}$
 C... $R=\text{C}_3\text{H}_7$ F...PEG

ブテン-1, 4-ジオールおよびブタン-1, 4-ジオールと μ -フェニレンジイソシアナートとの反応で, 速度定数 ($k \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$) は, それぞれ 0.6, 4.0, 9.0 と求められており, 三重結合の遅延効果が認められる。

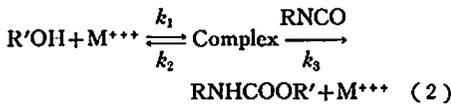
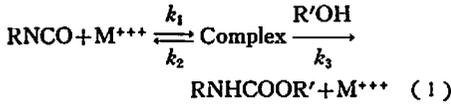
APA の側鎖は水酸基から遠く離れているが, 反応速度にいちじるしい影響をおよぼしている。側鎖が立体的に大きければ大きいほど, 速度定数は小さな値となっている。側鎖は水酸基に隣接していないために, 水酸基の反応に, 直接立体障害として関与するとは考えられない。むしろ, 分子運動に関係すると考えられる。したがって, 側鎖が大きいほど分子運動は小さくなり, 側鎖の違いによる速度定数の差は分子運動の差と密接な関係があると推測される。

APF は実験温度の範囲内でいずれの APA より小さな速度定数の値を示した。APF は APA において $R=\text{H}$ に相当する。したがって, 立体的に大きなアルキル基をもつ APA より分子運動は盛んで, 反応速度は APA より大きいことが予測されるが, 実際にはいずれの APA よりも小さい。APF は結晶性の固体であるため, エーテル結合と水酸基との相互作用は大きいと考えられる。さらに, 反応溶媒のジオキサンとの相互作用も APA と比べると大きいと思われる。これらの相互作用により, 反応性の減少をもたらしたと推

測される。

各種の APA と 2, 4-TDI との反応における活性化エネルギーは、速度定数が大きい反応ほど、大きな活性化エネルギーの値を示している。これは、Fig. 2 の ABCD の直線から、直線自由エネルギー関係におけるいわゆる等速関係⁹⁾ $\Delta F^\ddagger = \Delta H_0^\ddagger - (T - \beta)\Delta S^\ddagger$ が成り立ち、しかも等速温度 β は実験温度よりかなり低いところにあることがわかる。これらの結果は置換基効果に関してエントロピー項の寄与が大きいことを示している。

金属イオン存在下でのウレタン化は、次の二つの機構が考えられている^{7,9,10)}。



式 (1) は金属イオンはイソシアナートと錯体を生成し、反応速度はアルコールの初濃度に依存することを意味する。式 (2) は金属イオンはアルコールと錯体を生成し、反応速度はイソシアナートの初濃度に依存することを意味する。川口ら¹⁰⁾は、ジブチルチンジラウレート触媒下でのジブチルメタン *p, p'*-ジイソシアナートとジオールの反応において、一定触媒濃度で、二次速度定数のイソシアナートあるいはアルコール初濃度への依存性を検討した結果、ポリエチレンプロピレンアジペート、ポリブチレンアジペートおよびエチレングリコールモノアセテートは式 (1) の、エチレングリコールは式 (2) の、ブタン-1, 4-ジオールは式 (1), (2) 両方の反応機構をとることを報告している。K. C. Frisch ら^{11,12)}は、核磁気共鳴法により、1-メトキシ-2-プロパノールとジブチルチンジラウレートとの錯体生成を確認した。すなわち、アルコールの一定濃度下で、触媒を増加させると、水酸基のプロトンのケミカルシフトは低磁場へ移動し、触媒濃度対ケミカルシフトのプロットは当量点が存在する。この結果はアルコールと触媒との錯体生成によると説明している。また、ナフテン酸コバルト触媒では、触媒濃度対ケミカルシフトのプロットは当量点のない直線関係であることから、アルコールと触媒との錯体は安定な錯体であると説明している。

APA と 2, 4-TDI との反応が式 (1), (2) のいずれかによるかは本研究においては検討していないが、式 (2) の機構で進行すると考えると、ウレタン (*u*) の生成速度は次のようにして求められる。ただし、錯体の濃度を *x* とし、錯体生成段階の平衡関係は成立し

てないとする。

$$\frac{d[u]}{dt} = k_3[\text{RNCO}][\text{Complex}] \quad (3)$$

定常状態法を用いると、

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Complex}]}{dt} &= k_1[\text{R}'\text{OH}]\text{M}^{+++} \\ &\quad - k_2[\text{Complex}] \\ &\quad - k_3[\text{RNCO}][\text{Complex}] = 0 \end{aligned} \quad (4)$$

加えた M^{+++} の初濃度を C_0 とすると

$$[\text{M}^{+++}] = C_0 - [\text{Complex}] \quad (5)$$

式 (4) と式 (5) より

$$[\text{Complex}] = \frac{k_1[\text{R}'\text{OH}]C_0}{k_1[\text{R}'\text{OH}] + k_2 + k_3[\text{RNCO}]} \quad (6)$$

式 (6) を式 (3) に代入してウレタンの速度式が得られる。

$$\frac{d[u]}{dt} = \frac{k_1 k_3 C_0 [\text{RNCO}][\text{R}'\text{OH}]}{k_1[\text{R}'\text{OH}] + k_2 + k_3[\text{RNCO}]} \quad (7)$$

ここで、アルコールおよびイソシアナートの初濃度を *a* とし、ウレタンの濃度を *x* として積分すると次式が得られる。

$$-\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} + \left(\frac{k_1+k_3}{k_2}\right) \ln \frac{a}{a-x} = \frac{k_1 k_3}{k_2} C_0 t \quad (8)$$

式 (8) において、左辺の $1/(a-x) - 1/a$ は二次反応の項で、 $(k_1+k_3)/k_2 \ln a/a-x$ は一次反応の項である。したがって、 $(k_1+k_3)/k_2$ が小のときに二次反応となる。さらに、錯体生成段階の平衡関係が成立する条件下、すなわち $k_1, k_2 \gg k_3$ では、平衡定数 $K = k_1/k_2$ とおいて、式 (8) は次のようになる。

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} + K \ln \frac{a}{a-x} = k_3 K C_0 t \quad (9)$$

式 (9) において、 K が小のとき二次反応となる。

3.3 粘度および熱安定性

APA の側鎖の炭素数と粘度および分解温度との関係を Fig. 3 に示した。粘度測定に用いた試料は Table 3 に示した数平均分子量であるため、各種の APA の分子量差による粘度の変動を考慮しなければならないが、Fig. 3 のごとく側鎖の炭素数は粘度にいちじるしい影響をおよぼしている。APA の分解温度は APF の分解温度 (140°C) より高く、側鎖の炭素数の増加とともに高い分解温度を示した。各種の APA から調製したポリウレタンは APA 単独と同様に、炭素数の増加とともに分解温度は上昇した。また、APA より高い分解温度を示した。ウレタン結合は強い水素結合能力をもち、分子間相互作用が大きく働く。したがって、高分子鎖の分解に対しての抵抗力が大きいと考えられる。

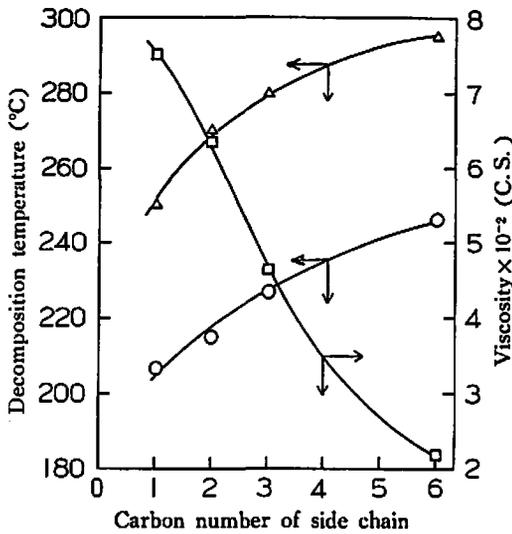


Fig. 3 Effects of side chain of acetylenic polyacetals on decomposition temperature and viscosity

-○-, -□-...Acetylenic polyacetals
 -△-...Polyurethanes prepared by the reaction of acetylenic polyacetals with 2, 4-tolylene diisocyanate

4. 総括

(1) 前報において、2-ブチン-1, 4-ジオールとパラホルムアルデヒドとの反応により合成した APF を燃料結合剤に応用する際、樹脂状固体であるため、成形性が悪く、しかも熱安定性が悪いという欠点があった。これらの欠点を改良する目的で、アルデヒド成分を変えて同様な方法でアセチレニックポリアセタル (APA) を合成した。これらの APA は、アルデヒド成分より導入された側鎖により結晶化が妨げられ、高

粘性液体として得られた。さらに、熱分解温度は APF より高く、側鎖の炭素数の増加につれ高くなることが認められた。また、APA から調製したポリウレタンの熱分解温度は、APA 単独より約 50°C 高く、ウレタン結合の分解温度への寄与が大きいことが認められた。

(2) Fe(AA)₃ 存在下での APA のウレタン化速度は PEG より速く、水酸基に隣接した三重結合の影響が認められた。さらに、水酸基から遠く離れている側鎖はウレタン化速度に影響をおよぼし、側鎖の炭素数が増加するほど、反応性を減少させ、置換基効果に関してエントロピー項の寄与が大きいことを示した。(本研究は昭和43年度秋季研究発表講演会で発表した)

文献

- 1) 清水, 橋本, 笠間, 山下; 工業火薬協会誌, 28, 386 (1967)
- 2) W. Cooper, R. W. Pearson and S. Darke; Ind Chemist, 36, 121 (1960)
- 3) H. E. Stagg; Analyst, 71, 557 (1946)
- 4) E. Schonfeld; J. Polymer Sci, 43, 277 (1961)
- 5) J. R. Fischer; Tetrahedron, 19, 97 (1963)
- 6) J. E. Leffler; J. Org. Chem., 20, 1202 (1955)
- 7) J. W. Britain and P. G. Gemeinhardt; J. Appl. Polymer Sci., 4, 207 (1960)
- 8) H. A. Smith; *ibid.*, 7, 85 (1963)
- 9) J. Robins; *ibid.*, 9, 821 (1965)
- 10) 川口, 松林; 日本化学会第22年会講演, (1969)
- 11) K. C. Frisch, S. L. Reegen and W. V. Floutz; J. Polymer Sci., A-1, 5, 35 (1967)
- 12) K. C. Frisch, S. L. Reegen and B. Thir; *ibid.*, C, No. 16, 2191 (1967)

Studies on Acetylenic Propellants

Part 2. Synthesis of Acetylenic Polyacetals and Their Urethane Formations

by K. Matsunaga, K. Takesako and T. Yamashita

Hydroxy terminated acetylenic polyformal that reported in previous paper has a low decomposition temperature, and poor castability because of resinous solid.

In order to improve these properties, acetylenic polyacetals were synthesized by the reaction of 2-butyne-1 4-diol with aliphatic aldehydes R-CHO, where R are -CH₃,

$-C_2H_5$, $-C_3H_7$, $-C_6H_{13}$ and $-CH=CH-CH_3$. Resulting products were viscous liquid, ranging from 1,000 to 1,500 of the average molecular weight, and showed higher decomposition temperature than acetylenic polyformal.

The kinetics of the reaction of these polyacetals with 2, 4-tolylenediisocyanate in 1, 4-dioxane was investigated in the presense of ferric acetylacetonate. Side chain R away from hydroxy group has influenced on the reactivity of hydroxy group. As R is more bulky group, as the rate of the reaction reduced. The reactivity of polyacetals was much lower than that of polyethyleneglycol. It was found that triple bond adjacent to hydroxy group has a pronounced effect upon the reactivity of hydroxy group and plays retarding role.

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Toyo University, Kujirai, Kawagoe, Saitama, Japan.)
