

有機ホウ素化合物と四塩化炭素による 塩化ビニルの重合

秋 元 明
吉 田 敏 郎
迫 村 寿 男

Polymerization of Vinyl Chloride by $BR_3\text{-}CCl_4$ Catalyst

Akira Akimoto
Toshiro Yoshida
Toshio Sakomura

The catalyst systems consisting of BR_3 with O_2 , peroxides, metal peroxide or metal salts are known to be effective even at low temperatures. For example, organometallic compounds are used frequently in the polymerization of vinyl chloride at low temperatures. Minsker recently reported the polymerization of vinyl chloride by the system of $Al(C_2H_5)_3$ with CCl_4 . However, the PVC obtained by this method resulted in low molecular weights.

Breslow reported that a complex of $Al(C_2H_5)_3$ with THF was very effective in CCl_4 , but that of $B(C_2H_5)_3$ with THF showed little activity in CCl_4 .

But here we found that in a certain condition $BR_3\text{-}CCl_4$ system is highly effective for the polymerization of vinyl chloride. The results obtained were as follows.

- 1) The system of BR_3 with CCl_4 is highly effective for the polymerization of vinyl chloride.
- 2) The optimum mole ratio of CCl_4 to BR_3 is in the range of 0.5—2.0.
- 3) The branching of polymer decreases, though the stereo regularity does not increase.

1. はじめに

アルキルボロンに酸素、過酸化物、金属酸化物あるいは金属塩を加えた系は、塩化ビニルに対し、低温においても重合活性をもつことは、よく知られている¹⁾。

最近、塩化ビニルの低温重合に、有機金属化合物を使用する例は多く^{2,3,4)}、たとえばソ連の Minsker⁵⁾らはトリエチルアルミニウムと四塩化炭素の系で塩化ビニルの重合を試みている。しかし得られたポリ塩化ビニルは分子量が低い欠点を持つという。また Breslow⁶⁾もトリエチルアルミニウムとテトラヒドロフランの錯体が四塩化炭素中で高活性であることを報告し、この中でトリエチルボロンとテトラヒドロフランでは四塩化炭素中でほとんど活性がないといっている。

しかしながら、私達は、アルキルボロンと四塩化炭素の系はある条件下で、塩化ビニルの重合にきわめて高活

性であることを発見した。以下、上記系に関して詳細に報告する。

2. 実 験

〔1〕試 薬

モノマー；当社製品、および市販品をすべて重合直前に単蒸留して使用した。

アルキルボロン；市販品を特に精製せず使用した。

〔2〕重 合

重合はすべて封管法にて行ない、所定時間、所定温度、振とうして重合した。なお重合の停止は、10%のアンモニア性メタノール溶液にポリマー混合液を注いで停止⁷⁾し沈澱物をポリマー収量とした。

〔3〕試料の分析

重合度測定；ポリ塩化ビニルの重合度測定は J I S 規格 (JIS-K6721) に従った。

分枝度試験；ポリ塩化ビニルの分枝度の測定はポリマーを LiAlH_4 で還元したもののメチル分枝を i.r. スペクトルより測定して求めた^{8,9)}。

立体規則性；ポリマーの i.r. スペクトルを測定し、 $1635\text{cm}^{-1}/1692\text{cm}^{-1}$ 比を結晶性の目安とし、その他、X線スペクトルおよび D T A によっても測定した。

3. 結果と考察

[1] 添加物効果

古川¹⁰⁾らによりみつけられたアルキルボロンは単独では重合活性を持たず、必ず第2成分が必要である。

Table 1. Effect of cocatalysts

Catalyst	System	Yield(%)	\bar{P}_n
BEt_3	AIBN	1	—
BEt_3	AIBN (in water)	3	500
BEt_3	—	0	—
BBu_3	AIBN	24	2000
BBu_3	AIBN (in water)	26	900
BBu_3	—	0	—
BBu_3	Et_2NH	0	—
BBu_3	$\text{Et}_2\text{N}\phi$	0	—
BEt_3	CCl_4^*	6	1000
BBu_3	CCl_4^*	67	2000

VC 5ml, 35°C, 3hrs., BR_3 solution 0.3ml (25% n-hexane), AIBN 10mg, CCl_4 0.3ml, Amine 0.3ml, in n-hexane 5ml. *0.5hr.

Table 1 は酸素化合物以外をくみあわせた結果である。

酸素化合物以外の第2成分としては、AIBN, CCl_4 が有効で、特に CCl_4 を用いた場合、著しい活性が認められた。しかし、強い電子供与体を加えた場合には重合せず、ただちに不活性な四級塩を形成してしまうと考えられる。また、 BR_3 ではエチルよりブチルが活性が高く、水中でも重合することがわかった。

つぎに、Table 1 の結果より、最も高活性の BBu_3 - CCl_4 系で、種々のビニルモノマーの重合を行なった。Table 2 の結果中、VC, AN, EA は n-ヘキサン中、MMA, St, VAc, CP はベンゼン中で重合したが、ほとんどのモノマーに活性があり、特に VC, AN, EA では、ドライアイス—メタノール中から、封管を室温に戻すだけで瞬間的に重合する。しかし、St には低活性であり、Bu (ブタジエン) ではほとんど重合しなかった。総じて極性ビニルモノマーで非常に活性が高く、ジェン

Table 2 Vinyl polymerization by BBu_3 - CCl_4 system

Monomer	Catalyst system	Poly. temp. (°C)	Poly. time (hr.)	Yield (%)
VC	BBu_3 - CCl_4	r.t.	0.5	67
AN	BBu_3 - CCl_4	r.t.	0	85
AN	BBu_3 - CCl_4	40	3	3
MMA	BBu_3 - CCl_4	40	1	33 ^{a)}
EA	BBu_3 - CCl_4	r.t.	0	88 ^{b)}
St	BBu_3 - CCl_4	40	3	trace
VAc	BBu_3 - CCl_4	40	6	6
CP	BBu_3 - CCl_4	40	5	15

AN ; acrylonitrile MMA ; methyl methacrylate
EA ; ethyl acrylate St ; styrene CP ; chloroprene
 BBu_3 0.3ml, CCl_4 0.3ml, AIBN 50mg, Monomer 5ml, Solvent 5ml

a) AIBN b) hydroquinone

、 α -オレフィンには活性が低い。通常ラジカル重合では、モノマーの反応性は、主としてQ値により決定されるが、 BR_3 を用いた場合には、e値がプラスのものほど、活性が高くなっており、この場合もその様である。この結果は古川¹⁰⁾らの考察と一致している。

また、MMA の重合では、典型的なラジカル重合禁止剤であるヒドロキノンを加えても重合しているが、この実験に関する限りでは、Arimoto¹¹⁾ の仮説により重合しているのか、 BR_3 がヒドロキノンと反応して重合しているのかははっきりわからない。

CCl_4 をRXにかえた時の結果が Table 3 で、やはり

Table 3 Effects of alkyl halides

Alkyl halides	Yield (%)	\bar{P}_n	Ref.
CCl_4	47.5	750	
$\text{CCH}=\text{CClH}$	3.0	—	
CCl_2H_2	1.3	—	
CHCl_3	4.9	330	
CHBr_3	4.2	300	
CHI_3	—	—	inhibition
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$	—	—	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	7.6	330	
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$	0.1	—	
CBr_4	1.1	—	low molecule
CBrCl_3	1.5	—	low molecule
CH_3COCl	0	—	
Me_3SiCl	51.6	1100	

BBu_3 0.1ml, (B)/(RX)=1, VC=5ml, n-hexane 5ml, 40°C, 0.5hr.

CCl_4 が一番収率よく、一般に塩素化合物の方が、臭素化合物より収率はよかった。また塩素化合物だけを比べてみると、塩素数が多い程活性が高い傾向にあり、これは反応点数と相関性があるように思われる。なお、 CHBr_3 , CBr_4 , CBrCl_3 を用いた場合は、1:1あるいは、1:2の付加物を形成し、収率は低下するのだろう。 CHI_3 を用いると、Minsker⁵⁾の結果同様、重合しなかった。

Table 4 Polymerization of isobutyl vinyl ether

Catalyst system		Solvent	Yield (%)	[η]*
BBu_3	CCl_4			
BBu_3	CCl_4	C_6H_6	42	0.05
—	CCl_4	C_6H_6	0	—
BBu_3	—	C_6H_6	0	—

Monomer 5ml, Solvent 5ml, Catalyst 1.7mmole ($\text{BBu}_3 : \text{CCl}_4 = 1 : 1$), 30°C , 20hr., [η]* benzene 5ml at 30°C

Table 4 はイソブチルビニルエーテルを、同一の系で重合した結果である。この触媒系は、重合度は低いけれども、イソブチルビニルエーテルを重合した。イソブチルビニルエーテルは通常カチオン重合しかしないので、この触媒系はカチオン活性も有することになる。こういう結果は、 $\text{ZnR}_2 + \text{CCl}_4$ 系¹²⁾や、Metal+RX系¹³⁾にもみられ、前二者と同様の挙動し、モノマーの種類によって活性種が変わる特異性をもっている。

[2] 四塩化炭素とアルキルボロンのモル比効果

つぎに、単位 CCl_4 あたりの BBu_3 の効果（またはその逆）を、収率、重合度について検討した。(Table 5, Fig 1)

Table 5 Effects of mole ratio BBu_3 to CCl_4

$\text{BBu}_3/\text{CCl}_4$ mole ratio	Yield (%)	\bar{P}_n
0.1	6.5	3000
0.5	20.6	1500
1.0	31.6	1100
2.0	56.5	740
3.0	23.3	1400
5.0	27.5	1500

$\text{CCl}_4 = 1.1 \times 10^{-3} \text{mol}$, $\text{VC} = 5\text{ml}$, 0.5hr, 40°C in n-hexane 5ml

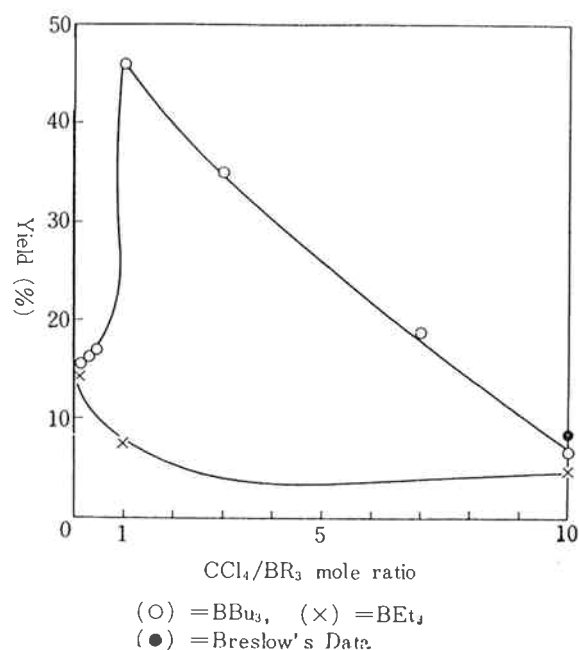


Fig. 1 Relation between CCl_4/BR_3 mol ratio and yield

いずれの比をとっても、 $\text{CCl}_4/\text{BBu}_3$ 比が0.5~2付近で著しく増大し、Breslow⁶⁾らが重合した条件では適切でないことがわかる。Fig 2 は $\text{AlEt}_3 + \text{CCl}_4$ 系の結果を

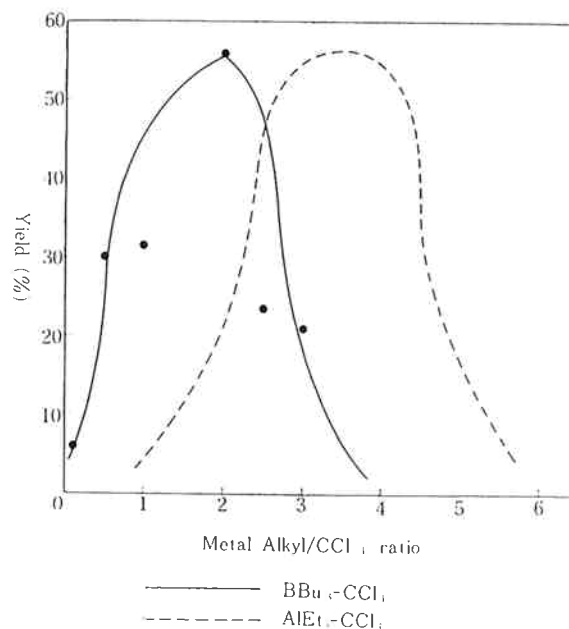


Fig. 2 Relation between yield and (metal alkyl)/ (CCl_4) mole ratio

比較したもので、 BBu_3 を用いると極大のピークが左寄りになる。

[3] 低温重合とポリマーのミクロ構造

上記の触媒系により塩化ビニルを低温重合した結果

と、ポリマーの立体規則性、分枝度の状態を Table 6 に示した。

Table 6 Polymerization of vinylchloride at low temperature

Poly. temp.	Poly. time.	Yield (%)	\bar{P}_n	$695\text{cm}^{-1}/697\text{cm}^{-1}$ ^{a)}	$1000(\text{CH}_3/\text{CH}_2)$ ^{b)}
60°C	2hr	—	—	—	10
40°C	0.5hr	40	1500	1.677	19
0°C	22hr	14	2500	—	11
-78°C	22hr	13	3500	—	10

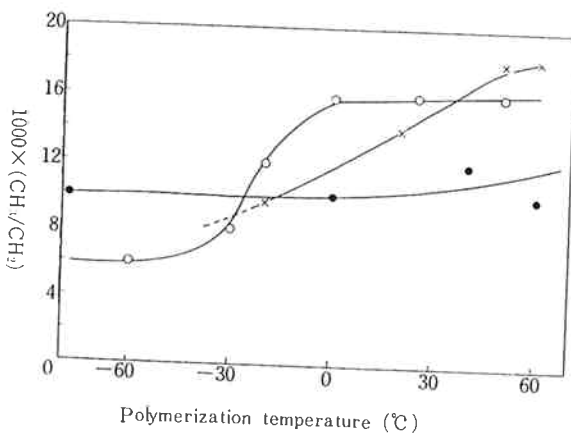
a) LPO=1.648, NiPO=1.791,

b) LPO=18-19

BBu₃=0.3ml (BBu₃/CCl₄)=1, VC=5 ml, benzene 5 ml

i.r. スペクトルにより、 $D_{635\text{cm}^{-1}}/D_{692\text{cm}^{-1}}$ の値は、この場合、1.677、通常のラジカル開始剤を用いると、 $1.648^{14)}$ 、NiPO¹⁵⁾で1.791であり、規則性が向上しているとはいえない。また、ポリマーのX線スペクトル、およびDTAからは結晶性ピークは現れなかった。

しかし、分枝度のパラメーターである、 $1000 \times (\text{CH}_3/\text{CH}_2)$ は10~13で通常のポリマーから得られる18~19とはかなり減少している。重合温度と分枝数をプロットすると Fig 3 のようになる。参考に、Talamini¹⁶⁾と中島¹⁷⁾のデータを記した。



(○) =Talamini, (×) =Nakajima, (●) =Our data

Fig. 3 Methyl branches of polymer and polymerization temperature

[4] 共重合

モノマーの反応性が通常のラジカル重合と異り、また MMAはラジカル禁止剤でも止まらないこと、そして生成したポリ塩化ビニルは分枝が減少することなどを考え

てみると、アルキルボロンを用いた重合系では、モノマーと触媒、あるいは、ポリマーラジカルと触媒間に相互反応が存在することが予想される。詳しい動力学を求めていないので検討していないが、恐らく、重合の開始、生長、停止のいずれかの段階で相互作用があるのだろう。そこで、生長反応における差があらわれるかどうかをたしかめるため、CP-AN および VC-ST の共重合を行った。結果は、Table 7, Table 8 に要約した。共重合組

Table 7 Copolymerization of Chloroprene and Acrylonitrile

Monomer feed		Yield (%)	Resulted Polymer		AN in copolymer (%)
CP	AN		Cl %	N %	
87	13	13	38.32	1.14	7.0
75	25	25	36.64	0.86	5.3
64	36	36	36.34	2.18	13.1
57	47	—	33.37	2.13	12.8
43	57	—	35.25	—	18.6
34	66	—	33.76	—	23.8
16	84	—	30.42	—	34.7
77	3	22	39.73	0.62	3.9

BBu₃0.3ml, CCl₄0.3ml, benzene 5 ml, 40°C, 5 hr.

Table 8 Copolymerization of Styrene and Vinyl Chloride

Monomer feed		Yield (%)	Resulted polymer		VC in copolymer (mol %)
VC	St		(C%)	(Cl%)	
72	28	1.3	84.7	3.20	9.1
64	36	1.1	87.7	1.74	5.0
54	46	2.6	89.5	1.75	5.0
43	57	—	—	—	—
30	70	1.3	90.8	0.28	0.8
16	84	1.7	91.0	0.22	0.6
3	97	3.8	88.2	0.14	0.4

BBu₃=0.3ml, CCl₄=0.3ml, in benzene 5 ml, 40°C, 12hr.

成曲線を求めると、Fig 4, Fig 5 となる。Finemann-Ross 式からモノマー反応性比を求めると、

CP-ANで、 $r_{CP}=5.8\sim 6.0$

$r_{AN}=0.1\sim 0.05$

一方通常のラジカル開始剤では¹⁸⁾、50°Cで

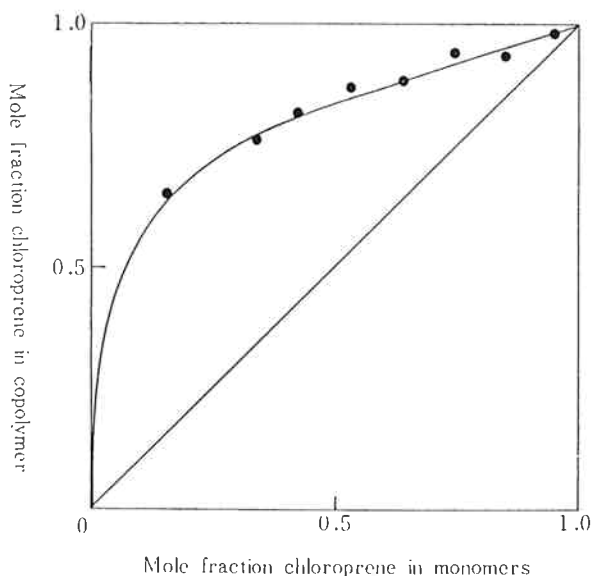


Fig. 4 Copolymer composition curve for the copolymerization of chloroprene with acrylonitrile

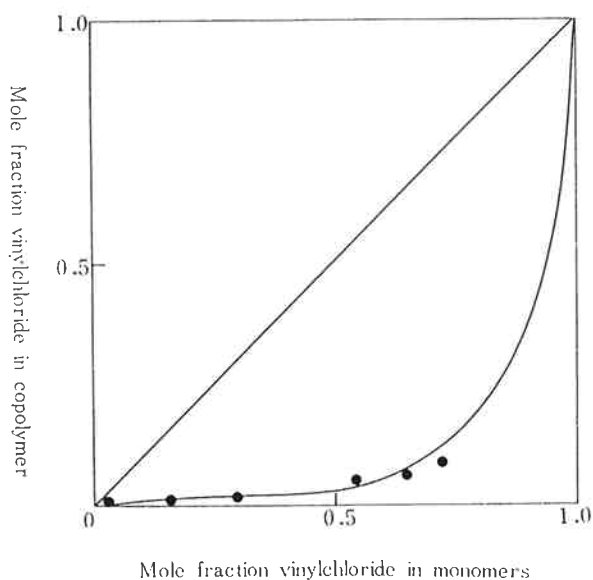


Fig. 5 Copolymer composition curve for the copolymerization of vinylchloride with styrene

$$r_{CP} = 6.07 \pm 0.35$$

$$r_{AN} = 0.01 \pm 0.01$$

VC—St で, $r_{VC} = 0.01$

$$r_{St} = 35$$

同様に $r_{VC} = 0.07$

$$r_{St} = 35$$

したがって、通常のラジカル重合が起っていると考えられ、 k_p には影響を与えていない。単独重合と共重合の結果にはこのように矛盾があり、説明ができていない

が、開始反応での異常性、もしくは停止反応のそれであるのかもしれない。

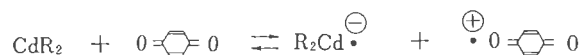
[5] 開始機構

有機金属化合物と有機ハロゲン化物、および関連化合物によるラジカル重合では、中心金属原子が電子供与性であったり、電子受容性であったりして、その解明には困難さをともなうが、金属（金属カルボニル、金属コロイド）と有機ハロゲン化合物によるラジカル重合で^{13, 19, 20)}



なる開始機構が一般にうけいれられている。

しかしながら、電子欠如型の有機金属化合物を一成分とするレドックス重合型には有機金属化合物が、ルイス酸として働くことが示され、たとえば CdR_2 と、ベンゾキノンの存在での MMA²¹⁾ の重合では



なる反応が開始にあずかるとされている。

前掲の、 AlEt_3 と THF の錯体による VC の重合⁶⁾ においても同様に、 AlEt_3 がルイス酸として反応することが考えられている。BBu₃ を用い、溶媒に THF を使用すると、塩化ビニルは重合しなかったが、中心金属の差によるものであろう。さきほどの Table 3 の結果にもあるように、この BR₃ においても同様の機構を考えている。

4. 要旨

BR₃ と CCl₄ とのくみあわせは、塩化ビニルの低温重合用触媒となる。この場合、CCl₄ と BBu₃ の比は 0.5 ~ 2.0 がもっともよく、生成した、ポリ塩化ビニルのミクロ構造は変化しないが、分枝は減少した。

元素分析、ならびに i.r. スペクトルの測定に御協力下さった、2 研、ならびに日本ポリケミカルの皆様に感謝します。

文 献

- 1) 古川, 鶴田; “工化” **61**, 1362 (1958).
- 2) Erussalimsky; *Vysokomol. Soed.*, **10A**, 479(1968).
- 3) W. Strohmeier; *CA.*, **68**, 3920(1968).
- 4) Mazurek; “高分子化学”, **24**, 91(1967).
- 5) Minsker; *J. Poly. Sci.*, **C16**, 1489(1967).
- 6) Breslow; *J. Appl. Poly. Sci.*, **11**, 73(1967).
- 7) 古川, 鶴田; “工化”, **61**, 728(1958).

- 8) G.M.Burnett; *J. Poly. Sci.*, **A-1**, **5**, 1467(1967).
- 9) G.Talamini; *Makromol.Chem.*, **108**, 218, (1967).
- 10) 古川, 鶴田; “工化” **61**, 728(1958).
- 11) Arimoto; *J. Poly. Sci.*, **A-1**, **4**, 275(1967).
- 12) 古川, 川端; “高分子化学”, **25**, 36(1968).
- 13) 大津, 山口, *J. Poly. Sci.*, in press,
- 14) 小坂; “東曹研究報告書”,
- 15) 大津, 中田, 井本; *J. Makromol. Chem.*, **1**, (3), 563(1966).
- 16) A.Rigo and G. Talamini; *Makromol. Chem.*, **95**, 140(1966).
- 17) 中島ら; *Makromol. Chem.*, **95**, 140(1966).
- 18) Ham; “Copolymerization”, Interscience, New York (1960).
- 19) G. H. Olive et al.; *Makromol. Chem.*, **88**, 117 (1965).
- 20) C.H. Bamford, D. J. Lind; *Proc. Royal Soc.*, **A302**, 154(1968).
- 21) 古川, 鶴田; *Makromol. Chem.*, **30**, 109(1959).