

## トリアルキルボロン-N・ビニルカルバゾール系 触媒による塩化ビニルの重合

秋 元 明

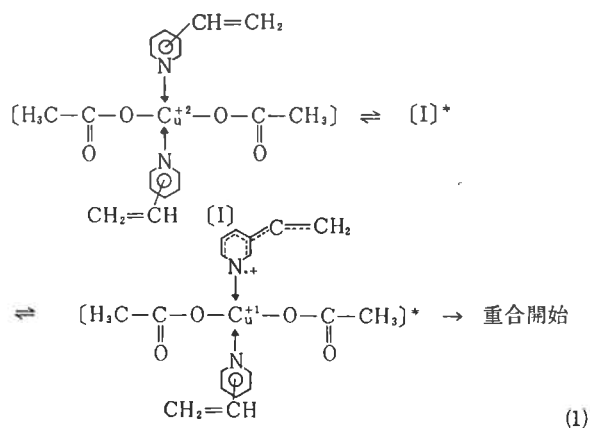
### Polymerization of Vinyl Chloride Catalyzed by Trialkylboron— N-Vinylcarbazole System

Akira AKIMOTO

The binary catalyst systems consisting of trialkylboron and N-vinyl monomer are capable of inducing polymerization of vinyl chloride. Of several N-vinyl monomers examined, N-vinylcarbazole was found to be the most effective. The polymers obtained were colored and of low molecular weight. The reaction seems to proceed via the radical mechanism and not the cationic one. The effects of catalysts, solvents, and temperatures on the polymerization process were systematically investigated.

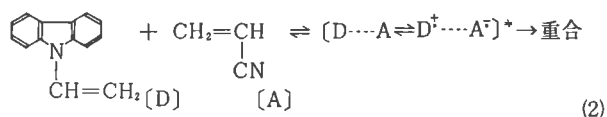
#### 1. はじめに

Charge-Transfer complex, すなわち、電子供与体と電子受容体との相互作用にもとづく電荷移動錯体による重合開始系は、急速に発展してきた重合開始系である<sup>1)</sup>。たとえば、ビニルピリジンと酢酸銅による重合開始系<sup>2)</sup>においてはビニルピリジンと2価の銅イオンとの反応により、ビニルピリジンが電子供与体として、銅イオンは電子受容体として、相互作用が起る結果、錯体が形成され、式(1)のようにして重合開始するものである。ここで、式(1)では光、または、熱による錯体[I]の活性化が必要とされている。



上記系は、電子供与体と電子受容体による一種のレドックス反応とも考えることも出来る。従って、電荷移動錯体は相対的に、電子供与性化合物と相対的に電子受容性化合物とを組みあわせれば、形成され、光や熱などの条件で重合開始能を持つ。

たとえば、N-ビニルカルバゾールとアクリロニトリルは光照射下、式(2)のように、N-ビニルカルバゾールのカチオン重合がおこることが報告されている<sup>3,4)</sup>。



ところで、アルキルボロンは酸素、含酸素化合物の存在下で、ビニルモノマーの重合を開始する事は以前よりわかっている<sup>5)</sup>。Borsini と Cipolla はアルキルボロンによる塩化ビニルの重合における電子供与体の効果を最初に報告した<sup>6)</sup>。また、小嶋らはアルキルボロン—ピリジン系による MMA の重合を報告している<sup>7)</sup>。

本報告は、アルキルボロン—N-電子供与体による電荷移動錯体を經由する、塩化ビニルの重合に関するものである。

N-電子供与体としては、ポリ塩化ビニルの物性の考慮から、ポリ塩化ビニルの加工性を低下させず、かつポ

リマー鎖の相互作用を強めて、耐熱性向上をはかる化合物として、N-ビニルモノマーを使用した。

## 2. 実 験

### [1] 試 薬

モノマー：

塩化ビニル，当社第四製造部の製品をそのまま用いた。

アクリロニトリル，

酢酸ビニル，

エチルビニルエーテル，

イソブチルビニルエーテル，上記4種のモノマーはすべて市販品(和光純薬 k. k. 社製品)を重合直前に単蒸留して使用した。

スチレン，

メタクリル酸メチル，上記2種のモノマーはすべて市販品(和光純薬 k. k. 社製品)を水素化カルシウム存在下，各々，減圧蒸留したものを使用した。

N-ビニルモノマー，4ビニルピリジン，2ビニルピリジン，メチルビニルピリジン，N-ビニルピロリドン，いずれも市販品(和光純薬 k. k. 社製品，特級)を特に精製せず用いた。

N-ビニルカルバゾール，市販品(和光純薬 k. k. 社製品)をメタノール中，再結晶を2度行って使用した。

N-電子供与体；ジエチルアミン，ジメチルアニリン，アニリン，ジフェニルアミン，アセトニトリル，モノエタノールアミンはすべて市販品(和光純薬 k. k. 社製品，特級)を特に精製せず用いた。

有機金属化合物：

トリアルキルボロン，市販品(神門商店，大阪)，25% n-ヘキサン溶液をそのまま用いた。

トリエチルアルミ，市販品(米国，エチルコーポレーション社製品)を n-ヘキサン25%にうすめて使用した。

ジエチル亜鉛，市販品を n-ヘキサンに25%にうすめて使用。

各種溶媒：市販品(和光純薬 k. k. 社製品，特級)を，一般精製法に従い精製し，重合直前に単蒸留して使用した。

### [2] 装 置

硬質ガラス製封管：

真空ライン：上記のもの2つについては常法に従った。

### [3] 重 合

#### (1) 塩化ビニルの重合

塩化ビニルの重合は次の方法により行った。あらかじめ，所定量の溶媒，N-電子供与体(N-ドナー)，有機金属化合物をこの順に注射器を用いて封管に仕込み，窒素置換を3回行った後，真空ラインにとりつけ，塩化ビニルをトラップから加えて熔封する。熔封した封管は，恒温槽で所定時間，所定温度で重合した。重合の停止はポリマー混合液を大量のメタノールに投入して行った。

#### (2) ビニルモノマーの重合

その他のビニルモノマーはすべて液体であるから，最初から，封管に溶媒，N-ドナー，有機金属，モノマーをこの順に加え，(1)と同様に窒素置換し，重合に供した。停止も同様である。

#### (3) Nビニルモノマーの重合

ポリマーマトリックス用として，N-ビニルモノマーをラジカル重合した。試料はすべて塊状重合で，封管にAIBN (1 wt%)，およびモノマーを加え，窒素置換して重合した。

### [4] 試料の精製と分析

#### (1) 精 製

重合したポリマーはガラスフィルターにとり，メタノール，水で十分洗浄後，減圧乾燥し，恒量を収量とした。

#### (2) 重合度測定

塩ビポリマーの重合度測定は JIS 規格 (JIS-K6721) に従った。

#### (3) 共重合体の組成分析

コポリマーの組成決定は元素分析(炭素，窒素)より算出した。

## 3. 結果と考察

### [1] トリブチルホウ素とN-ドナーのくみあわせによる塩化ビニルの重合

塩化ビニル重合触媒としてのアルキルボロン-N-アミンの系の追試の意味を含めて，まず電子欠如型のトリブチルボロンとエレクトロンドナー型のアミン(第2級ないし3級)とを組みあわせ塩化ビニルの重合を行った。(Table 1)

エレクトロンドナーとして比較的強いもの，ジエチルアミン，ジメチルアニリン等は全く重合活性を示さない。しかしながら，比較的弱いエレクトロンドナーを，アルキルボロンに比べ大量に用いると重合活性がある。

**Table 1** Polymerization of vinyl chloride with the catalyst system consisting of tri-n-butylboron and N-donor<sup>a)</sup>

Exp. No.	N-donor	[BnBu <sub>3</sub> ]/[N-donor] molar ratio	Yield %	$\bar{P}_n$
I-14 <sup>b)</sup>	Diethylamine	1/1	0	—
I-16 <sup>b)</sup>	Dimethylaniline	1/1	0	—
48 <sup>c)</sup>	Aniline	1/8	0	—
49 <sup>c)</sup>	Diphenylamine	1/2	20	250
50 <sup>c)</sup>	Acetonitrile	1/14	9	250
51 <sup>c)</sup>	Monoethanolamine	1/10	57	290
I-10 <sup>b)</sup>	—	—	2	290
52 <sup>c)</sup>	—	—	0	—
58 <sup>c)</sup>	—	—	7	250
			11	250

a) VC 10 ml, BnBu<sub>3</sub> 1 mole% (on monomer), n-hexane 10 ml.

b) Polymerization at 35°C, for 3 hrs.

c) Polymerization at 60°C, for 1 hr.

**Table 2** Polymerization of vinyl chloride by the catalyst system consisting of tri-n-butylboron and N-vinyl monomer<sup>a)</sup>

Exp. No.	N-vinyl monomer	[BnBu <sub>3</sub> ]/ [N-vinyl monomer] molar ratio	Yield %	$\bar{P}_n$
5	4-vinyl pyridine	1/6	0	—
6	Vinyl carbazole	1/6	22	250
12	2-vinyl pyridine	1/3.4	1	—
57	N-Methyl vinyl pyridine	1/3.4	0	—
24	N-vinyl pyrrolidone	1/3	34	250
58	—	—	11	250
52	—	—	7	250

a) VC 10 ml, BnBu<sub>3</sub> 1 mole% (on monomer), n-hexane 10 ml, polymerization at 60°C for 1 hr.

アニリン、ジフェニルアミン、モノエタノールアミン等で、2~20%の収率となる。(これは温度による寄与も考えねばならない。) なお生成したポリマーの平均重合度は250~300程度で大変低かった。

**Table 1** 中、アセトニトリルは収率が57%と高いが、この系に関しては錯体の形成に基づくものと、アセトニトリルの活性水素が重合に寄与するために収率が高いものと考えた方が妥当である。

このようにブチルボロンを一成分とする重合で、アミンは重合活性を示したり、示さなかったりする。次に、N-アミンのかわりにN-ビニルモノマー類を用い、塩化ビニルを重合した。結果は **Table 2**。

N-ドナーとして、N-ビニルカルバズールやN-ビニルピロリドンを用いると収率は高く、特にビニルピロリドンでは、分子内にN基とC=O基の双方を有するため

にアルキルボロンとの反応の機会が多くなって重合活性が高くなると思われる。

**Table** 中、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、メチルビニルピリジンでは全く活性はなかった。前述した酢酸銅の系や<sup>2)</sup>、II b 族金属塩による重合や<sup>6)</sup>、液体亜硫酸の系ではピリジン類はドナーとして作用し、CT complex を形成することはよく知られているが、この系においては重合しなかった。しかしながら、本重合系はN-モノマーと塩化ビニルの共重合でもあり、共役系モノマーを使用した時、塩化ビニルには有効でなかったとも考えられる。

いずれにせよ、トリブチルボロンとの系では重合しなかった。なお、得られているポリ塩化ビニルは、いずれのものもやや赤く着色しており、 $\bar{P}_n$  は250前後で低かった。なお、N-ビニルモノマー (Nに直接ビニル基の

**Table 3** Vinyl polymerization by the catalyst system consisting of tri-n-butylboron and N-vinyl monomer<sup>a)</sup>

Exp. No.	Vinyl monomer	Alkyl boron	N-vinyl monomer	Time min.	Yield %
1	Acrylonitrile	BnBu <sub>3</sub>	4-vinyl pyridine	5	23
2	Acrylonitrile	BnBu <sub>3</sub>	Vinyl carbazole	5	35
11	Acrylonitrile	BEt <sub>3</sub>	Vinyl carbazole	5	57
3	Styrene	BnBu <sub>3</sub>	4-vinyl pyridine	120	9
4	Styrene	BnBu <sub>3</sub>	Vinyl carbazole	120	8
9	Vinyl acetate	BnBu <sub>3</sub>	Vinyl carbazole	180	59
15	Methyl methacrylate	BnBu <sub>3</sub>	Vinyl carbazole	120	63
16	Methyl methacrylate	BnBu <sub>3</sub>	4-vinyl pyridine	120	45
18	Methyl methacrylate	BnBu <sub>3</sub>	2-vinyl pyridine	120	39
10	Ethyl Vinyl ether	BnBu <sub>3</sub>	Vinyl carbazole	1,440	0
19	Isobutyl vinyl ether	BnBu <sub>3</sub>	Vinyl carbazole	1,440	0

a) Vinyl monomer 5 ml, [BR<sub>3</sub>]/[N-vinyl monomer]=1/1, BR<sub>3</sub> 1 mole%, benzene 5 ml, polymerization at 60°C.

**Table 4** Polymerization by the catalyst system consisting of tri-n-butylboron and N-vinyl carbazole<sup>a)</sup>

Exp. No.	Comonomer	mMole	N-VCZ contents in monomer mixture mole %	N-VCZ units in polymer		
				Yield %	Exp.	Calculated
S 26	—	—	100	97.3	—	—
S 27	Vinyl Chloride	78.7	5	32.9	14.88	24.00
S 28	Styrene	43.7	8	9.8	1.06	1.76

a) BnBu<sub>3</sub> 0.412 mmole, [N-VCZ]/[BnBu<sub>3</sub>]=9.78, benzene 5 ml, polymerization at 60°C, for 3 hr.

ついた非共役系モノマー)のみ重合活性があることはこのことを示唆している。

## [2] トリアルキルボロンとN-ビニルモノマーによるビニルモノマーの重合

**Table 3** はアルキルボロンとN-ビニルモノマーとのくみあわせによる種々のモノマーの重合結果である。

極性ビニルモノマーにすべて活性があり、一般にいわゆるアルキルボロンによる活性の順序に一致してアクリロニトリル、メタクリル酸メチル、酢酸ビニル、スチレンの順であった。

しかし、カチオン重合性モノマーであるエチルビニルエーテルやイソブチルビニルエーテルは全く重合しなかった。この結果をみると、系がカチオン重合的であると考えられず、むしろ後述するように水中でも重合することからラジカル的であるように思われる。**Table 3** 中のモノマーはアニオン重合しやすいものもあるが、アニ

オン重合も考えにくい。

カチオン的ではないという事実は、Ellinger らの四塩化炭素、アクリロニトリルまたは無水マレイン酸による重合<sup>3,4)</sup>、およびテトラニトロメタンによる Szwarc の結果、バナジウム化合物による Biswas らの結果とかなり異なっている<sup>9,10)</sup>。

ラジカル的重合であろうとはいうものの、開始機構は、

- 1) アルキルボロンとN-ビニルモノマーとの反応
  - 2) N-ビニルモノマーとアクセプターモノマーとの反応
  - 3) アルキルボロンとアクセプターモノマーとの反応
- などが考えられ、複雑な様相を呈してきている。

ビニルピリジンをN-ドナーに用いた場合、アクリロニトリル、スチレン、メタクリル酸メチルはすべて重合しており、これらはすべて共役系モノマーであることか

らうなずける事実である。

Pepper や Ellinger らの仕事に、興味深い仕事がある。アクセプターとして LiI, LiBr, LiCl を用いた時、ビニルカルバゾールはラジカルともカチオンともつかない重合をするという報告である<sup>11)</sup>。この報告には疑問点が多く、よくわからないが、少なくとも本実験におけるラジカルの重合はまちがいのないと思われる。

[3] 上記触媒によるコポリマーの分析

トリブチルボロンを触媒として重合したビニルカルバゾール—塩化ビニル、ビニルカルバゾール—スチレンコポリマーの元素分析を行い、コポリマー中のビニルカルバゾールの量を検討した。(Table 4)

いずれの場合においても予想に近い値が得られ、ラジカル重合的な結果となった。

[4] トリブチルボロンとN-ビニルカルバゾールとのくみあわせによる塩化ビニルの重合

(1) モル比の効果

エレクトロドナーとしてN-ビニルモノマー中、比較的高い活性であったN-ビニルカルバゾールを用い、塩化ビニルを重合した。系は、N-ビニルカルバゾールのベンゼン溶液にブチルボロンを加えて60°Cに加熱すると、系は黄色になり、CT complexの生成が認められた。

アルキルボロンの量を一定にし、N-ビニルカルバゾールの量を加えて、N-ビニルカルバゾール/アルキルボロンの比をかえたところ、その比が0.5あたりで収率が極大になった。過剰のビニルカルバゾールは重合を抑制していることがわかった。

得られたポリマーの平均重合度は、塩化ビニルホモポリマーに換算して、250前後で低く、ポリマーの色調も、

Table 5 The effect of molar ratio of N-vinyl carbazole to tri-n-butylboron in the polymerization of vinyl chloride<sup>a)</sup>

Exp. No.	$\frac{[N-VCZ]}{[BnBu_3]}$	Yield %	$\bar{P}_n$	Remark
6	1/6.0	22	250	Red
40	1/3.0	30	250	Pink
56	1/1.0	20	250	Pink
14	1/0.4	50	250	White pink
20	1/0.2	41	250	White pink
21	1/0.1	41	250	White
41	0/1.0	0	—	—

a) VC 10 ml, BnBu<sub>3</sub> 1 mole% (on VC monomer), benzene 10 ml, polymerization at 60°C for 1 hr.

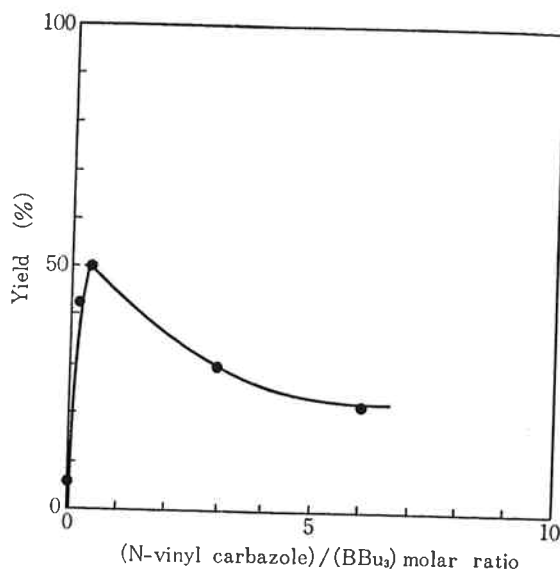


Fig. 1 Effect of molar ratio N-vinyl carbazole to BBu<sub>3</sub>

N-VCZの量が多くなるに従って赤味をおびてくる。(Table 5, Fig. 1)

(2) 温度の効果

Table 6 は、温度変化とポリマーの収率を調べたもので、重合収率は室温付近から40°Cにするといちじりしく増大する。これは、CT complexの生成のための励起状態化エネルギーに相当する温度が必要なためと考えられた。ポリマーの重合度は温度の上昇と共に低下する。

Table 6 Effect of temperature<sup>a)</sup>

Exp. No.	Polymn. Temp. °C	Yield %	$\bar{P}_n$	Remark
46	80	76	200	Pink
20	60	41	250	White pink
43	40	25	480	White gray
44	30	1.3	600	White gray
45	20	1.7	600	White

a) VC 10 ml, BnBu<sub>3</sub> 1 mole% (on VC monomer) [BnBu<sub>3</sub>]/[N-VCZ]=1/0.2, benzene 10 ml, polymerization for 1 hr.

ポリマーの着色は高温ほどみとめられるが、N-ビニルカルバゾールの量による影響よりはるかに小さく40°Cぐらいの温度では白色に近いものであった。(Fig. 2 参照)

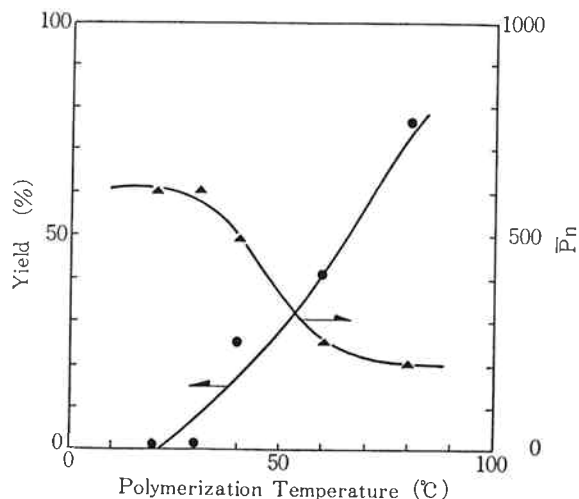


Fig. 2 Relation between yield, degree of polymer and polymerization temperature

[5] アルキルボロンとN-ビニルポリマーとのくみあわせによる塩化ビニルの重合

(1) 種々のN-ビニルポリマー

N-ビニルモノマーのかわりに、通常のラジカル開始剤で重合したN-ビニルポリマーを電子供与体として用いた。(Table 7)

Table 7 Polymerization of vinyl chloride by the catalyst system consisting of tri-n-butylboron and N-vinyl polymer<sup>a)</sup>

Exp. No.	N-vinyl polymer	Yield %	$\bar{P}_n$
59	Poly(vinyl carbazole)	11	300
60	Poly(4-vinyl pyridine)	0	—
61	Poly(2-vinyl pyridine)	0	—
62	Poly(N-vinyl pyrrolidone)	0	—

a) VC 5 ml,  $\text{BnBu}_3$  1 mole% (on VC monomer),  $[\text{BnBu}_3]/[\text{N-vinyl polymer}]=1/0.2$ , benzene 5 ml, polymerization at 40°C for 4 hrs.

重合活性があったポリマーはポリN-ビニルカルバゾールのみで、他のポリマーは全く重合しなかった。この場合もまた、ポリマー中の窒素がドナーとして作用していると考えた。

ポリマーがドナーとして作用する例はポリ2-ビニルピリジンの例<sup>12)</sup>がある。また、ポリビニルカルバゾールはトリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライドやアルミニウムプロミドとの間に相互作用があることをスペクトルのしらべた例がある<sup>13)</sup>。このことから上の事実を説明できる。

(2) ポリビニルカルバゾールによるビニル重合

N-ビニルポリマー中、唯一、活性があったポリビニルカルバゾールをドナーとして用い、ビニル重合した。

いずれのモノマーにも活性があった。ビニルモノマーは、ビニルカルバゾールモノマーを用いた結果と同じ反応性を示し、その順序はアクリロニトリル、メタクリル酸メチル、酢酸ビニル、塩化ビニル、スチレンであった。(Table 8)

Table 8 Vinyl polymerization by alkylboron and poly(vinyl carbazole) catalyst system<sup>a)</sup>

Exp. No.	Vinyl monomer	Yield %	$\bar{P}_n$
29	Vinyl Chloride	29	250
52	Vinyl Chloride	7	270
30	Vinyl acetate	33	—
31	Acrylonitrile	88	—
32	Styrene	10	—
33	Methyl methacrylate	43	—

a) Vinyl monomer 5 ml,  $\text{BnBu}_3$  1 mole% (on vinyl monomer)  $[\text{BnBu}_3]/[\text{poly-VCZ}]=1/1$ , benzene 5 ml, polymerization at 60°C for 1 hr.

[6] 有機金属とN-ビニルカルバゾールとの関係

電子供与体としてN-ビニルカルバゾールを用い、電子受容体としてその他の有機金属化合物を用い、塩化ビニルを重合した。結果はTable 9.

Table 9 Several catalyst systems by consisting of organometallic compounds and N-vinyl carbazole<sup>a)</sup>

Exp. No.	Organometallic compound	Yield %	$\bar{P}_n$
54	$\text{BEt}_3$	10	250
40	$\text{BBu}_3$	30	250
52	$\text{BEt}_3$	4	250
53	$\text{AlEt}_3$	0	—
55	$\text{ZnEt}_2$	0	—

a) VC 10 ml, organometallic compound 1 mole% (on VC monomer),  $[\text{organometallic compound}]/[\text{N-VCZ}]=1/3$ , benzene 10 ml, polymerization at 60°C for 1 hr.

ホウ素系化合物にのみ、活性がみとめられ、他の化合物では活性はなかった。

[7] 溶媒効果

トリブチルホウ素/N-ビニルカルバゾール系触媒にお

Table 10 Polymerization of vinyl chloride in the presence of several diluents<sup>a)</sup>

Exp. No.	Diluent	Yield %	$\bar{P}_n$
64	Acetone	58	250
65	Methanol	3	290
66	Ethanol	1	—
67	Dimethylformamide	7	250
68	Ethyl bromide	1	—
70	Nitrobenzene	0	—
71	Water	13	250
69	—	19	320
56 <sup>b)</sup>	Benzene	20	250

a) VC 5 ml, Diluent 5 ml,  $\text{BnBu}_3$  0.5 mole%,  $[\text{BnBu}_3]/[\text{N-VCZ}]=1/1$ , polymerization at 60°C for 1 hr.

b)  $\text{BnBu}_3$  1 mole% used.

いて塩化ビニルを重合する際の溶媒効果を検討した。(Table 10)

Table より、水中で重合すること、または、ニトロベンゼン中で禁止作用があることは系がラジカル的であることを示唆している。

種々の溶媒で収率は異なるが、アセトンを除き、これらの結果を説明するのは困難である。

#### 4. 要 旨

アルキルボロンとN-ビニルモノマー（もしくはN-ビニルポリマー）とを組み合わせた系は塩化ビニルをはじめとするビニルモノマーに活性があり、次のようなことがわかった。

- 1) この触媒系はビニルモノマーに活性がある。
- 2) この系はラジカル的重合でありカチオンの重合をし

ない。

- 3) N-ビニルモノマーではN-ビニルカルバゾールが好ましくビニルカルバゾールはポリマーもまた活性がある。
- 4) 塩化ビニルとのコポリマーは着色が認められ、着色はビニルカルバゾールの量を少くし、低温で重合すると防げる。イオン架橋の有無は確認していない。
- 5) ポリマーの重合度は総じて低い。

#### 文 献

- 1) たとえば, A. Chapiro and G. Hardy; *J. Chim. Phys.*, **59**, 993 (1962).
- J. W. Breitenbach and Ch. Srna; *J. Polym. Sci.*, **B**, **1**, 263 (1963).
- 2) S. Okamura, et al.; *J. Polym. Sci.*, **A-1**, **4**, 141 (1966).
- 3) L. P. Ellinger, et al.; *Polymer*, **5**, 559 (1964).
- 4) L. P. Ellinger, et al.; *ibid.*, **6**, 549 (1965).
- 5) J. Furukawa, T. Tsuruta, et al.; *J. Polym. Sci.*, **26**, 234 (1957).
- F. S. Arimoto; *ibid.*, **A-1**, **4**, 275 (1966).
- 6) G. Borsini and M. Cipolla; *J. Polym. Sci.*, **B**, **2**, 291 (1964).
- 7) K. Kojima, et al.; *ibid.*, *Polym. Lett.*, **8**, 541 (1970).
- 8) S. Tazuke & S. Okamura; *J. Polym. Sci.*, **A-1**, **4**, 2461 (1966).
- 9) M. Szwarc; *Makromole.*, **2**, 77 (1969).
- 10) M. Biswas; *Makromol. Chem.*, **124**, 263 (1969).
- 11) D. C. Pepper; *Polymer*, **10**, 327 (1969).
- 12) 松田ら; “第17回高分子討論会要旨集”, 27 (1968).
- 13) 三川ら; “第18回高分子年次大会要旨集”, 24 (1969).
- 14) L. P. Ellinger; *J. appl. Poly. Sci.*, **10**, 551 (1969).