

# 有機ほう素・塩化亜鉛・四塩化炭素系触媒 によるビニル重合

秋 元 明  
麻 生 慶 紀  
吉 田 敏 郎  
迫 村 寿 男

## Ternary Vinyl Polymerization Catalyst

Akira Akimoto  
Yoshinori Aso  
Toshiro Yoshida  
Toshio Sakomura

The present paper is concerned with the ternary catalyst system consisting of  $ZnCl_2$ ,  $BR_3$ , and  $CCl_4$  which at room temperature initiate the polymerization of ethylene, vinyl acetate, isobutyl vinyl ether, methyl methacrylate, and acrylonitrile, but slowly initiate the polymerization of styrene and vinyl chloride.

This catalyst system induced the cationic polymerization of vinyl ether, and radical polymerization of other vinyl monomers. However, in the copolymerization of  $\alpha$ -olefin with vinyl acetate and that of vinyl ether with vinyl chloride, the polymerization rates were slow in this catalyst system. Besides, each copolymer contained only vinyl monomer unit.

### 1. はじめに

最近、有機金属化合物や<sup>1, 2)</sup>ルイス酸を<sup>3, 6)</sup>重合系に添加し、オレフィン、ジェンモノマーなどと<sup>4, 5)</sup>共役極性ビニルモノマーを交互共重合する報告が多い。交互共重合体の生成について厳密な機構は、まだよくわかっていないが、最近提案された機構の1つとして<sup>5)</sup>、有機金属化合物（またはルイス酸）が極性ビニルモノマーに配位した結果、極性ビニルモノマーのビニル基の極性が増大し、オレフィン（またはジェン）モノマーと $\pi$ 型の電荷移動錯体を形成して交互成長するという見方がある。

ところで、ルイス酸類似物の添加により交互共重合体を生成する数々の報告の中に、トリエチルアルミニウム・塩化亜鉛・四塩化炭素の触媒によりエチレン-酢酸ビニルの交互共重合体を生成するものがある<sup>7)</sup>。この触媒系で生成するコポリマーは、交互共重合体と通常のラジカル重合で生成する共重合体の2成分からなることがわかった。この触媒系は前者の系とは大きく異り、共重合体の1成分が非共役の極性ビニルモノマーであるところに大きな特徴がある。

一方、私達は塩化ビニルの重合に有機ほう素・四塩化炭素の触媒が、低温で極めて高活性であることをすでに報告した<sup>8)</sup>。その報告には、有機ほう素と四塩化炭素との中間錯体がラジカル開裂し、低温でラジカル重合することを説明したが、この触媒にさらに塩化亜鉛を加えた3成分系は、有機アルミニウムの場合と同じように・エチレン-酢酸ビニルの共重合に興味ある挙動が期待できる。

本報告は有機ほう素を1成分とする3成分系触媒によりビニルモノマーの重合を行なった結果、ならび共重合の結果についてである。

### 2. 実験

#### [1] 試薬

モノマー：

塩化ビニル；当社、第4製造部の製品をそのまま用いた。

ビニルモノマー；アクリロニトリル、イソブチルビニルエーテル、メタクリル酸メチ

ル、酢酸ビニル、スチレンなどは市販特級品を重合直前に単蒸留して用いた。

オレフィン；エチレン，プロピレン，イソブチレンなどは市販品をそのまま用いた。

ブタジェン；市販品を特に精製せずそのまま用いた。

有機ほう素化合物：市販品（25%，nヘキサン溶液）をそのまま用いた。

各種溶媒；市販特級品を一般精製法に従い精製し<sup>9)</sup>，重合直前に単蒸留して用いた。

水：イオン交換水を用いた。

塩化亜鉛：市販特級品をそのまま用いた。

## [2] 重合

### (1) 触媒の熟成

有機ほう素・塩化亜鉛・四塩化炭素の3成分系の触媒調製は次の方法をとった。

塩化亜鉛を乾燥する必要がある場合はガラス製封管に塩化亜鉛を入れ，真空下，200°Cに加熱して（電気炉を使用）乾燥した。

重合に際しては塩化亜鉛，溶媒，モノマー，四塩化炭素，有機ほう素の順に-78°Cにて仕込み，約1時間かけて室温まで昇温し，熟成した。

### (2) 重合操作

ビニルモノマー，ブタジェン，プロピレンなどの重合はガラス製アンプルを用い，エチレンの重合，共重合はステンレス製アンプルを用いた。

重合は所定時間，所定温度，しんとりして行い，停止には10%のアンモニア性メタノール溶液を用いた。ただしポリ酢酸ビニルについては石油エーテルを用いた。

## 3. 結果と考察

### [1] 3成分触媒系によるビニル重合

有機ほう素・塩化亜鉛・四塩化炭素の3成分系によりビニルモノマーの重合を行なった。各成分のモル比を1:1:1にとり，30°Cで重合した。（表1）

表1中，イソブチルビニルエーテル，酢酸ビニルでは，触媒の添加と同時に系の色は紫色に変化し，低温（-78°C）から室温にもどすだけで激しく反応がおこり，数分後には粘性液体となった。他のビニルモノマーでは触媒による色の変化はなかった。ただ，塩化ビニルの重合では時間の経過と共に系の色は変化し，最終的には紫色となった。

Table 1 Vinyl polymerization with the catalyst composed of BR<sub>3</sub>-ZnCl<sub>2</sub>-CCl<sub>4</sub>

Exp. No.	Monomer	Catalyst System			Yield (%)	[η]
		BR <sub>3</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub>		
1	VC	BEt <sub>3</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub>	11	0.09 <sup>a)</sup>
2	VC	BBu <sub>3</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub>	5	0.09
3	AN	BEt <sub>3</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub>	39	0.48 <sup>b)</sup>
4	AN	BBu <sub>3</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub>	45	1.19
5	IBVE	BEt <sub>3</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub>	100	0.11 <sup>c)</sup>
6	IBVE	BBu <sub>3</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub>	69	0.12
7	MMA	BEt <sub>3</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub>	18	0.97 <sup>c)</sup>
8	MMA	BBu <sub>3</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub>	34	1.39
9	VAc	BEt <sub>3</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub>	98	0.03 <sup>c)</sup>
10	VAc	BBu <sub>3</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub>	65	—
11	St	BEt <sub>3</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub>	3	0.02 <sup>c)</sup>
12	St	BBu <sub>3</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub>	2	—

Monomer 5 ml, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 5 ml,

Each of the catalyst component 10 mmole  
(BR<sub>3</sub> : ZnCl<sub>2</sub> : CCl<sub>4</sub> = 1 : 1 : 1) 30°C, 20hr.,

a) Determined in nitrobenzene at 30°C

b) Determined in DMF at 30°C

c) Determined in benzene at 30°C

重合の結果，酢酸ビニル，イソブチルビニルエーテルは室温近くで爆発的な重合が起り，数分後には重合が完了してしまふ。またこの触媒はアクリロニトリルやメタクリル酸メチルなどにもかなりの活性がある。しかしながら，前者の酢酸ビニルなどと後者のアクリロニトリル等とは重合の性質に本質的な差があるようで，前者は，モノマーの存在下に触媒成分が錯体を形成し，この錯体形成が律速であるに対し，後者では，塩化亜鉛単独で重合活性があること<sup>10)</sup>を考えると，この場合には塩化亜鉛—モノマー錯体の形成が律速と考えられた。

同様の傾向が有機ほう素の種類をかえた重合結果にもみられる。つまり，酢酸ビニル，イソブチルビニルエーテルでは重合収率は BEt<sub>3</sub> > BBu<sub>3</sub> であるのに対し，アクリロニトリル，メタクリル酸メチルでは BEt<sub>3</sub> < BBu<sub>3</sub> となっている。一方，ポリマーの重合度も，前者では全体として低く，有機ほう素の影響も少いが，後者では BEt<sub>3</sub> < BBu<sub>3</sub> という結果であった。

また，これらの錯体触媒による重合では，スチレン，塩化ビニルはほとんど重合しなかった。

### [2] α-オレフィンおよびジェン重合

表2は，同触媒系によるα-オレフィンおよびジェンモノマーの重合結果で，エチレンにのみ若干の活性がみとめられた他は重合しなかった。

Table 2 Polymerization of  $\alpha$ -olefin and diene

Exp. No.	Monomer	Catalyst System			Yield (%)
		BR <sub>3</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub>	
14	Ethylene	BEt <sub>3</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub>	3
15	Ethylene	BBu <sub>3</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub>	3
16	Propylene	BEt <sub>3</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub>	0
17	Propylene	BBu <sub>3</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub>	0
18	Isobutylene	BEt <sub>3</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub>	0
19	Isobutylene	BBu <sub>3</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub>	0
20	Butadiene	BEt <sub>3</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub>	0
21	Butadiene	BBu <sub>3</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub>	0

Ethylene 5 g and other monomer 5 ml,  
Each of the catalyst component 10 mmole  
(BR<sub>3</sub> : ZnCl<sub>2</sub> : CCl<sub>4</sub> = 1 : 1 : 1) in THF  
15 ml 30°C, 20hrs.,

## [3] イソブチルビニルエーテルの重合

すでに表1に示したように、この3成分系触媒は、酢酸ビニルモノマーに対して非常に活性があるが、この3成分系もまた、カチオン活性を持つかどうかきわめて興味のあるところである。

そこで本触媒系がカチオン活性をもつかどうかを検討するためイソブチルビニルエーテルの重合を行なった。結果を表3に示した。

Table 3 Polymerization of isobutyl vinyl ether

Exp. No.	Catalyst System			Solvent	Yield (%)	a) $[\eta]$
	BR <sub>3</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub>			
5	BEt <sub>3</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	100	0.11
6	BBu <sub>3</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	69	0.12
40	BEt <sub>3</sub>	—	CCl <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	42	0.05
49	BEt <sub>3</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	—	THF	2	—
39	—	ZnCl <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0	—
38	—	ZnCl <sub>2</sub>	—	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0	—

Monomer 5 ml, Solvent 5 ml,  
Each of the catalyst component 1.7 mmole  
(BR<sub>3</sub> : ZnCl<sub>2</sub> : CCl<sub>4</sub> = 1 : 1 : 1) 30°C, 20hrs.,

a) Determined in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> at 30°C

表中、弱ルイス酸である塩化亜鉛単独では重合せず、塩化亜鉛と四塩化炭素のくみあわせも重合能は小さい。今度は有機ほう素を1成分とし、四塩化炭素または塩化亜鉛をくみあわせると、四塩化炭素とのくみあわせでは活性があるが、塩化亜鉛とでは小さいことがわかった。

しかしながら、有機ほう素と塩化亜鉛と四塩化炭素を3成分にして重合すると最も活性が高くなり、かつ重合度も大きくなる。

以上の結果から、塩化亜鉛の添加効果は顕著で、有機ほう素と四塩化炭素のくみあわせよりも活性が大きかつ、カチオン活性も有することがわかった。

## [4] 塩化ビニルの重合

本触媒系により、塩化ビニルの重合を検討した。表4。

Table 4 Polymerization of vinyl chloride

Exp. No.	Catalyst System			a) Order of Addition	Solvent	Yield (%)	Pn
	BEt <sub>3</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub>				
22	1	1	1	A	THF	0	—
22'	1	1	1	B	THF	19	170
43'	1	1/6	1/6	B	THF	8	64
51	1	1	1	B	Water	32	450
52	1	1	—	B	Water	34	480
53	1	—	1	B	Water	3	1770

Monomer 5 ml, Solvent 5 ml,  
BR<sub>3</sub> 1.7 mmole, 30°C, 20hrs.,

a) Order of addition "A": ZnCl<sub>2</sub>—Solvent—CCl<sub>4</sub>  
—BR<sub>3</sub>—Monomer, "B": ZnCl<sub>2</sub>—Solvent—CCl<sub>4</sub>  
—Monomer—BR<sub>3</sub>

塩化ビニルの重合には、本触媒系はほとんど不活性である。しかしながら、触媒の1成分とモノマーの添加順を逆にすると、すなわち、

A ZnCl<sub>2</sub>—Solvent—CCl<sub>4</sub>—BR<sub>3</sub>—Monomer

B ZnCl<sub>2</sub>—Solvent—CCl<sub>4</sub>—Monomer—BR<sub>3</sub>

A→Bにすると、塩化ビニルは重合する。したがって塩化ビニルの重合では触媒の添加時にモノマーが必ず存在していなければならない。こういう例はいくつかみられる<sup>11)</sup>。また、溶媒をテトラヒドロフランから、水にすると、収率は向上し、重合度も大きくなる。これは水媒体にしたため、四塩化炭素が関与しなくなったためであろう。こころみに有機ほう素と塩化亜鉛により重合した結果は、3成分系触媒で水中で重合した結果とほぼ同一であった。

以上の結果から、塩化ビニルを3成分触媒で重合する場合は活性は極端に低く、通常のアシル交換反応を利用した重合ならば速いことがわかった。下式はその図式である。

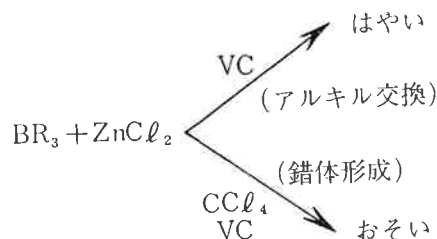


表5は、種々の有機金属化合物を用いた結果である。

**Table 5** Polymerization of vinyl chloride with the catalyst of various metal alkyls

Exp. No.	Catalyst System			Yield (%)	$\bar{P}_n$
	Metal Alkyl	ZnCl <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub>		
22	BEt <sub>3</sub>	1	1	19	170
23	BBu <sub>3</sub>	1	1	4	221
50	Bφ <sub>3</sub>	1	1	0	—
30	AlEt <sub>3</sub>	1	1	10	167

Monomer 5 ml, THF 5 ml,  
Metal Alkyl 1.7 mmole, 30°C, 20 hrs.,

有機ほう素化合物の種類では活性の順は

BEt<sub>3</sub> > BBu<sub>3</sub> >> Bφ<sub>3</sub> で、

トリフェニルほう素ではほとんど活性はなかった。トリエチルアルミニウムではトリエチルほう素よりもやや活性が低い、トリエチルアルミニウムのテトラヒドロフラン錯体は塩化ビニルの強力な開始剤になるので詳しい検討が必要である<sup>12)</sup>。

**Table 6** Polymerization of vinyl chloride in various solvents

Exp. No.	Catalyst System			Order of Addition	Solvent	Yield (%)	$\bar{P}_n$
	BEt <sub>3</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub>				
41	1	1/6	1/6	B	Water	73	1000
42	1	1/6	1/6	B	Benzene	42	221
43	1	1/6	1/6	B	THF	8	64
79	1	1	1	B	Ethyl-acetate	15	—

Monomer 5 ml, Solvent 5 ml,  
Metal-Alkyl 1.7 mmole, 30°C, 20 hrs.,

表6は、種々の溶媒中での塩化ビニルの重合結果である。ベンゼン中に比べて水中での結果はすでに述べたが、テトラヒドロフラン、酢酸エチルでは、有機ほう素が、四塩化炭素の他に、これらと反応するため収率がいちぢるしく低下するのだろう。

### [5] 共重合

本3成分系触媒により酢酸ビニルとα-オレフィンとの共重合を行なった。表7。

共重合の結果、3成分系では媒体に水を用いると活性がある。総じてエチレンとの共重合は速度が小さいが、有機アルミニウム・塩化亜鉛・四塩化炭素系の<sup>7)</sup>結果と同じ傾向である。

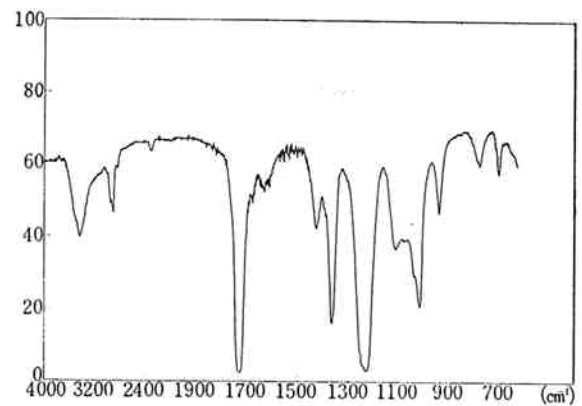
またコポリマーについてI.R.スペクトルをとったところ、ほとんど酢酸ビニルのみからなるポリマーであ

**Table 7** Copolymerization of vinyl acetate with α-olefin

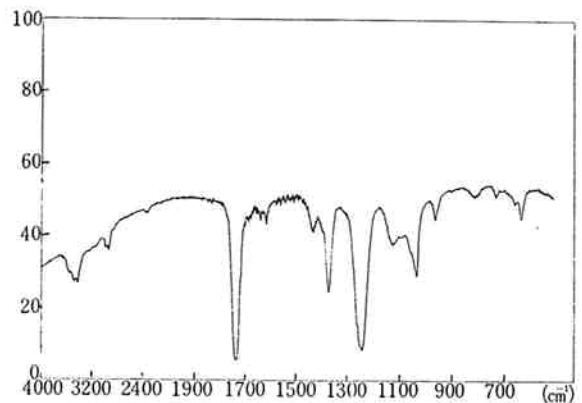
Catalyst System			Solvent	Copolymer			
BR <sub>3</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub>		E-VAc Yield (%)	<sup>a)</sup> [η]	Pr-VAc Yield (%)	<sup>a)</sup> [η]
BEt <sub>3</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub>	THF	0	—	21	0.04
BEt <sub>3</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub>	Water	23	0.03	21	0.04
BEt <sub>3</sub>	—	CCl <sub>4</sub>	Water	17	—	9	—

Monomer—ethylene 5 g, VAc 5 ml, and propylene 5 ml, VAc 5 ml, Solvent 10 ml,  
Each of the catalyst component : 1.7 mmole,  
BR<sub>3</sub> : ZnCl<sub>2</sub> : CCl<sub>4</sub> = 1 : 1 : 1, 30°C, 20 hrs.,

a) Determined in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> at 30°C



**Fig. 1** I.R. spectrum of ethylene—vinyl acetate copolymer



**Fig. 2** I.R. spectrum of propylene—vinyl acetate copolymer

り、エチレン、プロピレン単位はみとめられなかった。(Fig. 1, Fig. 2)

つぎに塩化ビニルとイソブチルビニルエーテルの共重合を行った。結果は表8に示した。

本触媒系では、テトラヒドロフラン中でイソブチルビニルエーテルのみのポリマーがえられ、塩化ビニルは重合に関与せず、カチオン重合だけがおこる。またテトラ

ヒドロフランを水にかえると重合は停止してしまう。なお、有機ほう素と塩化亜鉛で(水中)行なった重合では、反応機構は通常のラジカル重合で、収率も高く、塩化ビニルの圧倒的に多いコポリマーがえられた。

**Table 8** Copolymerization of vinyl chloride with isobutyl vinyl ether

Exp. No.	Catalyst system	Solvent	Yield (%)	IBVE unit in copolymer (mole %)
S13	BEt <sub>3</sub> ZnCl <sub>2</sub> CCl <sub>4</sub>	THF	35	99
S16	BEt <sub>3</sub> ZnCl <sub>2</sub> CCl <sub>4</sub>	Water	0.7	—
S17	BEt <sub>3</sub> ZnCl <sub>2</sub> —	Water	77	16

Vinyl chloride 5 ml, Isobutyl vinyl ether 5 ml, Solvent 10 ml, Each catalyst 1 mole % as against total monomer 40°C, 19 hrs.,

このように3成分系触媒は他の系と本質的に異なる挙動を示した。

#### 4. 要 旨

有機ほう素・塩化亜鉛・四塩化炭素系触媒によりビニル重合を行なった。

ビニル重合の結果、本触媒系は酢酸ビニル、イソブチルビニルエーテルにはきわめて高活性の触媒であり、メタクリル酸メチル、アクリロニトリルにも高いが、塩化ビニル、スチレンには低かった。

また、本触媒系はラジカル的にもカチオンのにも重合するが、3成分の触媒がモノマーと錯体をつくり高活性になる。

その他共重合について検討した。

本研究を行なうにあたり、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第1研究部(旧第2研究部)の皆様に感謝する。

#### 文 献

- 1) M. Hirooka, H. Yabuuchi, S. Morita, S. Kawasumi and K. Nakaguchi; *J. Poly. Sci.*, **B5**, 47 (1967).
- 2) M. Hirooka, H. Yabuuchi, J. Iseki and Y. Nakai; *ibid.*, **A-1-6**, 1381 (1968).
- 3) T. Ikegami and H. Hirai; *ibid.*, **A-1-8**, 195 (1970).
- 4) J. Furukawa, E. Kobayashi and Y. Iseda; *ibid.*, **B8**, 47 (1970).
- 5) J. Furukawa, Y. Iseda, K. Haga and N. Kataoka; *ibid.*, **A-1-8**, 1147 (1970).
- 6) N. G. Gaylord and A. Takahashi; *ibid.*, **B6**, 743 (1968).
- 7) K. Saito and T. Saegusa; *Makromol. Chem.*, **117**, 86 (1968).
- 8) 秋元, 吉田, 迫村; “東曹研究報告”, **14**, 20 (1970).
- 9) 「化学実験法」, 東京化学同人, p. 8, (1960).
- 10) M. Imoto and T. Ōtsu; *Makromol. Chem.*, **65**, 174, 180, 194 (1963).
- 11) 古川, 鶴田, 三枝; “工化”, **61**, 136 (1958).
- 12) D. S. Breslow, D. L. Christman, H. U. Espy and C. Lukach; *J. Apply. Poly. Sci.*, **11**, 73 (1967).