

ペンタエリトリットトリナイトレート アクリレート の合成および重合

山下 忠孝・守屋 雅文*

要旨：ペンタエリトリットトリナイトレート アクリレート(以下 Petrin A とする)を、ジメチルアニリン中 20°において、ペンタエリトリットトリナイトレートとアクリル酸クロリドより合成した。生成物は白色粉末で融点は 77°であった。Petrin A のラジカル重合として、アゾビスイソブチロニトリルを開始剤として、塊状重合(80°)および溶液重合(アセトン, 60~72°)を行なった。塊状重合により得られたポリマーはほとんどの有機溶剤に不溶で、白色または微黄色であった。溶液重合は均一系で進行し、得られたポリマーは白色で、アセトン、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトンなどには可溶であった。可溶性および不溶性ポリマーにつき、赤外吸収スペクトル分析と示差熱分析を行なったが、差異は認められなかった。アセトン溶液中 60°の重合においては、重合速度は開始剤濃度の 1/2 乗に比例し、正規のラジカル重合を行なうことが認められた。また全重合のみかけの活性化エネルギーは 13.4 kcal/mol であった。

1. 緒 言

ニトロポリマーに関連する研究の中で、多価アルコールの硝酸エステルの高分子化が興味もたれる。ペンタエリトリットトリナイトレート アクリレート(以下 Petrin A とする)は分子中に三つの硝酸エステル基を含むために、酸素含有量(54.1%)が高く、固体ロケット推進剤の燃料結合剤などへの応用が期待できる。最近の US 特許¹⁾に、Petrin A の推進剤への応用がみられるが、モノマー合成および重合に関しては明らかでない。筆者らは、ジメチルアニリン存在下で、ペンタエリトリットトリナイトレート(以下 Petrin とする)とアクリル酸クロリドとの脱塩酸反応を種々の条件下で行ない、最高収率 74% で Petrin A を合成し、次に Petrin A をラジカル重合法により重合させポリマーをえた。

2. 実 験

2.1 原料および試薬

ペンタエリトリット：市販品 m. p. 162°. ジベン

昭和44年5月15日受理

* 京洋大学工学部 応用化学科 埼玉県川越市設井

ザル法²⁾による純度 96.8%。

アクリル酸クロリド：アクリル酸と三塩化リンより合成した³⁾。b. p. 50~52°/135 mmHg

2. 2,-アゾビスイソブチロニトリル(以下 AIBN とする)。市販品をエタノールより二度再結晶して使用。

溶剤は常法により精製、再蒸留して用いた。

2.2 モノマー合成法

Petrin：三段法⁴⁾と一段硝化法⁵⁾によつた。

Petrin A：Petrin とアクリル酸クロリドとの脱塩酸反応により合成した。

2.3 重 合 法

所定量のモノマー、開始剤および溶剤を重合管にしこみ、アセトンドライアイス浴で十分に冷却し、減圧脱気、窒素置換の操作をくり返し、最後に減圧下で直ちに溶封した。封管を所定温度の恒温槽中で静置重合させた。所定時間後、封管の内容を大量のメタノール中に投入し、生成ポリマーを沈殿させ、ろ過し、さらに熱メタノール中で十分洗い、減圧乾燥させた。重合速度は乾燥後のポリマー収量より計算した。

2.4 分 析 法

2.4.1 赤外吸収スペクトル。日立 EPI 2 型赤外分光光度計を用い、KBr 錠剤法で測定した。

2.4.2 示差熱分析(DTA)。生成ポリマーおよびモノマー約 10mg を島津 DT-10 型示差熱分析装置を用い、昇温速度 10°/分で測定した。

2.4.3 粘度測定。メチルエチルケトンを溶剤とし、オストワルド粘度計を用い、30°で測定し、極限粘度 $[\eta]$ を求めた。

3. 結果および考察

3.1 Petrin A の合成

3.1.1 三段法による Petrin の合成

i) ペンタエリトリットテトラアセテート(PETA)。蒸留装置つき反応容器に、無水酢酸 2 モルをとり、濃硫酸約 1 ml を加えて、沸とうしないような速度で、ペンタエリトリット(以下 PE とする) 0.5 モルを加える。油浴の温度を 140°にあげ、酢酸を留出させる。理論量留出したら、反応混合物を碎水中に注ぐと

結晶が析出するから、ろ過し、活性炭脱色し後再結晶する。

m. p. 82° (文献値 83°) 収率 47% であつた。濃硫酸添加量をふやすと炭化物が増加する。

ii) ペンタエリトリットモノアセテート (PEMA) の合成。PE 80 g と PETA 50 g の混合物を、1 g の炭酸カリの存在下で 180~185° で 16 時間加熱する。反応混合物を 160~205°/2~4 mmHg で蒸留し、留分を 500 ml の熱アセトンで処理し、不溶 PE をろ過する (約 48g)。ろ液を 200 ml まで減圧濃縮し、これに 100 ml のエーテルを加える。20 時間放置するとさらに PE が析出する (約 1g)。溶媒をのぞき 300 ml のエーテルで抽出すると、収量 34.5 g の PEMA がえられる。塩化エチレンから再結晶すると、m. p. 69.5~70°。反応した PE 基準の収率は 71.7% であつた。

iii) ペンタエリトリットモノアセテートトリナイトレート (PEMATN) の合成

5 g の PEMA を、空気攪拌しながら 0° に冷却した 60 g の純硝酸に加える。0° で 2 時間攪拌後、反応物を氷上に注ぎ、生成した白色結晶をろ過水洗し、エタノールから再結晶する。m. p. 87~88° 収率ほぼ理論量。

iv) Petrin の合成

100 g のアセトンに 30 g の PEMATN をとかし、50 g の水にとかしたカセイソーダ 5 g の溶液に加える。これに 50 g のエタノールを加え均一溶液をつくる。30 分後反応混合物を 1 N. HCl で中和し、溶媒をとばす。有機層を二度水洗して後減圧蒸留して、21.5 g の粘稠な油状生成物をえた。m. p. 26~28° 収率 93.6% ii)~iv) による三段法では、PE 基準の全収率は 52.3% であつた。

3.1.2 一段硝化法による Petrin の合成

三段法は工程が複雑な上、全収率が良好ではない。硝酸エステル化は可逆反応で、生成エステルの窒素量は使用した酸組成に依存する。筆者らはかつて、PE の硝酸硝化の際、PETN 生成の限界酸組成は、廃酸組成で HNO₃ 約 80% であり、これ以下では分解がおこりやすいことを見出した²⁾。この分解は低硝化物によると思われた。A. T. Camp らは³⁾、硫酸 40%、硝酸 40%、水 20% の混酸組成により、PETN と Petrin が生成すると報告している。

約 80% 硝酸 198 g に尿素 3 g を加えて、液が清澄になるまで空気攪拌を行なう。冷却後、0~5° で PE 50 g を添加する。添加後 -10° まで冷却し、あらかじめ 0° に冷却した 80% 硫酸 198 g を、-5~-10° の温度が保てる速度で滴下する。空気攪拌を 2

時間続け、反応物を 100 g の氷上に注ぐ。吸引ろ過し水洗後、10 g の炭酸アンモニアを加えた 140 ml のアセトン中で、50° でとかす。水 60 ml、エタノール 40 ml を加え、アセトン-水-エタノール比が 7:3:2 になるようにして、1 時間放置する。PETN が析出するからろ過する (約 37g)。ろ液に 50 ml の水を加え 16 時間放置すると、さらに PETN が析出するからろ過する (約 3g)。PETN の収率は 36%。ろ液を 100 ml の水で振とうして、下層の有機物を分離し、60°/2 mmHg で低沸点物をのぞくと Petrin がえられる。45 g、収率 47% であつた。精製はアセトン-水-エタノール混合溶媒か、塩化メチレンがよい。

一段硝化法は反応中分解をおこす危険性があるが、工程が簡単である。

3.1.3 Petrin A の合成

Petrin 1 モルとジメチルアニリン (DMA と略) 1~4 モルをフラスコ中で攪拌冷却してから、アクリル酸クロリド 1 モルを少量ずつ加える。温度は 30° 以下に保つ。反応物を氷中に注ぐ。メタノールを加え、沈でんに付着しているジメチルアニリンをとかしてから、ろ過水洗する。メタノール再結晶物の m. p. 78°。収率は 50~74% であつた。

ジメチルアニリンは HCl 吸収剤兼溶媒として作用するので、収率 (Petrin 基準) への影響は大きい (Fig. 1)。エーテル存在下の効果が逆なのは、petrin A がエーテルに不溶のため、全体として低収率になることによると思われる。

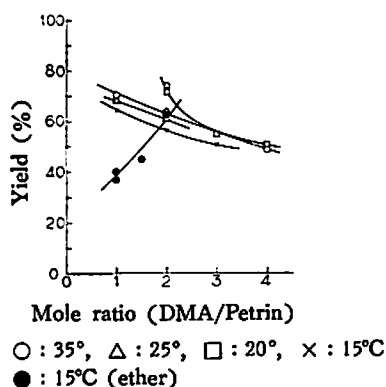


Fig. 1 Relationships between the yield (based on Petrin) and DMA-Petrin ratio in the synthesis of Petrin A

3.2 Petrin A の重合

3.2.1 Petrin A のラジカル単独重合およびポリマーの性質

Petrin A は比較的容易にラジカル単独重合を行なう。80°, AIBN 濃度 1.5% における塊状重合では、1~2 時間で重合率 100% に達した。ポリマーは白色または微黄色で元素分析値はモノマー値と一致した。アセトン, DMF, MEK, ベンゼンなどほとんどの有機溶媒に不溶であった。一方アセトン溶液重合によりえられたポリマーは、これら溶媒に可溶で、クロロホルム, 四塩化炭素, 熱メタノールなどに不溶であった。

これらポリマーの IR スペクトルを Fig. 2 に示したが、差異は認められなかった。C=C 結合の消失による変化は NO₂ 基の強吸収のため明らかでないが、 $\nu_{\text{C}}=0$ にもとづく 1075 cm⁻¹ の吸収はポリマーでは消失し、1175 cm⁻¹ 付近に新しい吸収が現れた。

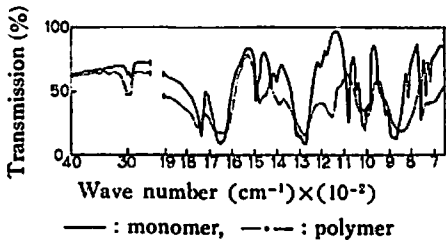


Fig. 2 Infrared spectra of Petrin A

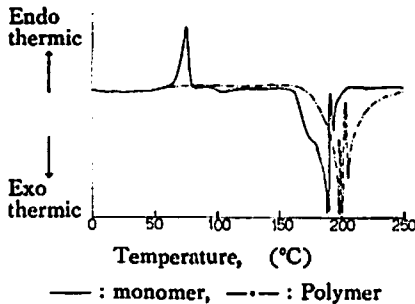


Fig. 3 Differential thermal analysis curves for Petrin A

DTA 曲線を Fig. 3 に示したが、モノマーの融解ピーク (75°) はポリマーでは消失した。DTA において可溶性および不溶性ポリマーの差異は認められなかった。種々の条件下でえられたポリマーの極限粘度 ($[\eta]$) を表 1 に示したが、モノマー濃度の低下, 開始剤濃度の増加とともに $[\eta]$ 値は低下することが認められた。

住友ら⁹⁾の式 $[\eta] = 5.33 \times 10^{-3} P_n^{0.66}$ (ポリエチルアクリレート, アセトン, 30°C) および Meyerhoff らの式⁷⁾ $[\eta] = 7.15 \times 10^{-3} M^{0.73}$ (ポリブチルアクリレート, アセトン) から, $[\eta] = 0.254$ のときの分子量を計算すると, 前式から約 1.1×10^5 , 後式から 5.3×10^4 のオーダーでポリ Petrin A の分子量が推定された。

Table 1 Intrinsic viscosities in the resulting Petrin A polymers.

[M] mol/l (in acetone)	[AIBN] $\times 10^{-3}$ mol/l	Temp (°C)	Time (min)	Conversion (%)	$[\eta]$
1.10	1.87	60	210	69.24	0.282
1.10	3.33	60	80	74.02	0.273
1.10	13.26	60	25	68.55	0.254
1.10	13.26	60	35	71.44	0.274
1.10	5.57	72	15	52.58	0.120
0.56	3.88	60	17hr	69.16	0.065

3.2.2 Petrin A の重合速度

Petrin A はアセトン 1 ml に 0.5 g 以下しか溶解せず、重合速度がきわめて早いので、開始剤濃度の影響のみを検討した。

Fig. 4 に 60° における、種々の AIBN 濃度での時間-重合率の関係を示す。これら直線の傾きから重合速度 (R_p : mol/l.sec) を求め、 R_p と [AIBN] の濃度の関係を Fig. 5 に示した。明らかに両者間に直線関係が成立し、Petrin A のラジカル重合においては、停止反応が、通常のラジカル重合と同様に 2 分子的におこっていることを示す。すなわち $R_p \propto [AIBN]^{0.5}$ となり、エステル側鎖中に 3 個の硝酸エステル基を含むにもかかわらず、Petrin A は正規のラジカル重合を行なうことがわかる。

表 2 に 60°, 65° および 72° における R_p を示す。アレニウス式に従って $\log R_p$ と $1/T$ とのプロットを Fig. 6 に示す。この傾きからみかけの全重合反応の活性化エネルギーを計算すると $E_a = 13.4$ kcal/mol となった。通常のビニルモノマーの活性化エネルギー (約 20~30 kcal/mol) とくらべると、予期したより小さかった。この事実はエステル側鎖中の硝酸エステル基の電子吸引性が強いこと、反応性が増加し、極

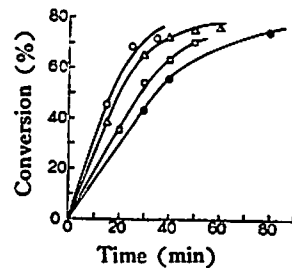
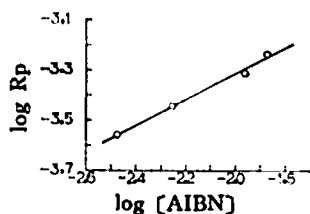
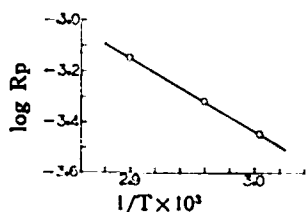


Fig. 4 Time-conversion curves for the polymerization of Petrin A
 [M]: 1.10 mol/l,
 [AIBN]: 13.26 (○), 10.87 (△), 5.57 (□)
 3.33 (●) $\times 10^{-3}$ mol/l in acetone, 60°C



[M]: 1.10 mol/l in acetone at 60°C

Fig. 5 Relationship between R_p and [AIBN] for the polymerization of Petrin A



[M]: 1.10, [AIBN]: 5.57×10^{-3} mol/l in acetone

Fig. 6 Relationship between $\log R_p$ and $1/T$ for the polymerization of Petrin A

Table 2 Results of polymerization of Petrin A

Temp. (°C)	$R_p \times 10^{-4}$ (mol/l·sec)
60	3.39
65	4.88
72	7.15

[M]=1.10, [AIBN]= 5.57×10^{-3} mol/l in acetone

性効果が大きいと推察される。

大津ら⁹⁾は種々のアルキル アクリレートとスチレンとの共重合を行ない、アルキル アクリレートモノマーの基準ラジカルに対する相対反応性がアルコキシ置換基の極性に依存し、立体因子に依存しないことを報告していることから上記考察は支持される。電子吸引性の強い3ケの硝酸エステル基を含むアルコキシ置換基の Petrin A の反応性におよぼす極性および立体効果の分離は、種々の基準モノマーとの共重合反応を行なえば、さらに明らかになるとと思われる。

付記：実験に協力された森山茂男、間建一の両君に感謝いたします。

文 献

- 1) R. F. Preckel; USP. 3116,597 (1964)
- 2) 隠波, 山下, 田中; 工火協誌, 15, 282~ (1954)
- 3) C. E. Rehberg, M. B. Dixon, C. H. Fisher; J. Am. Chem. Soc., 208 (1945)
- 4) N. S. Marans, D. E. Elrick, R. F. Preckel; J. Am. Chem. Soc., 76, 1304~6 (1954)
- 5) A. T. Camp, N. S. Marans, D. E. Elrick, R. F. Preckel; *ibid.*, 77, 751~2 (1955)
- 6) 住友, 八浜, 高化, 11, 65 (1954)
- 7) G. Meyerhoff; Fortschr. Hochpolymer. Forsch., 3, 59 (1961)
- 8) T. Otsu, T. Ito, T. Fukumizu, M. Imoto; Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 2257 (1966)

Preparation and Polymerization of Pentaerithritol Trinitrate Acrylate

by T. Yamashita and M. Moriya

Pentaerithritol trinitrate acrylate (Petrin A) was prepared in the presence of dimethylaniline with the reaction of pentaerithritol trinitrate with acrylic chloride. The product was white powder melted at 77°C.

Bulk and solution polymerizations of Petrin A with AIBN initiator were studied. The polymer produced from the bulk polymerization was insoluble in almost solvents, whereas the polymer produced from the polymerization in acetone was soluble in acetone, THF and MEK but insoluble in chloroform, carbon tetrachloride and hot methanol. The structural differences of these polymers were not observed in IR spectra and DTA curves.

In the polymerization of Petrin A in acetone, the rate of polymerization, R_p (mol/l·sec), was proportional to the square root of AIBN concentration, and the apparent activation energy in the overall polymerization was 13.4 Kcal/mol. It is assumed that the unexpected low value of the activation energy is attributed to the electron-attractive nature of nitrate ester group.

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