

アルキルほう素および四塩化炭素による ビニルモノマーの重合

井 村 信 一
秋 元 明
小 坂 勇 次 郎

Vinyl Polymerization with Alkylboron and Carbon Tetrachloride Catalyst

Shinichi IMURA
Akira AKIMOTO
Yujiro KOSAKA

The polymerization of vinyl monomers with the catalyst systems consisting of trialkylboron and carbon tetrachloride has been investigated. The tri-n-butylboron-carbon tetrachloride system gave the most effective catalyst. The rate of polymerization of methyl methacrylate was found to vary appreciably depending on the diluent employed.

1. はじめに

最近、塩化ビニルやメタクリル酸メチル (MMA) のようなビニルモノマーの重合開始剤に有機ほう素 (BR_3)¹⁾ や有機アルミニウム²⁾ を用いる研究が多い。一般にこれらの有機金属化合物は共触媒を必要とする。たとえば、 BR_3 -パーオキサイド³⁾ や BR_3 -ピリジン⁴⁾ などが有効なビニル重合触媒であることはそれらをうらづけている。

本報告は BR_3 と四塩化炭素 (CCl_4) からなる 2 成分触媒に関して述べる。本触媒はビニルモノマーの重合を低温でも開始することに特徴がある。

2. 実 験

[1] 試 薬

ビニルモノマーは常法により精製した。アルキルほう素は古川らの方法⁵⁾ に従って合成した。四塩化炭素は濃硫酸で洗滌後、水洗し、塩化カルシウムで乾燥後蒸留した。溶媒は常法にて精製し、水素化カルシウム上で蒸留した。

[2] 重 合

重合は通常の封管法にておこなった。 $-230^\circ C$ に保ったガラスアンプルを脱気窒素置換後、そこへ溶媒、四塩化炭素、ビニルモノマーおよびアルキルほう素をこの順に添加する。アンプルは溶封し、所定の温度で振とうする。所定時間後、ポリマー混合物は少量のアモニアを含むメタノール(酢酸ビニルの重合の時は石油エーテル)に投入した。ポリ塩化ビニルの固有粘度はシクロヘキサノン(ポリアクリロニトリルではN,Nジメチルホルムアミド、他のポリマーではベンゼン)の稀薄溶液の測定より $30^\circ C$ にて求めた。

3. 結果と考察

表1はトリアルキルほう素によるMMAの重合で触媒のアルキルほう素をかえた場合の効果である。 CCl_4 は $30^\circ C$ で良好な触媒となる。 BR_3 ではトリアルキルほう素は良好であるが、トリフェニルほう素は活性が低い。えられたポリ(MMA)の $[\eta]$ が高いことは注目すべきことである。

表2は $BnBu_3-CCl_4$ 触媒で各種のビニルモノマーを重合した結果である。本触媒は低温でビニルモノマーの重合を開始する。特に塩化ビニル、アクリル酸エチル、

Table 1 Polymerization of Methyl Methacrylate with a Trialkylboron—Carbon Tetrachloride Catalyst^{a)}

Polymer No.	BR ₃	Yield %	[η]
1	BEt ₃	24	2.40
2	BnBu ₃	34	1.39
3	BHex ₃	16	1.41
4	Bφ ₃	trace	—

a) MMA, 5 ml; benzene, 5 ml, 1 mole% catalyst on monomer; catalyst ratio of CCl₄/BR₃=1/1, polymerization at 30°C for 20 hr.

Table 2 Polymerization of Vinyl Monomer with BnBu₃—CCl₄ Catalyst System^{a)}

Polymer No.	Vinyl monomer	Condition of polymerization hr	Yield %	[η]
5	Vinyl chloride	0.1	21	0.07
6	Vinyl acetate	20	65	0.03
2	Methyl methacrylate	20	34	1.39
7	Ethyl acrylate	0.1	100	—
8	Styrene	20	2	—
9	Acrylonitrile	0.1	60	1.19

a) Vinyl monomer, 5 ml, benzene, 5 ml; 1 mole% catalyst on monomer; catalyst ratio CCl₄/BnBu₃=1/1, polymerization at 30°C.

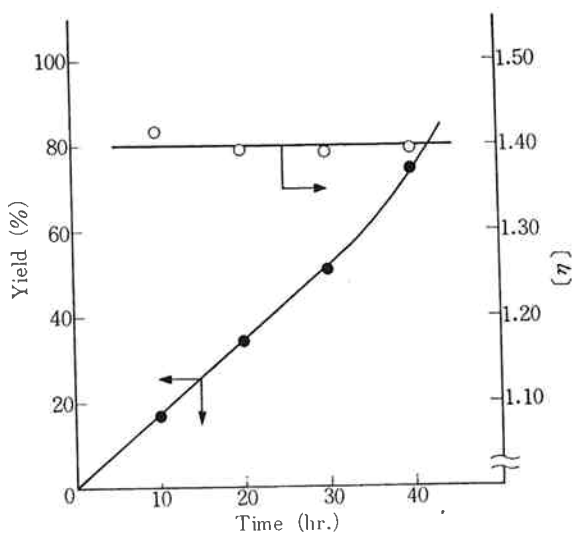


Fig. 1 Plots of time vs. yield and time vs. [η]. MMA, 5ml; benzene, 5ml; 1mole% catalyst on monomer; catalyst ratio CCl₄/BnBu₃=1/1, at 30°C.

アクリロニトリルの重合では, BnBu₃をモノマー溶液に加えたとともに爆発的な重合が起る。

BnBu₃—CCl₄触媒によるMMAの重合で, 収率と[η]の経時変化を Fig. 1 に示した。重合速度は重合の初期には一定で, その後やや増大する。[η]は時間(収率)に関係なく系は典型的なラジカル重合の特徴を示している。

重合温度はMMAの重合に予想通りの結果を与える。重合温度を下げるとポリマーの収率は低下する。しかしながら, ポリマーの[η]は重合温度にかかわりなくほぼ一定となっている(表3)。(＊1)

Table 3 Polymerization of Methyl Methacrylate at Various Temperatures^{a)}

Polymer No.	Polymerization temp., °C	Yield %	[η]
10	+40	48	1.36
2	+30	34	1.39
11	-10	20	1.32
12	-20	9	—
13	-30	7	—
14	-78	2	—

a) MMA, 5 ml; benzene, 5 ml; 1 mole% catalyst on monomer, catalyst ratio CCl₄/BnBu₃=1/1, polymerization for 20 hr.

表4は BnBu₃—CCl₄触媒によりMMAを各希釈剤中で重合した結果である。n-ヘキサン中ではベンゼン中と同様の収率が得られ, ジメチルスルホキシドやN, Nジメチルホルムアミド中では収率はやや低下する。しかしながら, テトラヒドロフラン, ジオキサンおよびトリオキサン中ではほとんど重合しなかった。この

Table 4 Polymerization of Methyl Methacrylate in Various Diluents^{a)}

Polymer No.	Diluent	Yield %	[η]
2	Benzene	34	1.39
15	n-Hexane	36	1.39
16	Tetrahydrofuran	2	—
17	Dioxane	3	—
18	Trioxane	6	—
19	Dimethyl sulfoxide	28	1.27
20	N, N-Dimethylformamide	28	1.25

a) MMA, 5 ml; diluent, 5 ml; 1 mole% catalyst on monomer; catalyst ratio CCl₄/BnBu₃=1/1, polymerization at 30°C for 20 hr.

(＊1) これは塩化ビニルや臭化ビニルの重合結果とは対照的であった。

ように本触媒によるMMAの重合は、用いる溶媒の種類により非常に影響されることがわかった。ところで、 BEt_3 -THF 錯体と CCl_4 による反応からは塩化ビニルは重合しないと報告されている。 AlEt_3 はこれらの希釈剤と錯体を形成することはよく知られている。 BR_3 と AlR_3 とは性質の良く似た有機金属化合物である故、 BR_3 においても、これらの希釈剤と錯体を形成していることは十分に予想できることである。 BR_3 と錯体を形成しやすい溶媒ほど重合が抑制されることは興味ある。 BR_3 と AlR_3 との活性の差は中心金属のイオン性の差により説明されてよい。 BR_3 と非プロトン性極性溶媒との錯体の反応性はこれらの中間にあるのかもしれない。

4. 要 旨

有機ほう素—四塩化炭素のくみあわせは比較的低温でビニルモノマーを重合する。有機ほう素では、*n*-ブチル

ほう素がもっともよい。メタクリル酸メチルの重合速度は用いる希釈剤にも影響される。

文 献

- 1) N. L. Zutty and F. J. Welch, *J. Polym. Sci.*, **43**, 445 (1960).
- 2) E. B. Milovskaya, L. V. Zamoyskaya, and S. I. Vinogradova, *Eur. Polym. J.*, **6**, 1589 (1970).
- 3) J. Grotewold, E. A. Lissi, and A. E. Villa, *J. Polym. Sci. A-1*, **6**, 3157 (1968).
- 4) K. Kojima, Y. Iwata, M. Nagayama, and S. Iwabuchi, *J. Polym. Sci. B*, **8**, 541 (1970).
- 5) J. Furukawa, T. Tsuruta, A. Ohnishi, T. Saegusa, T. Fueno, H. Fukutani, and T. Imada, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **61**, 728 (1958).
- 6) G. Talamini and G. Vidotto, *Makromol. Chem.*, **100**, 48 (1967).