

末端カルボキシル化ポリブタジエンのエポキシ化合物による橋かけ反応

松永 勝治・山下 忠孝*

末端カルボキシル化ポリブタジエン (CTPB) の多官能エポキシドによる橋かけ反応の特徴を検討するために、それぞれのモデル化合物としてプロピオン酸とエピクロロヒドリンを用い、鉄 [III]-アセチルアセトネート触媒反応を研究した。速度データおよびプロピオン酸中での触媒の可視スペクトルから、モデル反応における鉄 [III]-アセチルアセトネートの触媒作用機構について検討した。過塩素酸アンモニウム存在下でのモデル化合物間の反応は副反応を伴うことが認められた。

CTPB を三官能エポキシドであるトリス [2,3-エポキシプロポキシ] ホスフィンオキシド (EPPO) により硬化させた。生成エラストマーの引張強さおよび伸びは、それぞれ 7.9~11.2 kg/cm², 140~310% であり、EPPO を CTPB に対する新しい橋かけ剤として混成系固体推進薬の製造に利用できるであろう。

1. 緒 言

反応基を有する液状ポリマーは成形・加工性の面で従来の固体ポリマーよりすぐれているため、最近注目されている。液状ポリマーの両端にある官能基を適当な橋かけ剤と反応させ、三次元網状化させうるものはテレキリックポリマー (Telechelic polymer) と呼ばれ、官能基あるいは性状の異なる多数の製品が市販されている。これらの中で、分子の両端にカルボキシル基をもつ液状ポリブタジエン (以下 CTPB と略記) は混成系固体ロケット推進薬に利用されている。推進薬は CTPB に橋かけ剤、過塩素酸アンモニウム (以下 APC と略記)、アルミニウムおよび硬化触媒を配合して製造される。橋かけ剤としては主にポリイミン系が使用されており、トリス [2-メチル-1-アジリジニル] ホスフィンオキシドを用いた場合の反応性¹⁾²⁾および物性³⁾について報告されている。ポリイミン系のほかに、多官能エポキシ化合物も利用されている⁴⁾⁵⁾。

本研究では、CTPB に対する新しい橋かけ剤を開発する目的で、三官能性エポキシ化合物であるトリス

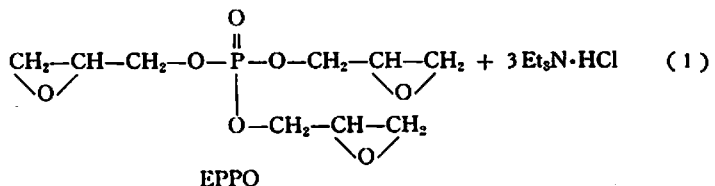
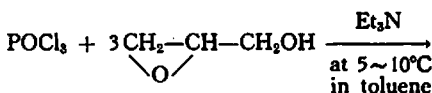
[2,3-エポキシプロポキシ] ホスフィンオキシド (以下 EPPO と略記) を用いた。硬化反応であるカルボキシル-エポキシド反応は三級アミンにより促進されることが知られている⁶⁾が、CTPB-EPPO 間の反応において、金属キレートも顕著な触媒作用を示すことが認められた。金属キレート触媒下でのカルボキシル-エポキシド反応に関する詳細な研究報告は見あたらない。それゆえ、まず CTPB および EPPO のモデル化合物として、それぞれプロピオン酸、エピクロロヒドリンを用い、これらの鉄 [III]-アセチルアセトネート (以下 FeAA と略記) 触媒反応を研究した。次に、EPPO により CTPB を硬化させ、得られたエラストマーの物理的性質を検討した。

2. 実 験

2-1 試 料

供試 CTPB は日本合成ゴム株式会社製で、カルボキシル基含有量 0.0476 equiv/100g のものである。

EPPO は文献記載の方法⁷⁾により合成した。反応式は下記のとおりである。



昭和48年6月4日受理

* 東洋大学工学部応用化学科

〒 350 川越市鯉井中野台 2,100

EPPOはオキシ塩化リンとグリシドールとの反応により合成され、一分子中に三個のエポキシドを有する微黄色の液体で、CTPBとの相溶性は極めて良い。

モデル化合物として用いたプロピオン酸は市販一級品を無水硫酸ナトリウムで乾燥後蒸留し、エピクロルヒドリンは市販一級品を二回常圧蒸留した。

触媒のナフテン酸コバルト（以下 CoNP と略記）は市販品をそのまま使用し、FeAA は市販品をベンゼン石油エーテルから再結晶する方法⁹⁾により精製した。

2-2 CTPB と EPPO との反応

所定量の CTPB、EPPO および触媒をビーカーに秤り、よく混合してからゼロ時間の分析試料を取り、恒温空気浴中60°Cあるいは80°Cに静置した。一定時間ごとに約 3g 取り出し、ベンゼン-メタノール（80：20、重量%）混合溶液に溶解させ、ブロムチモールブルー指示薬を用い、0.1N 水酸化カリウム-メタノールで滴定し、未反応カルボキシル量を求め、反応率を計算した。

2-3 プロピオン酸とエピクロルヒドリンとの反応

モノクロルベンゼン中の反応では、プロピオン酸の初濃度を0.5モルとし、エピクロルヒドリンはプロピオン酸の約10倍モル使用した。触媒を FeAA とし、その濃度を 5×10^{-4} モルとした。反応は恒温油槽（ $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ）中 75°C、85°C、95°C、105°C で行った。経過時間ごとに試料を取り出し、前項と同様な滴定法により未反応カルボキシルを定量した。

溶媒を用いない反応では、プロピオン酸 0.1 モル、エピクロルヒドリン 1.1 モル、FeAA 1.0×10^{-3} モルとし、94°C で行った。経過時間ごとに内容の一部を取り出し、未反応カルボキシルおよびエポキシドを定量した。エポキシドの定量はクリスタルバイオレット指示薬および 0.1N 臭化水素酸-水酢酸を用いる滴定法⁹⁾によった。

2-4 FeAA の可視スペクトルの測定

FeAA の濃度がクロロホルム中では 1.25×10^{-4} モル、プロピオン酸中では 2.50×10^{-4} モルになるように調整し、日立 EPS-2 型自記分光光度計を用い室温で測定した。

2-5 引張試験

試験片調製のための型枠は次のように作成した。板ガラス（ $15 \times 15 \text{ cm}^2$ ）の片面にシリコングリースを均一に塗り、これにポリプロピレンシートを密着させたものを二組用意する。厚さ 3mm の加硫ゴムをスペーサーとし、クリップで固定して型枠とした。この型枠に所定量の CTPB、EPPO および FeAA を混合・脱気後流し込む。これをもう一度脱気してから恒温空

気浴中80°Cで48時間硬化させ、引張試験試料とした。引張試験は試験片をダンベル2号とし、加硫ゴム試験法 JIS-K-6301-1962 に準じて行った。

2-6 膨潤試験

前項と同じ試料を用い、ベンゼン中 $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ で平衡膨潤させた。膨潤試験法は古川ら¹⁰⁾により詳細に述べられているので、これに準じた。相互作用係数 (μ) を 0.40¹¹⁾ とし、橋かけ点間分子量 (M_c) を次式¹⁰⁾によって計算した。

$$\frac{\rho}{M_c} = \frac{V_R + \mu V_R^2 + \ln(1 - V_R)}{-V_0(V_R^{1/3} - V_R/2)} \quad (2)$$

ただし、 ρ はポリマーの密度 (g/cm^3)、 V_R は膨潤ゴムに対する膨潤前ゴムの容積比率、 V_0 は膨潤溶媒の分子容 (cm^3/mol) である。

3. 結果および考察

3-1 CTPB と EPPO との反応

CTPB-EPPO 間の反応は、図1に示してあるよう

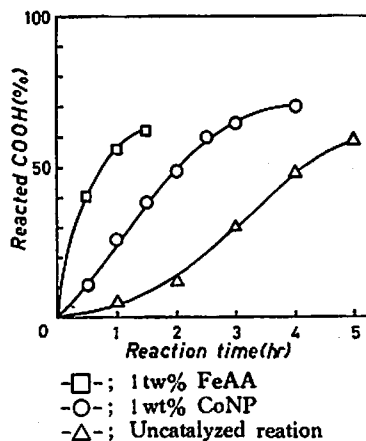


Fig. 1 Reaction of CTPB with EPPO at 80°C

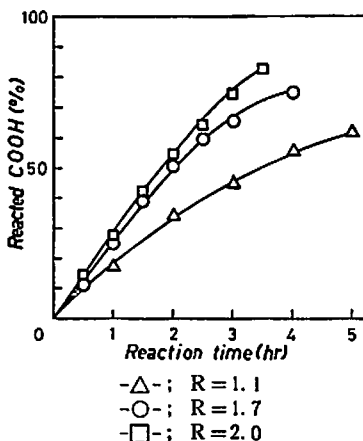


Fig. 2 Effect of epoxide/COOH ratios (R) on CTPB-EPPO reaction at 80°C Cat.; CoNP, 1wt%

に、金属キレート FeAA あるいは CoNP の添加によって促進される。

次にカルボキシルに対するエポキシドの比を変化させた場合、図 2 から明らかなように、この比の増加とともに反応速度も増大する。また図 1 および 2 はゲル化点以前の測定結果であるが、カルボキシルの最終反応度は触媒の存在にはあまり影響されず、CTPB と橋かけ剤との配合比にかなり依存することが推測される。

3-2 プロピオン酸とエピクロロヒドリンとの反応

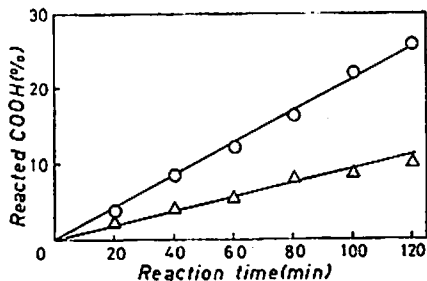
反応解析を容易にするため CTPB および EPPO のモデル化合物物の反応、すなわちプロピオン酸とエピクロロヒドリンとの FeAA 触媒反応は、エピクロロヒドリン大過剰下で一次依存性を示した。カルボン酸とエポキシドの反応は二次と考えられている¹³⁾が、著者らの条件下では擬一次反応となる。得られたみかけの速度定数を表 1 に示す。105°C における触媒存在下と不存下の速度定数を比較すると、後者は前者よりかなり小さい。また、アーレニウスプロットより求めた活性化エネルギーは 11.7 kcal/mol であるが、垣内¹²⁾の酢酸とエピクロロヒドリンとの無触媒反応における活性化エネルギーは 19.9 kcal/mol であり、本研究で求めた値に比較して極めて大きい。このように、FeAA はカルボキシル-エポキシド反応に著しい触媒作用を示す。

Table 1 Apparent rate constants for the reaction of propionic acid with an excess of epichlorohydrin in the presence of FeAA

Temp. (°C)	K _{obs} × 10 ³ (min ⁻¹)
75	1.52
85	2.26
95	3.75
105	5.44
105	0.0328*

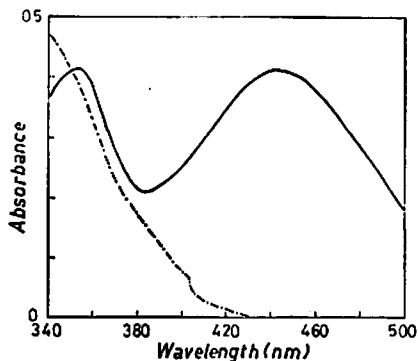
* Uncatalyzed reaction

次に、FeAA 触媒反応過程を明らかにする目的で、反応系にアセチルアセトン(HAA)を添加した場合の反応速度への影響(図 3)、および FeAA の可視スペクトルへのプロピオン酸の影響(図 4)について検討した。その結果、図 3 から明らかなようにアセチルアセトンの添加は反応速度の低下をもたらす。図 4 からは、FeAA のクロロホルム中のスペクトルは 354 と 440 nm に吸収極大が存在するが、プロピオン酸中では両者の吸収極大とも顕著な影響を受けることが認められた。



-△-; Acetylacetone, 0.01 M
-○-; None

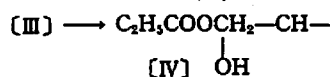
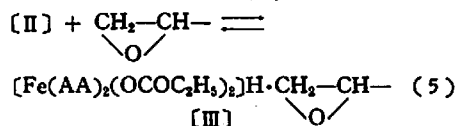
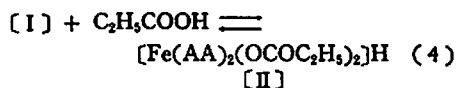
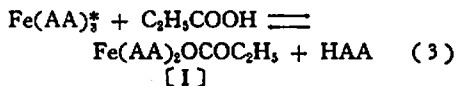
Fig. 3 Effect of acetylacetone on the reaction of propionic acid (0.5 M) with an excess of epichlorohydrin in the presence of FeAA (0.01 M) at 85°C. Solvent; Monochlorobenzene



— 1.25 × 10⁻⁴ M in chloroform
- - - 2.50 × 10⁻⁴ M in propionic acid

Fig. 4 Absorption spectra of FeAA

以上の FeAA の触媒作用、アセチルアセトン(HAA と略記)の減速効果およびプロピオン酸存在下における FeAA の可視スペクトル吸収極大の消失などを考え合わせると、FeAA の触媒作用はつぎに示す機構で進行するものと推測される。



* 反応式を書く都合上 FeAA でなく Fe(AA)₃ とした。



なおこの機構の詳細についてはひきつづき検討を行なっている。

3-3 カルボキシル-エポキシド反応への APC の影響

プロピオン酸-エピクロルヒドリン間の FeAA 触媒反応におけるカルボキシルおよびエポキシドの濃度対反応時間の関係を図5に示した。経過時間ごとのカルボキシルおよびエポキシドの変化量はほぼ一致し、副反応はほとんど認められない。

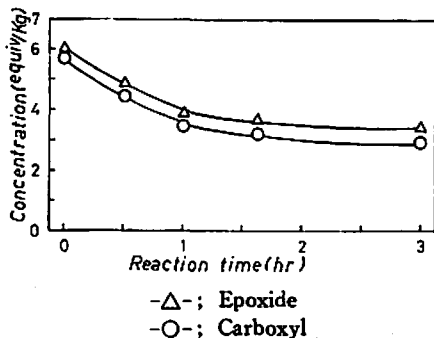


Fig. 5 Concurrent change of concentration for the reaction of propionic acid with epichlorohydrin in the presence of FeAA at 94°C

一方、その反応系にさらに APC を添加すると、カルボキシルとエポキシドの反応率に差を生じ、エポキシドよりカルボキシルの反応率の方が高くなる(図6)。また、図5と6を対比すると、APC を添加することにより反応速度が増大することが解る。このように、APC はエポキシド-カルボキシル間の反応にいちじるしい影響をおよぼす。

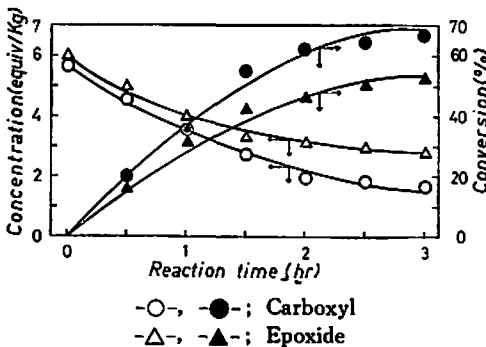
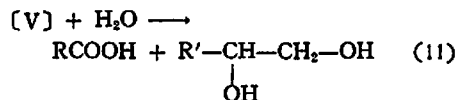
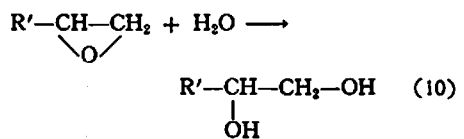
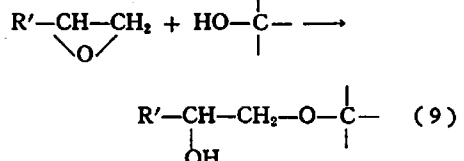
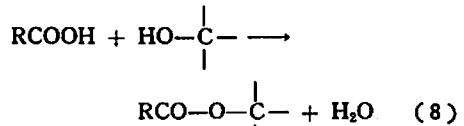
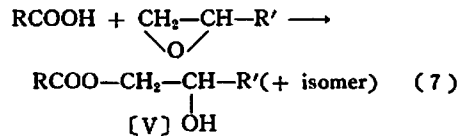


Fig. 6 Concurrent change of concentration and conversion for the reaction of propionic acid with epichlorohydrin in the presence of FeAA and ammonium perchlorate (20 wt%) at 94°C

カルボン酸とエポキシドとの反応においては、反応生成物と基質との二次反応も考えられ、次の5種類の反応が可能であるとされている¹³⁾。



APC の存在下において両官能基の反応率がともに増大した結果が得られたが、これは APC が主反応(式7)と副反応(式8~10)の両者に関与したものと思われる。しかし、両官能基の反応率間にかなりの差異が認められたことを考えると、APC は主反応よりはむしろ二次反応により大きく寄与しているものと思われる。APC が酸性であることなども考えると二次反応のうち、式(8)に特に関与してエステル化反応を促進しカルボキシル基の反応率を高くしたのではないかと推測される。

3-4 エラストマーの物理的性質

CTPB を FeAA 触媒下 EPPO により硬化させた

Table 2 Physical properties of elastomers obtained by the crosslinking reaction of CTPB with EPPO in the presence of FeAA

[Epoxide] [Carboxyl]	Tensile strength (kg/cm ²)	Elongation (%)	M _c
1.1	8.4	270	45300
1.3	10.5	300	46500
1.5	11.1	310	26600
1.7	11.2	210	21700
2.0	7.9	140	19100

エラストマーの引張および膨潤試験結果を表2に示した。表2における〔エポキシド〕/〔カルボキシル〕とエラストマーの物理的性質とは密接な関係があり、エポキシドが0.5当量程度の過剰のときに、すぐれた機械的強度を呈し、最適配合となっている。また、本研究における引張特性値はポリイミン系を橋かけ剤としたエラストマーのそれと比較しても劣らない。

M_c は予測される値*よりかなり大きい。これはEPPOによるCTPBの鎖長延長反応が支配的で分岐の確率が小さいことを示している。Strecker¹⁴⁾はCTPBのEpon X 801による硬化において、カルボキシルの最終反応率を赤外透過法あるいはATR法により求め、64~77%と報告しているが、この結果はゲル化後の反応率の上昇は僅かであることを意味するものである。CTPBをポリイミン系あるいは多官能エポキシ化合物により硬化させて得られるエラストマーの引張強さが比較的低いのは、理想的な三次元網状結合の形成が完全でなく、橋かけ密度が小さいことに起因するものと思われる。したがって、最終反応率を高め、橋かけ密度を増大させることができるならば、物性の向上が期待され、推進薬以外の用途も拓けるものと考えられる。

4. 結 論

(1) FeAA および CoNP はカルボキシル-エポキシド反応を促進し、CTPBを多官能エポキシ化合物で硬化させる場合に触媒として利用できる。

(2) APCはカルボキシル-エポキシド反応に影響をおよぼし、副反応を誘発することが認められた。

(3) CTPBをEPPOにより硬化させて得られたエラストマーの引張特性は比較的良好く、推進薬の製造

* CTPBの硬化に三官能橋かけ剤1当量用いた場合に、副反応がなく反応率が100%に達したとすると、 M_c 値はCTPBの分子量+橋かけ剤の分子量となる。

に利用できる。

なお、本研究は昭和47年度火薬工業技術奨励会研究助成金を使用した。火薬工業技術奨励会、CTPBを提供くださった日本油脂株式会社、実験に協力された三浦義正、原田清美両君に感謝の意を表します。

文 献

- 1) R. A. Strecker, A. S. Tompa; Polymer Preprints, 8, 562 (1967)
- 2) D. E. Johnson, R. S. Bruenner, A. J. Dimilo; Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., 5, 53 (1966)
- 3) K. Yamazaki, H. Tokui; Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 2174 (1965)
- 4) T. Rudy, T. Nakagawa; Chem. Abst., 71, 5029s (1969)
- 5) E. J. Mastrolia, K. Klager; "Propellants Manufacture, Hazards, and Testing" Amer. Chem. Soc. Press. (1969) p. 122
- 6) L. Shechter, J. Wynstra; Ind. Eng. Chem., 48, 86 (1956)
- 7) A. C. Mueller, C. W. Schroeder, E. C. Shokali; Chem. Abst., 52, 12895f (1958)
- 8) W. C. Fernelius, J. E. Blanch; Inorg. Syn., 5, 131 (1957)
- 9) A. J. Durbetaki; Anal. Chem., 28, 2000 (1956)
- 10) 古川淳二, 山下晋三: 日本ゴム協会誌, 30, 955 (1957)
- 11) A. J. Shvarts; Rubber Chem. Tech., 31, 691 (1958)
- 12) 垣内弘, 田中芳雄: 高分子化学, 20, 619 (1963)
- 13) H. Kakiuchi, Y. Tanaka; J. Org. Chem., 31, 1559 (1966)
- 14) R. A. H. Strecker; J. Appl. Polymer Sci., 13, 2439 (1969)

The Crosslinking Reaction of Carboxyl-Terminated Polybutadiene with Epoxy Compound

by K. Matsunaga and T. Yamashita

In order to investigate some characteristics of the crosslinking reaction of carboxyl-terminated polybutadiene (CTPB) with multifunctional epoxide, ferric acetylacetonate-catalyzed reaction between propionic acid and epichlorohydrin using as each model

compound was studied. From the kinetic data and visible spectrum of catalyst in propionic acid, ferric acetylacetonate-catalyzed reaction mechanism for the model reaction was discussed. The reaction between two model compounds in the presence of ammonium perchlorate was found to be accompanied by side reactions.

CTPB was cured with tris [2,3-epoxypropoxy] phosphine oxide (EPPO) which is trifunctional epoxide. Tensile strength and elongation at break of the resulting elastomers were 7.9~11.2 kg/cm², 140~310%, respectively. EPPO, as a novel crosslinking agent for CTPB, may be applicable to the manufacture of solid composite propellant.

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
Toyo University; Kawagoe-shi, Saitama)
