

銀塩水溶液中でのエチレンおよび他のビニール モノマーの重合および共重合

柴 田 泰 二
吉 田 敏 郎
小 坂 勇 次 郎

Homopolymerization and Copolymerization of Ethylene and Other Vinyl Monomers in Aqueous Solution of Silver Salt

Taiji Shibata
Toshiro Yoshida
Yujiro Kosaka

Polymerization and copolymerization of ethylene and other vinyl monomers were studied in aqueous solution of silver nitrate with potassium persulfate as an initiator, and it was concluded that this method could be applied only on the monomers which form π -complexes apparently with all silver salt in aqueous medium. In the polymerization of ethylene, the polymerization rate and degree of polymerization were shown in the following equations respectively.

$$R_p = K[M][I]^{0.6}$$

$$\bar{P}_n = K'[M][I]^{0.6}$$

In the copolymerization of ethylene and methylmethacrylate or vinyl chloride, ethylene and comonomer polymerized separately with two steps and the polymers obtained were homopolymers.

1. まえがき

Bier (Höchst) ら¹⁾は、1961年、濃銀塩水溶液中でエチレンが重合することを見出し、機械的性質は低圧法に類似する密度 $0.94 \sim 0.95 \text{ g/cm}^3$ の興味あるポリエチレンを得た。よく年 *Angewante Chemie* ²⁾ にその一部を紹介しているが、それ以降、これに関する研究は著者らの知るかぎりではない。

著者らはこの重合反応の追試をかね、他のモノマーにも拡張して重合、共重合の可能性ならびにその機構について検討した。

2. 試料および実験方法

[I] 重合装置

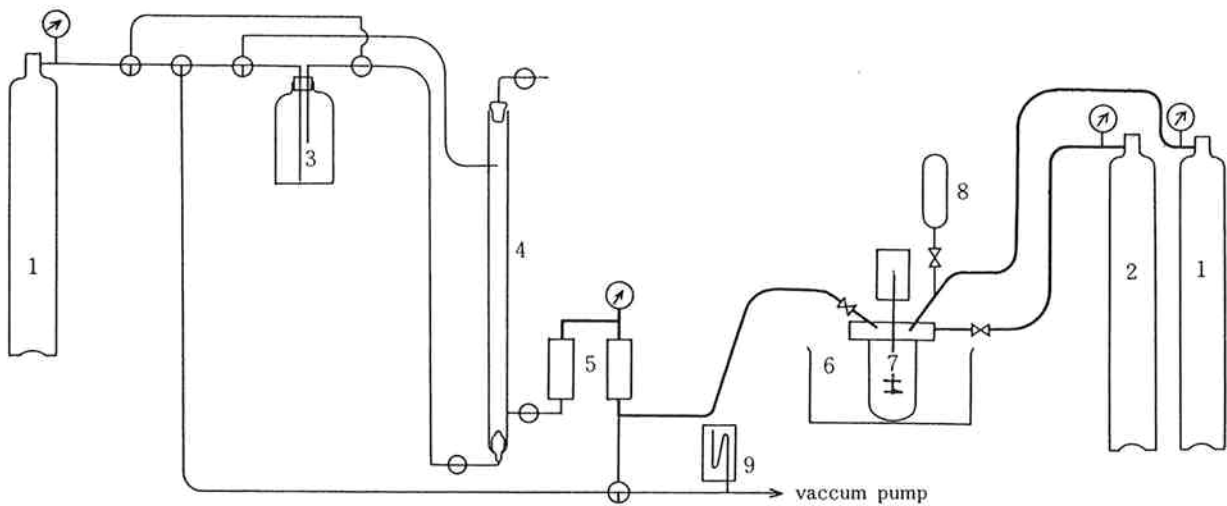
ステンレス製 500ml 上下式電磁攪拌型オートクレーブを窒素ボンベおよびエチレンボンベに導管で直結し、一

方、窒素置換ができるように半密閉された過硫酸カリウム水溶液槽および注入量を定量するための改造ピュレットを定量ポンプを通して、ステンレススチール製導管でオートクレーブに直結した Fig. 1 に示すとき装置を使用した。

[II] 重合方法

(1) エチレンの単独重合

上記オートクレーブに所定濃度の 200ml 硝酸銀水溶液を加え、窒素で 20 kg/cm^2 に加圧し、10分間攪拌したのち、パージすることを10回くりかえし、充分にオートクレーブ内を窒素置換したのち、さらに 10 kg/cm^2 のエチレンで3回エチレン置換を行ない、所定量のエチレンを圧入した。一方、1時間以上窒素を流すことによって溶解酸素を除いた所定量の $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 水溶液を窒素置換した上記装置を通して所定速度でオートクレーブ内に注入し



1. N_2 gas cylinder
2. C_2H_4 gas cylinder
3. $K_2S_2O_8$ aqueous solution tank
4. improved burette
5. constant feed pump
6. water bath
7. autoclave
8. pressure-proof glass ampule
9. manometer

Fig. 1 Polymerization apparatus

た。

(2) 共重合

液体コモマーの場合は、最初に硝酸銀水溶液とともにオートクレーブ中に加え上記と同様に窒素置換後エチレンを所定量圧入した。

気体コモマーの場合は、あらかじめガラスアンプル中に液化し、そのガラスアンプルをオートクレーブに取り付けて窒素置換したのち、オートクレーブ内を減圧にして所定量注入し、その後エチレンを圧入した。

(3) 重合条件

特別な場合を除き下記の条件で行なった。

硝酸銀水溶液の濃度	30wt%
過硫酸カリウム水溶液の濃度	1 wt%
過硫酸カリウム水溶液添加速度	25ml/hr
重合温度	30°C
エチレン初圧	50kg/cm ²

(4) モノマーの精製

1) エチレン

三井石油化学製のものをそのまま使用した。

2) 他のモノマー

常法にしたがい精製した。

3) 硝酸銀

試薬一級品をそのまま使用した。

4) 過硫酸カリウム

試薬一級品を常法にしたがい 40~60°C 間で再結晶して使用した。

5) ポリマーの精製

ポリエチレンは、約 20% (vol) 硝酸水で洗浄後、中性になるまで水洗し、減圧下 60°C で乾燥した。

共重合体は重合終了後、直ちにろ過、水洗したのち 60°C で減圧乾燥し、各々の溶媒、非溶媒で再沈澱して精製した。

6) ポリエチレンの極限粘度および分子量の計算

熱安定剤アイオノール 0.5g/100ml を含むテトラリン溶液の 130°C の溶液粘度を Ubbelohde 型粘度計を用いて測定し、Tung の式³⁾

$$[\eta] = 5.10 \times 10^{-4} M^{0.725}$$

を用いて分子量を計算した。

7) 添加エチレン量の計算

F. Cramer のデータ⁴⁾ から計算した。

3. 結果および考察

[I] エチレンの単独重合

(1) 重合反応を阻害する因子の検討

酸素は一般にいわれているように禁止剤として作用し、水中に溶解している微量でも重合を完全に禁止した。さらに本方法は過硫酸カリウム水溶液を点滴することが必須条件であり、一度に加えると重合が進まなかつ

た。エチレン中の不純物であるアセチレンについて Fig. 2~4に示す結果を得た。

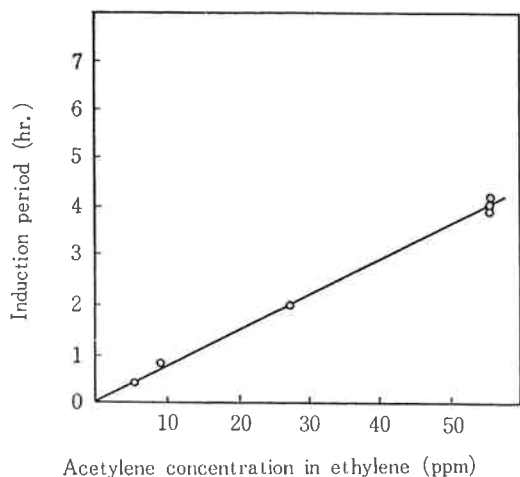


Fig. 2 Effect of acetylene in ethylene

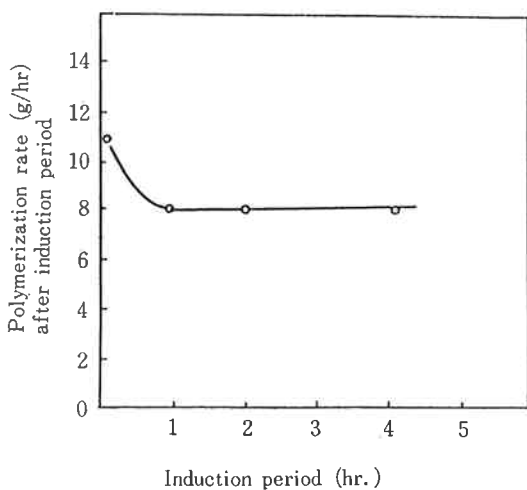


Fig. 3 Effect of acetylene on polymerization rate after induction period

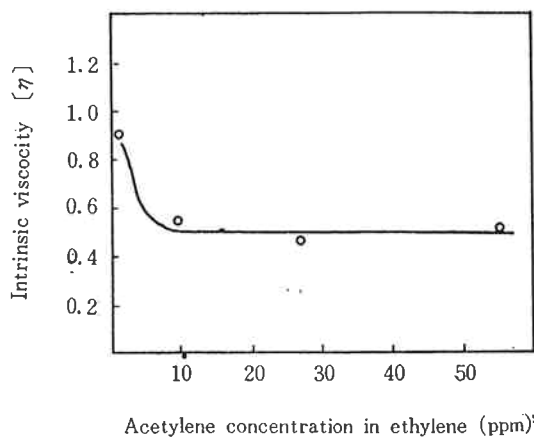


Fig. 4 Effect of acetylene on intrinsic viscosity of polyethylene obtained

Fig. 2は一定速度で過硫酸カリウム水溶液を加えた場合の重合系内のアセチレン量と誘導期の関係を示すものであるが、誘導期の中に消費した量の過硫酸カリウム水溶液を一度に加えると誘導期がなくなることも見出した。

この現象は硝酸銀水溶液中に生成しているであろうアセチライド ($\text{AgC}\equiv\text{CAg}$) と過硫酸カリウムが優先的に反応し、重合反応に無関係な何らかの物質に変化したとして説明される。

重合速度ならびに重合度の低下は、 Ag イオン濃度の低下で説明される。

(2) 重合速度

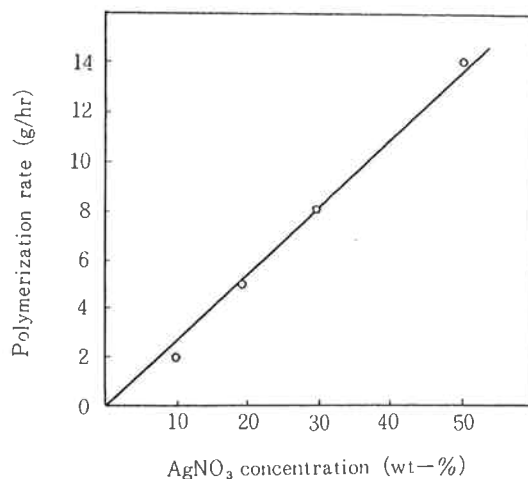


Fig. 5 Polymerization rate vs AgNO_3 concentration

Fig. 5に硝酸銀水溶液の濃度と重合速度の関係を示す。明らかに、重合速度は硝酸銀水溶液濃度の一次に比例している。
 $R_p \propto [\text{AgNO}_3]$

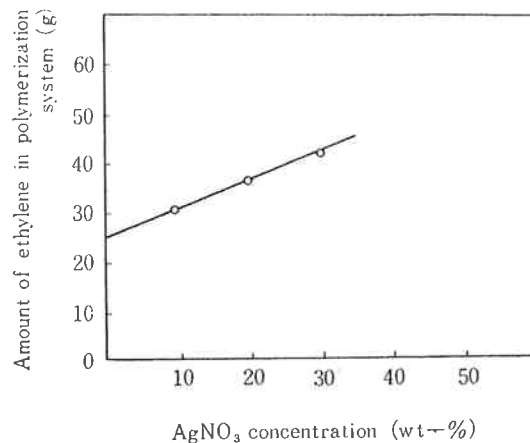


Fig. 6 Solubilities of ethylene in silver nitrate aq. soln of various concentrations at 50 kg/cm^2

一方、硝酸銀水溶液濃度とモノマー濃度の関係は Fig. 6 のごとくであり、硝酸銀水溶液濃度と重合系内のエチレン濃度は一次に比例した。 $[AgNO_3] \propto [M]$ したがって、重合速度は次の式で表わされる。

$$R_p \propto [M]$$

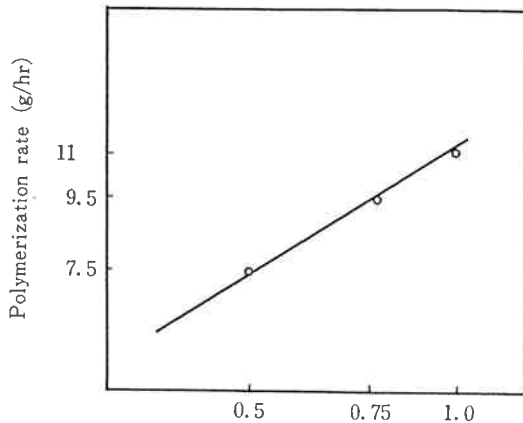
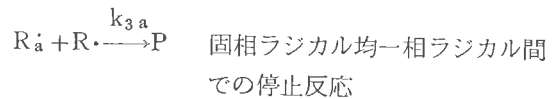
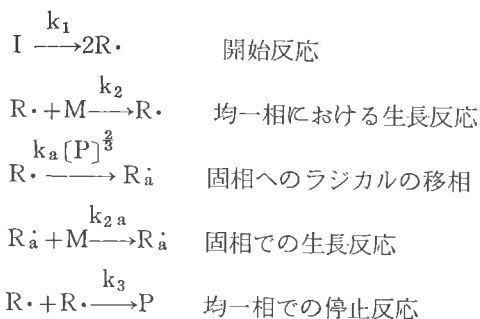


Fig. 7 $K_2S_2O_8$ concentration vs. polymerization rate

Fig. 7 に開始剤濃度と重合速度の関係を示す。これより重合速度は開始濃度 $[K_2S_2O_8]$ の約 0.6 乗に比例することが示された。したがって重合速度は次式で表わされる。 $R_p = K[M][I]^{0.6}$

この触媒系によるエチレンの重合は、後述するようにエチレンが銀塩と π -コンプレックスを形成し溶解することからは、均一重合すなわち一般の溶液重合とみなされるが、ポリマーは生成すると同時に分離するものと考えられ、これからは貧溶媒中での溶液重合に類似したものと考えられる。しかしながらこのような貧溶媒中での溶液重合は、一般に乳化重合類似の挙動を系するものと考えられており、上述した実験結果を説明することはできない。最近 S. G. Lyubetskii⁵⁾ は低温における不均一系エチレン重合の理論的実験的考察を行ない、次に示すごと動力学式を得ている。

すなわち、以下に示す素反応を考え、固相ラジカル間の反応はない(リビングラジカルの存在を示した)として次式を誘導した。



重合時間の変化にしたがってその動力学式は次のごとく変化する。

$$\begin{aligned}
 -d[M]/dt &= \sqrt{2} k_2 k_1^{\frac{1}{2}} [M] [I]_0^{\frac{1}{2}} / k_3^{\frac{1}{2}} \\
 &\rightarrow k_{2a} k_a / k_{3a} [M] [I]_0^{\frac{2}{3}}
 \end{aligned}$$

彼等は、実験結果より $[I]$ の指数に対して 0.65 ± 0.03 の値を得ている。したがって著者らの得たこの触媒系でのエチレンの重合における実験式

$$R_p \propto [M][I]^{0.6}$$

はこの Lyubetskii の式の適用によって説明される。

なお、Fig. 8 に重合速度におよぼす重合温度の影響を示

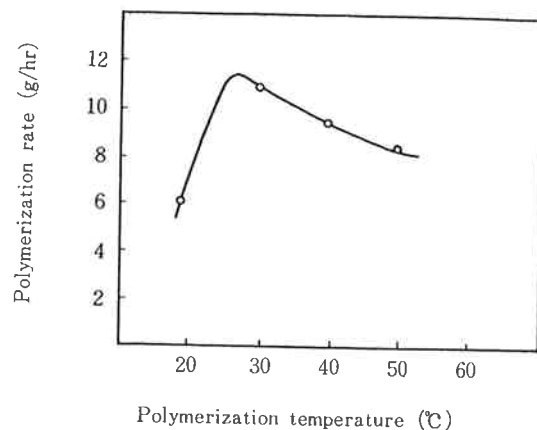


Fig. 8 Dependence of polymerization rate with polymerization temperature

す。重合温度の上昇による重合速度の減少は、エチレン硝酸銀コンプレックスの生成反応の平衡のずれ、つまり硝酸銀水溶液中のエチレン溶解度の減少に帰因するものとして説明され、低温側の重合速度の低下は重合反応速度の低下によって説明できる。

(3) 生成ポリエチレンの重合度

この触媒を用いて得られるポリエチレンは連鎖移動剤

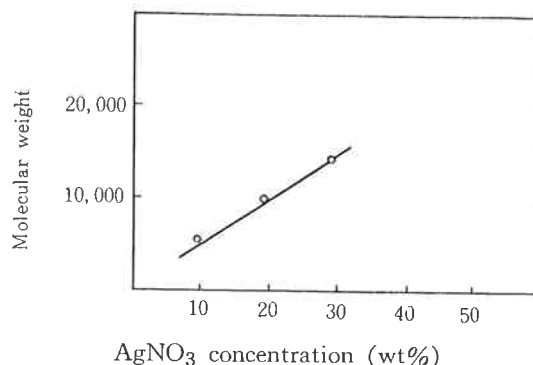


Fig. 9 $AgNO_3$ concentration vs. molecular weight of polyethylene obtained

を(分子量調節剤)を用いることなく~40,000の適当な分子量のものが得られる。硝酸銀濃度と生成ポリエチレンの分子量の関係は Fig. 9 に示すごとくであり、重合度は硝酸銀濃度の一次に比例した。前述したように、モノマー濃度は硝酸銀水溶液の濃度の一次に比例する (Fig. 6 参照) ことから、重合度は次のように表わされる。

$$P \propto [M]$$

開始剤濃度 $[K_2S_2O_8]$ と重合度は、Fig. 10 に示すごとく

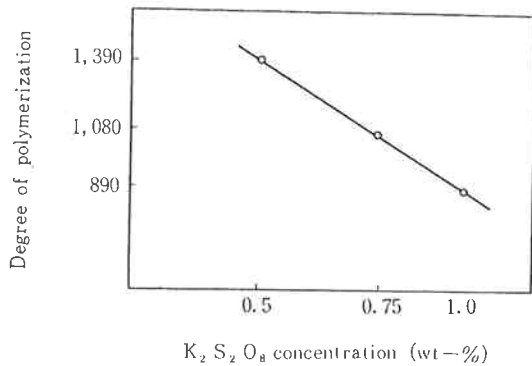


Fig. 10 $K_2S_2O_8$ concentration vs. degree of polymerization of polyethylene obtained

くであり、重合度は $K_2S_2O_8$ 濃度の0.6乗に比例することが示された。

したがって重合度は次式で表わされた。

$$\bar{P} \propto [I]^{0.6}$$

$$\bar{P} \propto [M][I]^{0.6}$$

この結果は同様に、S. G. Lyubetskii によって導かれた式

$$\bar{P}_n = \sqrt{2k_2[M] / \sqrt{k_1 k_3 [I]_0}} \\ \rightarrow 2k_2[M] / k_a [I]_0^{3/2} - k_a [I]_0^{3/2}$$

によって説明することができる。

(4) 生成ポリエチレンの構造

従来のポリエチレンには、直鎖分岐の他に $-CH=C \begin{matrix} R \\ \diagdown \end{matrix}$, $-CH=CHR$, $\begin{matrix} R \\ \diagup \\ R \end{matrix} C=CH_2$, trans $RCH=CHR$ 型の二重結合の存在が認められているが⁶⁾ cis- $CH=CH-$

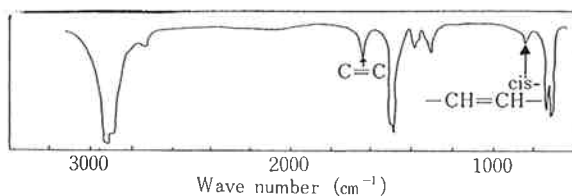


Fig. 11 IR spectrum of polyethylene obtained with $AgNO_3/K_2S_2O_8$ system

の存在は認められていない。この方法で得られたポリエチレンには、特異な cis- $CH=CH-$ 構造が認められた。(Fig. 11) 一般に、この種の二重結合のポリマー鎖への導入機構は、いづれも重合反応中の熱分解により生成すると考えられているが、^{6), 7)} 本方法における重合温度は室温附近であり、従来考えられているごとき機構は考えられない。

なお、エチレン中の不純物であるアセチレンの量によって導入される二重結合は変らなかった。(Table 1) また、このポリエチレンは、赤外吸収スペクトル図の $1378cm^{-1}$ の CH_3 の吸収が分かれなことから直鎖分岐はほとんどないか、あるいは、全くない直鎖状ポリエチレンとみなされる。さらに、この方法で得られるポリエチレンは、その重合条件によって疎水性と親水性の二つ

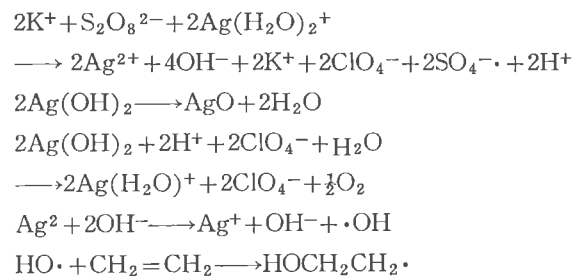
Table 1 Acetylene in ethylene vs. unsaturate in polyethylene obtained

Acetylene in ethylene (ppm)	Unsaturate in polymer $A_{1400}/A_{1370}cm^{-1}$
56	1.7
27	1.9
6	1.9

の型のものが得られる興味ある現象が認められた。この性質の相異は、ポリマー鎖への-OH基、-COOH基などの親水性基の導入による構造上の差と考えられたが、赤外吸収スペクトル図からは、この二つの型のポリエチレンに構造上の差は認められず、また、親水性ポリエチレンが疎水性のものにくらべて分子量も低くなくその原因については不明である。

[II] エチレン以外のモノマーの単独重合

Bier ら²⁾ はこの系での重合機構を次のように考えている。



この機構にしたがえば重合開始反応が起こるには Ag^{2+} が存在しなければならない。A. Woldan の方法⁸⁾ にしたがって Ag^{2+} の検出を行なったが、エチレン以外のモノマーの存在下では過硫酸カリウム添加により急速に黒色の沈殿が生成するのに対して、エチレンが飽和された状態では永続性の Ag^{2+} オレンジ色の呈色反応が明らかに認められた。

一方エチレンは1:1~1:2のコンプレックスを形成することがすでに報告されており^{9),10),11)} 著者らも50気圧下では Table 2 に示すように1:1.5のコンプレ

Table 2 Solubilities of ethylene in silver nitrate aqueous soln. of various concentrations

AgNO ₃ Conc. (wt-%)	C ₂ H ₄ desolved in the soln. (g)	AgNO ₃ in soln. (g)	Ag : C ₂ H ₄ (molar ratio)
30	17	83	1 : 1.5
20	11	47	1 : 1.4
10	5	21	1 : 1.5

ックスを形成していることを認めたのに対し, Anderson¹²⁾ にも認めているように, その他のモノマーはほとんど π コンプレックスを形成しなかった。(Table 3) これ

Table 3 Solubilities of some monomers in 30 wt% aqueous solution of silver nitrate

Monomers	C ₂ H ₄ desolved in the soln. Ag : Monomer (molar ratio)	Monomers	C ₂ H ₄ desolved in the soln. Ag : Monomer (molar ratio)
ethylene ⁺	1 : 1.5	DEM*	negligible
Vinyl chloride	negligible	Styrene	negligible
vinyl acetate	negligible		
MMA ^o	negligible		

*DEM : diethylfumarate

+ under 50 kg/cm²

^o methylmethacrylate

らの結果より π コンプレックスを形成した状態では, 銀イオンの被酸化反応がさまたげられて, ラジカル発生反応が優先すると考えることができる。

実際に塩化ビニール, 酢酸ビニール, メチルメタアクリレート, スチレンを代表的モノマーとしてとりあげ, 重合をこころみたが, 微量の油状物質を得たにすぎなかった。

〔III〕エチレンと他のビニールモノマーとの共重合

上述した結果からエチレンと他のビニールモノマーの共重合については系内に存在する銀イオンがエチレンと見かけ上完全に π コンプレックスを形成した状態にあるので, 重合が起こるものと考えられるが, 一方, コモノマーは懸濁状態で, 存在するものと考えられるので共重合体が得られることには疑問がある。

Fig. 12, 13 にエチレンと塩化ビニール, メチルメタクリレートの共重合の結果得られたポリマーの赤外吸収スペクトルを示す。図より明らかなように, 生成したポ

リマーは塩化ビニール, メチルメタクリレートのホモポリマーであった。

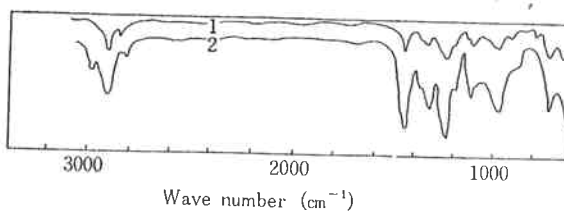


Fig. 12 IR spectra of the polymer obtained in the attempt of copolymerization of ethylene and vinyl chloride (1) and vinyl chloride homopolymer (2)

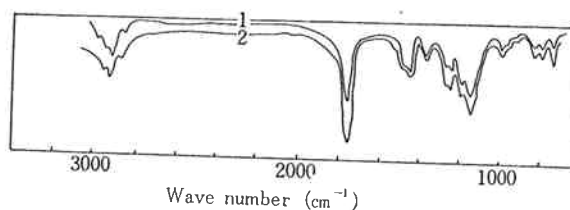


Fig. 13 IR spectra of the polymer obtained at the earlier stage in the attempt of copolymerization of ethylene and MMA (1) and MMA homopolymer (2)

Fig. 14 はメチルメタクリレートとの共重合の経時変化を調べたものである。また, Fig. 15 は Fig. 14 において圧力低下が認められた後に得られたポリマーをアセ

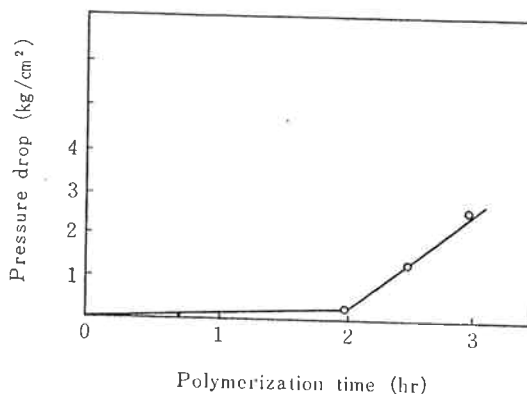


Fig. 14 Copolymerization of MMA and Ethylene

トンで抽出した後のポリマーについての赤外吸収スペクトルである。これらの結果から明らかに二段階に分かれて各々のモノマーは単独に重合していることが示された。なお, 酢酸ビニールについては上記現象は認められず, アセトン可溶のコポリマーが得られた。

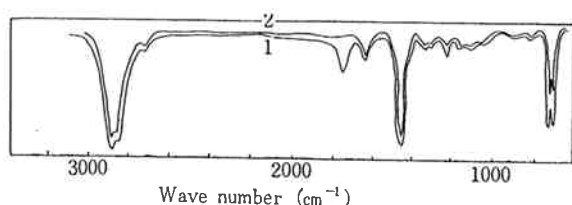


Fig. 15 Comparison of IR spectra of ethylene homopolymer (2) and the residual polymer extracted with acetone from the polymer obtained in the copolymerization of ethylene and MMA (1)

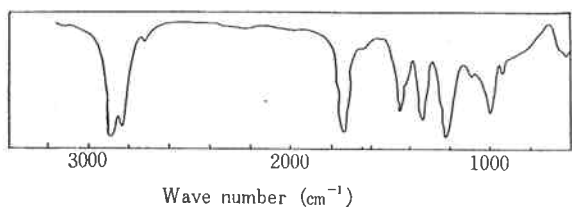


Fig. 16 IR spectrum of the polymer obtained in the attempt of copolymerization of ethylene and vinyl acetate

Fig. 16 に得られたポリマーの赤外吸収スペクトルを示す。

しかしながら、このコポリマーはポリエチレンの場合と異なりポリマー中に含まれている銀化合物を硝酸で洗浄除去することはできず、再沈殿法でもとれないため実用性はないといえる。

4. ま と め

本法について次のとき結果を得た。

1) 本方法は系内の銀イオンと見かけ上完全にコンプレックスを形成し系内に遊離の銀イオンがない状態となるモノマーについてのみ適用できる。

2) エチレンの重合速度および重合度はモノマー速度の一乗、開始剤濃度の0.6乗に比例した。

3) 本方法で得られるポリエチレンには特異な Cis 二重結合が存在し、二重結合が多量に存在した。

4) エチレンの重合におけるアセチレンの影響についての知見を得た。

文 献

- 1) Belg. Pat. 602153('61) Farbwerke Höchst AG)
- 2) G. Bier, K. Hofmann, *Angew. Chem.* **74**, 977 ('62)
- 3) L. H. Tung, *J. Polymer Sci.*, **20**, 495('56)
- 4) F. Cramer, *Chem. Techn.*, **6**, 320('54) (Euger Müller, *Methoden der organischen chemie XIV/1* 568('62) (George Thieme))
- 5) S. G. Lyubetskii, *Polymer Sci. USSR*, **4**, 307 ('63)
- 6) 高分子化学刊行会編「ポリエチレン」33 ('56)
- 7) J. C. Woodberg, P. Ehrlich, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1580('63)
- 8) B. Lange, "Kolorimetrische Analyse" (Verlag Chemie) ('56)
- 9) K. Tarama, K. Tatsuoka, *Bull. Chem. Soc. Japan* **36**, 1366('63)
- 10) K. N. Trueblood, H. J. Lucas, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1338('52)
- 11) P. Brandt, *Acta Chmica Scandinavica* **13**, 1639 ('59)
- 12) Anderson, *J. Chem. Soc.*, 1042('36)