

## 報 文

トリエチルアルミニウム—エステル—バナジン酸  
エステルによるVCの重合井 村 信 一  
秋 元 明  
小 坂 勇 次 郎Polymerization of Vinyl Chloride Catalyzed by  $AlEt_3$ -VO(OR) $_3$ -  
Cyclic Ester SystemShinichi IMURA  
Akira AKIMOTO  
Yujiro KOSAKA

The polymerization of vinyl chloride by  $AlEt_3$ -VO(OR) $_3$  catalyst has been examined in the presence of cyclic esters. The chelate complex formed initiates the radical polymerization of vinyl chloride, giving relatively low molecular weight polymers with a stereospecificity comparable to those of commercial ones.

## 1. はじめに

Ziegler-Natta 型触媒により塩化ビニル (VC) を重合する例は多い。芦刈<sup>1)</sup> は均一触媒である Vandenberg 触媒を添加剤で変成した系で VC の重合を行った。この触媒による VC の重合では、添加剤により速度は向上することが認められるが、ポリ (VC) が着色するため問題があった。その後、山崎<sup>2)</sup> らは  $TiCl_4$  を  $Ti(On-Bu)_4$  に、 $AlEt_3$  を  $AlEt_nCl_{3-n}$  に代替して VC を重合した。また御園生<sup>3)4)</sup> らは  $Ti(OnBu)_4$  や  $VO(OEt)_3$  と  $AlEt_nCl_{3-n}$  とをくみあわせ、VC を重合している。これらはいずれもラジカル重合である。

本報告は  $AlEt_3$ -VO(OR) $_3$  による VC の重合を検討したものであり、第3成分の収率への影響や生成ポリマーのマイクロ構造への影響をしらべたものである。

## 2. 実 験

## 〔1〕試 薬

VC モノマー (当社製) は特に精製せずそのまま用いた。ヘキサンは常法で精製し、Na 線を入れて保存した。エステル類は常法で精製した<sup>5)</sup>。

$AlEt_3$  (Texas Alkyls Inc.) は減圧下で蒸留し、

1mol/l のベンゼン溶液として保存した。バナジン酸エステルは市販品を特に精製せず、n-ヘキサンの 1mol/l 溶液として使用した。

## 〔2〕重 合

重合は封管法によった。ガラスアンプルを脱気、窒素置換後、 $AlEt_3$ 、エステル、バナジン酸エステルおよび溶媒を加え、 $-78^\circ C$  に冷却して VC を最後に仕込んだ。

所定時間後、ポリマー混合物は塩酸を含むメタノールに投入した。

## 〔3〕試料の分析

ポリ (VC) の分子量は粘度法から求め JIS 規格 (JIS-K6721) に従った。また、ポリ (VC) の IR スペクトルをとり、 $D635cm^{-1}/D692cm^{-1}$  の吸収強度比をシンジオタクティシティの目安とした。

## 3. 結果と考察

〔1〕 $AlEt_3$ -VO(OR) $_3$  による VC の重合

表1は  $AlEt_3$ -VO(OR) $_3$  により VC を重合した結果である。VO(OEt) $_3$ 、VO(OnBu) $_3$  共にすぐれた触媒となることがわかる。しかしながらポリ (VC) の重合度はかなり低く実用性に劣り、かつ着色がみとめられた。

**Table 1** Polymerization of Vinyl Chloride Catalyzed by  $\text{AlEt}_3\text{-VO(OR)}_3$ <sup>a)</sup>

Expt. No.	$\text{VO(OR)}_3$	Polymn. time (hr.)	Yield %	$\bar{P}_n$
1	$\text{VO(OEt)}_3$	1	67	370
2	$\text{VO(OEt)}_3$	2	86	370
3	$\text{VO(OnBu)}_3$	1	86	460
4	$\text{VO(OnBu)}_3$	2	90	460

a) VC, 5 ml; n-hexane, 5 ml;  $\text{AlEt}_3/\text{VO(OR)}_3 = 1/1$  (molar ratio);  $\text{AlEt}_3$ , 1 mole% on monomer; polymerized at 30°C.

### [2] 第3成分の効果

バナジン酸エステルはかなり安定な化合物で酸素とはげしく反応しない。そこで、あらかじめ  $\text{AlEt}_3$  とルイス塩基類と反応させた場合のVCの重合への効果をしらべた。表2はその結果である。ここでは重合の仕込み操作は  $\text{AlEt}_3$  とルイス塩基とが反応するようにした。各種のルイス塩基はポリ(VC)の重合度や色調にはあまり影響せず、収率においてはほぼ抑制剤として働く。この中で  $\gamma$ -ブチロラクトンやエチルアセテートなどのエステルの場合だけがポリ(VC)の収率や重合度に効果を示した。

**Table 2** Polymerization of Vinyl Chloride with  $\text{AlEt}_3\text{-VO(OEt)}_3$  in the Presence of a Lewis base<sup>a)</sup>

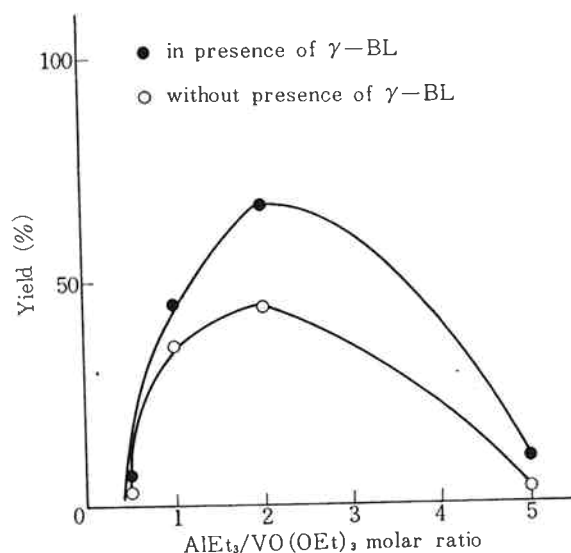
Expt. No.	Lewis base	Yield %	$\bar{P}_n$
5	Epichlorhydrin	64	370
6	Ethyl acetate	69	410
7	Isobutyl vinyl ether	65	350
8	$\gamma$ -Butyrolactone	70	470
9	N,N-Dimethylformamide	64	380
10	Dimethyl sulfoxide	50	330
1	—	67	370

a) VC, 5 ml; n-hexane, 5 ml;  $\text{AlEt}_3/\text{VO(OEt)}_3 = 1/1$  (molar ratio);  $\text{AlEt}_3$ , 1 mole% on monomer; polymerized at 30°C for 1 hr.

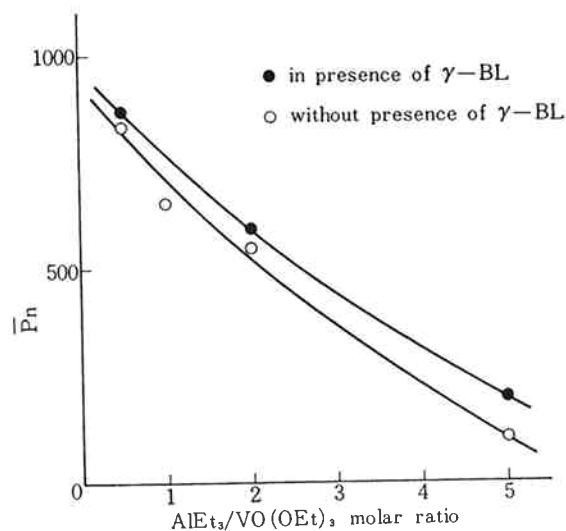
### [3] Al/V モル比効果

$\text{AlEt}_3\text{-VO(OR)}_3$  触媒および  $\gamma$ -ブチロラクトンを加えた3成分系触媒で、Al/V のモル比をかえた時のポリ(VC)の収率と  $\bar{P}_n$  への影響を検討した。結果を Fig. 1, 2 に示す。Al/V モル比はポリ(VC)の収率に大きな影響を与え、その値が2近くで最大となる。ま

た、 $\gamma$ -ブチロラクトンの効果もモル比が2付近で顕著になる。一方、生成ポリマーの重合度は、 $\text{AlEt}_3$  濃度の増大と共に激減する (Fig. 2)。この場合、 $\gamma$ -ブチロラクトンの添加による  $\bar{P}_n$  の低下は小さい。



**Fig. 1** Yield of poly(VC) versus Al/V molar ratio. VC, 5 ml; n-hexane, 5 ml;  $\text{VO(OEt)}_3$ , 0.5 mole% on monomer;  $[\text{AlEt}_3] = [\gamma\text{-butyrolactone}]$ ; polymerized at 30°C for 1 hr.



**Fig. 2**  $\bar{P}_n$  versus Al/V molar ratio. Polymerization conditions were the same as Figure 1.

### [4] 環状エステルの効果

表2において、ルイス塩基として  $\gamma$ -ブチロラクトンを用いると効果があることがわかった。そこで環状エステルに関する添加効果についてポリ(塩化ビニル)の収

率と重合度から検討した。表 3 にその結果を示した。表 3 は Al/V モル比が 2 であり,  $\text{AlEt}_3$  の濃度を VC に対して 1mole% にしたものである。用いた環状エステルは  $\gamma$ -ブチロラクトン ( $\gamma$ -BL) および  $\beta$ -PL についてはいずれもその添加によりポリ (VC) の収率は増大することがわかる。そして, 両者の場合, 添加量は  $\text{AlEt}_3$  に等しいところで最大値をとっている。このことは  $\text{AlEt}_3$  と環状エステルとの complex の生成が重合の要因となっていることに相当する。

ポリマーの重合度は環状エステルの添加でやや低下する。その傾向は  $\beta$ -PL の場合に大きい。

**Table 3** Effect of Cyclic Esters on the Vinyl Chloride Polymerization Catalyzed by  $\text{AlEt}_3$ - $\text{VO}(\text{OEt})_3$ <sup>a)</sup>

Expt. No.	Cyclic ester	Molar ratio (to $\text{AlEt}_3$ )	Yield %	$\bar{P}_n$
11	—	—	45	550
12	$\gamma$ -BL	0.5	49	640
13	"	1.0	67	620
14	"	2.0	56	620
15	"	3.0	50	590
16	$\beta$ -PL	0.5	50	450
17	"	1.0	59	400
18	"	2.0	57	350
19	"	3.0	48	300

$\gamma$ -BL,  $\gamma$ -butyrolactone;  $\beta$ -PL,  $\beta$ -propiolactone.

a) VC, 5 ml; n-hexane, 5 ml;  $\text{VO}(\text{OEt})_3$ , 0.5 mole% on monomer; Al/V=2 (molar ratio); polymerized at 30°C for 1 hr.

#### [5] ポリマーの立体規則性

$\text{AlEt}_3$ - $\text{VO}(\text{OEt})_3$ -ルイス塩基による触媒により重

合したポリ (VC) についてマイクロ構造をしらべた (表 4)。各サンプルとも市販品と顕著な差はないことがわかった。

**Table 4** Stereoregularity of Poly (vinyl chloride) Obtained by Several Catalysts

Expt. No.	D635 $\text{cm}^{-1}$ /D692 $\text{cm}^{-1}$
6	1.75
7	1.78
8	1.64
9	1.85
SS 180	1.66
103EP-8	1.85

#### 4. 要 旨

$\text{AlEt}_3$ - $\text{VO}(\text{OR})_3$  触媒は環状エステルの存在下, VC を容易に重合する。キレート錯体の形成が重合開始に大きな効果をもつ。えられたポリ (VC) の分子量はやや低く, 立体規則性は市販品とほとんど変らない。

#### 文 献

- 1) N. Ashikari; *Kobunshi Kagaku*, **19**, 728 (1962).
- 2) N. Yamazaki, K. Sasaki, and S. Kambara; *J. Polym. Sci.*, B, **2**, 487 (1964).
- 3) A. Misono, and Y. Uchida; *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 2366 (1967).
- 4) A. Misono, and Y. Uchida; *J. Polym. Sci. B*, **5**, 401 (1967).
- 5) A. Weisberger, 'Organic Solvents', Interscience, New York, Vol **VII**, (1955).