

# 有機アルミニウム——ルイス塩基——四塩化炭素 による塩化ビニルの重合

秋 元 明

## Polymerization of Vinyl Chloride Initiated by Triethylaluminum-Diethylenetriamine-Carbon Tetrachloride

Akira AKIMOTO

The polymerization of vinyl chloride in the presence of triethylaluminum, amines, and carbon tetrachloride has been investigated. Among several amines and polyamines examined as Lewis bases, diethylenetriamine was found to give the best results. The yields of the polymers decreased with increasing  $n$  of the  $(n)$ ethylene $(n+1)$ amine type compounds. The addition of mondentate amines, such as ethylamine and butylamine, markedly reduced the rate of polymerization. The formation of the hexacoordinated complexes between triethylaluminum and oligoamines is suggested to be an important initiation process.

### 1. はじめに

よく知られた Ziegler-Natta の触媒プロセスとは異なるフリーラジカルメカニズムによる、有機アルミニウム化合物を主成分とする触媒系による塩化ビニル (VC) の重合は、近年大きな注目を集めている。トリエチルアルミニウム/四塩化炭素<sup>1,2</sup>、トリエチルアルミニウム/ルイス塩基/四塩化炭素<sup>3</sup> およびトリエチルアルミニウム/塩化第一銅/四塩化炭素<sup>4</sup> による塩化ビニルの重合ではラジカル開始機構によるものとされている。これらの重合開始剤系は有機金属化合物とりわけ有機アルミニウムの重合触媒挙動を知る意味で、極めて興味深い。

近年、アルミニウムトリアルキルとアシルパーオキシドによる VC の重合が報告された<sup>5</sup>。本系は有効な錯化剤の存在下——エステル、エーテル、ニトリルなど——でさらに高活性になることがわかった<sup>6</sup>。この系の錯化剤の役割は特徴的である。こういった錯化剤の効果についてはすでにトリエチルアルミニウム/ルイス塩基/四塩化炭素の系<sup>3</sup>でも検討されており、この場合テトラヒドロフランが有効とされている。本報告はトリエチルアルミニウム/ルイス塩基/四塩化炭素の系による VC の重合を研究し、ルイス塩基の役割を種々の観点からみて、

本触媒系の特徴を全体的に明らかにしたものである。

### 2. 結果と考察

各種ルイス塩基の存在下、トリエチルアルミニウム/四塩化炭素系触媒にて VC を重合した結果を Fig. 1 に示

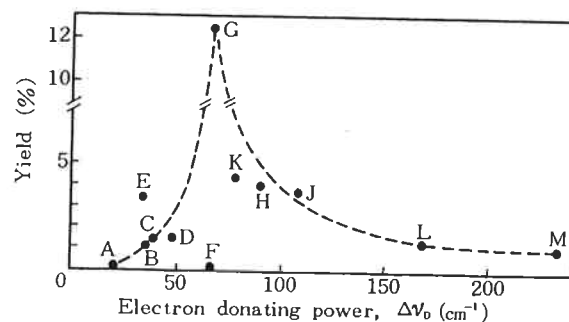


Fig. 1 Polymer yield vs. electron-donating power. Vinyl chloride, 5 ml; C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 5 ml; Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, 1 mol% on monomer; catalyst ratio Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>/CCl<sub>4</sub>/Lewis base=1:1:1; polymerization at 40°C for 20 h. A, Vinyl acetate; B, methyl acetate; C, ethyl acetate; D, acetonitrile; E,  $\beta$ -propiolactone; F, cyclohexanone; G,  $\gamma$ -butyrolactone; H, THF; J, DMF; K, ethyl ether; L, pyridine; M, ethylamine

す。Fig. 1 は得られたポリ塩化ビニル (PVC) の収率と用いたルイス塩基の electron-donating power ( $\Delta\nu$ )<sup>8)</sup> との相関性を示したものである。用いたルイス塩基の electron-donating power 値が増大するにつれて PVC の収率は増大していき、electron-donating power 値が 60~70 のところで最大値を経て、また減少していくことがわかった。ルイス塩基では、 $\gamma$ -ブチロラクトン(G)が最も有効であり、シクロヘキサノン(F)が例外的にほとんど活性がなかった。シクロヘキサノンはトリエチルアルミニウムと反応してしまうためであろうと思われる。 $\beta$ -プロピオラクトン(E) では相当する同一炭素数の直鎖型モデルとしてのメチルアセテート(B)より活性は高かった。これらの両者は electron-donating power 値が 35付近ではほぼ同一値であるにもかかわらず、得られた PVC の収率は異っている。

$\gamma$ -ブチロラクトンや  $\beta$ -プロピオラクトンのような環状エステルが同一炭素数を有する脂肪族エステル (エチルアセテート, メチルアセテート) より高活性な触媒系になることは非常に興味あることである。 $\gamma$ -ブチロラクトンの効果を明確にし、かつエステルグループの役割を検討するため、トリエチルアルミニウムとルイス塩基との混合物の IR スペクトルを測定した。トリエチルアルミニウム/ $\gamma$ -ブチロラクトンの系ではトリエチルアルミニウムと  $\gamma$ -ブチロラクトンの混合物の IR を、 $\gamma$ -ブチロラクトン単独のそれと比較し、トリエチルアルミニウム/エチルアセテートの系ではトリエチルアルミニウムとエチルアセテートの混合物の IR とエチルアセテート単独の IR を比較し、4種のスペクトルから判断した。IR スペクトルでは、 $\gamma$ -ブチロラクトンのカルボニル酸素の吸収バンドはトリエチルアルミニウムの存在下に  $1721\text{ cm}^{-1}$  にシフト ( $\gamma$ -ブチロラクトン単独では  $1795\text{ cm}^{-1}$ ) し、エチルアセテートのそれは、トリエチルアルミニウムの存在下で二つにスプリットし、一方は  $1678\text{ cm}^{-1}$ 、他方は  $1752\text{ cm}^{-1}$  であった。これは前者がトリエチルアルミニウムとの錯体形成にもとづくもの、後者がフリーのそれによるものと帰属された。SnCl<sub>4</sub> と  $\gamma$ -ブチロラクトンとの錯体形成に基づくカルボニル吸収バンドが  $1665\text{ cm}^{-1}$  に現れることから推察すると、トリエチルアルミニウム— $\gamma$ -ブチロラクトン錯体は  $\gamma$ -ブチロラクトンのカルボニルオキシジェンとエーテルオキシジェンの両方を介して形成されているものと思われ、一種のキレート状態になっていると思われる。従って  $\gamma$ -ブチロラクトンの高活性の理由はトリエチルアルミニウムがキレート状錯体を形成していることにあると思われる。

Table 1 はこの点を明らかにするために、多座配位子

を有するルイス塩基の存在下にトリエチルアルミニウム/四塩化炭素系で VC を重合した結果である。表からわかるように多座配位子を用いた場合は、常に相当する単座配位子のものに比して、PVC の収率は高い。特にエチルアミンに対し、ジエチレントリアミンを用いた場合は顕著にそれが現れてくる。なお、PVC の重合度は配位子の性状に関係なくほぼ一定であった。

Table 1 Effect of multidentate ligand Lewis bases on polymerization of vinyl chloride with Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>/CCl<sub>4</sub> system<sup>a)</sup>

| No. | Lewis base   | Yield (%) | $\bar{P}_n$ <sup>b)</sup> |
|-----|--|-----------|---------------------------|
| 9   | H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>  | 38.0      | 450                       |
| 10  | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>  | 4.1       | 420                       |
| 11  | CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> | 9.6       | 490                       |
| 12  | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                                   | 5.1       | 450                       |

a) Vinyl chloride, 5 ml; C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 5 ml; Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, 1 mol% on monomer; catalyst ratio Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>/CCl<sub>4</sub>/Lewis base = 1 : 1 : 1; polymerization at 40°C for 40h

b) By measurement on dilute nitrobenzene solution at 30°C.  $\bar{P}_n$  was calculated using the following equation:  $\bar{P}_n = 500$  (antilog  $[\eta]/0.168 - 1$ )

Table 2 Effect of various amines on polymerization of vinyl chloride with Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>/CCl<sub>4</sub> system<sup>a)</sup>

| No. | Amine                             | Yield (%) | $\bar{P}_n$ <sup>b)</sup> |
|-----|-----------------------------------|-----------|---------------------------|
| 9   | Diethylenetriamine                | 38.0      | 450                       |
| 15  | Triethylenetetramine              | 31.2      | 470                       |
| 16  | Tetraethylenepentamine            | 33.2      | 460                       |
| 10  | Ethylamine                        | 4.1       | 420                       |
| 17  | 2-Ethylhexylamine                 | 2.0       | —                         |
| 18  | Stearylamine                      | 2.1       | —                         |
| 19  | Ethylenediamine                   | 0.6       | —                         |
| 20  | N, N, N', N'                      |           |                           |
|     | -tetramethylethylenediamine trace |           | —                         |
| 22  | —                                 | 1.6       | —                         |

a) Vinyl chloride, 5 ml; C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 5 ml; Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, 1 mol% on monomer; catalyst ratio Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>/CCl<sub>4</sub>/amine = 1 : 1 : 1; polymerization at 40°C for 40h

b) By measurement on dilute nitrobenzene solution at 30°C.  $\bar{P}_n$  was calculated by using the following equation:  $\bar{P}_n = 500$  (antilog  $[\eta]/0.168 - 1$ )

Table 2 はトリエチルアルミニウム/四塩化炭素系触媒における各種のアミンの効果をも特に配位子の数に関して検討したものである。これらのアミンではエチレンジアミン, N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミンでは VC の重合活性に非常に乏しく, ジエチレントリアミン, トリエチレンテトラミン, テトラエチレンペンタミンで高活性であった。またモノアミンでは活性は非常

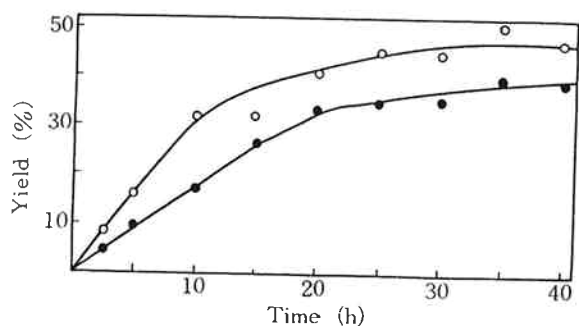


Fig. 2 Plot of % yield versus time at 40°C. ●: [VC]=7.87 mol/l; [Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]=7.87 × 10<sup>-2</sup> mol/l; [DETA]=7.87 × 10<sup>-2</sup> mol/l; [CCl<sub>4</sub>]=7.87 × 10<sup>-2</sup> mol/l; solvent=benzene. ○: [VC]=7.87 mol/l; [Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]=15.7 × 10<sup>-2</sup> mol/l; [DETA]=15.7 × 10<sup>-2</sup> mol/l; [CCl<sub>4</sub>]=15.7 × 10<sup>-2</sup> mol/l; solvent=benzene

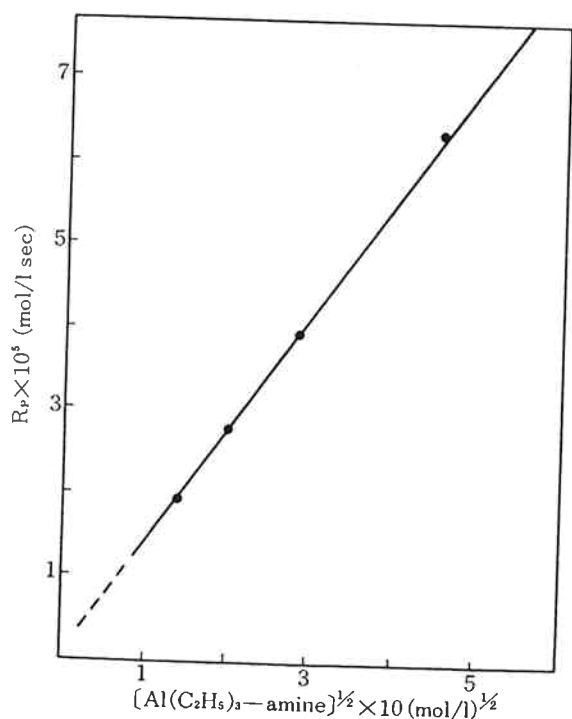


Fig. 3 Variation in rate of polymerization with [Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-amine] at 40°C. [VC]=7.87 mol/l; [CCl<sub>4</sub>]=7.87 × 10<sup>-2</sup> mol/l; solvent=benzene

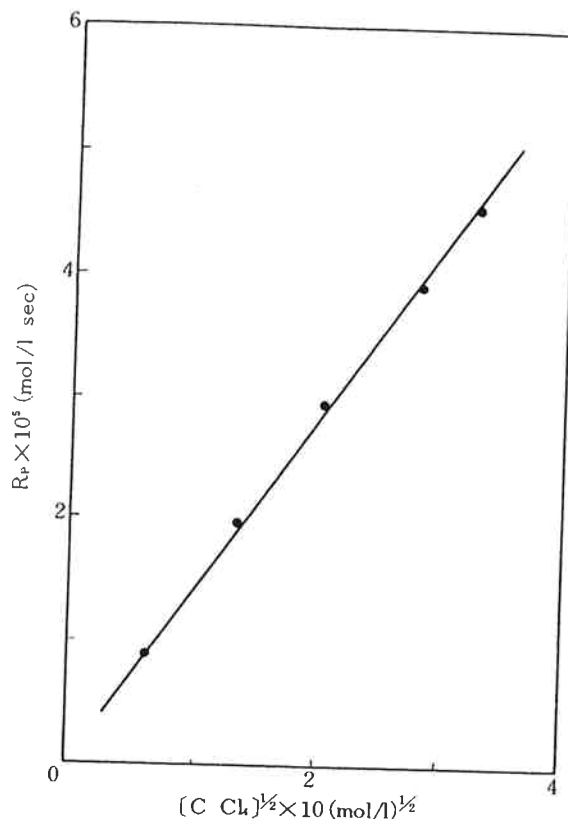


Fig. 4 Variation in rate of polymerization with [CCl<sub>4</sub>] at 40°C. [VC]=7.87 mol/l; [Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]=7.87 × 10<sup>-2</sup> mol/l; [DETA]=7.87 × 10<sup>-2</sup> mol/l; solvent=benzene

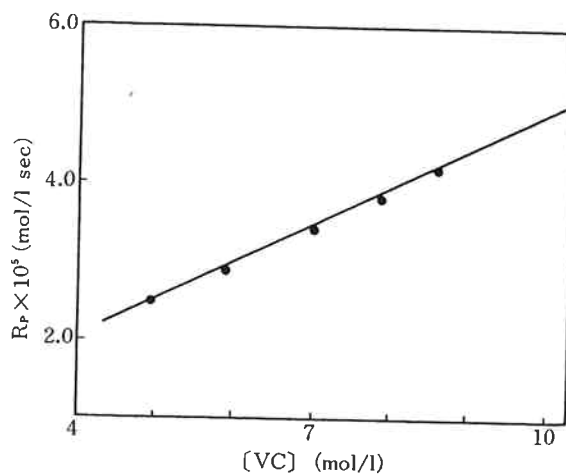


Fig. 5 Variation in rate of polymerization with [VC] at 40°C. [Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]=7.87 × 10<sup>-2</sup> mol/l; Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>:DETA:CCl<sub>4</sub> = 1:1:1 (mol); solvent=benzene

に低く, 炭素数の大きなアルキルアミンでも大した効果はなかった。アミンの塩基性と PVC の収率にも相関性はほとんどみられなかった。

Fig. 2 はトリエチルアルミニウム/ジエチレントリア

ミン/四塩化炭素系による VC の重合の典型的な時間—収率曲線を示したものである。重合はほとんど誘導期がなく、かつ重合速度は収率の増大と共に徐々に減少していく。これは多くの Ziegler-Natta 系触媒による VC の重合結果にみられるものと同一である。

重合はその初期には、時間に対して直線性を示し（収率 3~6%）ているので、この触媒系における重合速度への触媒濃度依存性 (Fig. 3, Fig. 4) およびモノマー濃度依存性 (Fig. 5) を検討した。検討の結果、図からわかるように、重合速度は触媒に関しては 1/2 次に比例し、モノマー濃度に対しては 1 次で比例することがわかった。このことは、VC の重合がラジカル的に進行することを示唆するものである。

Table 3 は同じ触媒系における各種のアルキルアルミニウムハライドの効果をしらべたものである。トリエチルアルミニウムから、ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリドなどを用いると、PVC の収率は減少していき、アルミニウムトリクロリドでは VC は重合しない。これは有機アルミニウムの還元性の序列と一致し、その減少と共に PVC の収率も減少している。これらは恐らくアルミニウムトリアルキルのジエチレントリアミンに対する錯化能の差により生じてきたものと思われる。

Table 3 Polymerization of vinyl chloride by  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_n\text{Cl}_{3-n}$ /diethylenetriamine/ $\text{CCl}_4$  catalyst system<sup>a)</sup>

| No. | $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_n\text{Cl}_{3-n}$     | Yield (%) |
|-----|--|-----------|
| 1   | $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$                    | 35.0      |
| 7   | $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$           | 15.0      |
| 8   | $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ | 3.8       |
| 9   | $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$           | 2.3       |
| 10  | $\text{AlCl}_3$  | 0.0       |

a) [Vinyl chloride] = 7.87 mol/l;  $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_n\text{Cl}_{3-n}] = 7.87 \times 10^{-2}$  mol/l; [DETA] =  $7.87 \times 10^{-2}$  mol/l;  $[\text{CCl}_4] = 7.87 \times 10^{-2}$  mol/l; solvent = benzene; polymerization at 40°C for 20h

Fig. 6 は各種のポリエチレンジアミン (PEI) の存在下で、トリエチルアルミニウム/四塩化炭素系により VC を重合した結果である。PEI は本触媒系のポリマーリガンドの代表と考えられるものであり、これらのいわゆる高分子効果は多くの研究でみとめられるものである。PEI の存在下で、VC の重合は懸濁状で直ちにスタートするが、PEI の重合度（この場合、 $[\eta]$ ）が高いほど重合速

度は小さくなる。また PVC の収率は PEI とトリエチルアルミニウムのモル比が 1 付近から大きくなっていくと頭打ちになり、ジエチレントリアミンなどのオリゴアミンとの結果と全く同様になる。フリーなアミンの末端、もしくは側鎖末端が存在すると、重合は抑制されるようである。

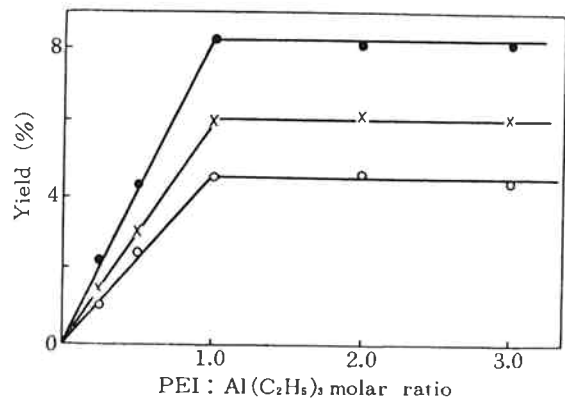


Fig. 6 Plot of yield (%) versus PEI: $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  molar ratio. VC, 5 ml;  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 5 ml;  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , 1 mol % on monomer;  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{CCl}_4 = 1:1$ ; polymerization for 20 h.  $[\eta]$ : ●, 0.03; ×, 0.08; ○, 0.18

Table 4 Internal chemical shifts of the methyl and the methylene protons in n. m. r. spectra of  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ -amine complexes

| Amine         | $\Delta(\text{CH}_3-\text{CH}_2)^a)$ (ppm) |
|---------------|--|
| Triethylamine | 1.26                                       |
| TMEDA         | 1.30                                       |
| DETA          | 1.28                                       |
| TETA          | 1.26                                       |
| —             | 0.80                                       |

a) Internal chemical shifts,  $\Delta(\text{CH}_3-\text{CH}_2)$ , were measured with benzene as internal standard at room temperature

Table 4 はトリエチルアルミニウム単独、およびトリエチルアルミニウム—アミン (1 : 1 モル比) 混合物の NMR スペクトルによる内部ケミカルシフトの差を示した。内部ケミカルシフトの差はオリゴアミンの存在により大きくなるが、アミンの種類による差はほとんどみられず、これからもアミンの塩基性との相関性はみとめられなかった。トリエチルアルミニウムとジエチレントリアミンとの混合物の NMR スペクトルは、ベンゼン中、 $J=7.4, 8.5, 8.7, 9.8$  のところにそれぞれピークが現われ、それぞれ— $\text{NHCH}_2\text{CH}_2$ —, — $\text{CH}_3$ —, — $\text{NH}_2$ ,

—CH<sub>2</sub> と帰属された。

有機アルミニウムとアミンによる錯体については多くの研究があり、1 : 1 もしくは 1 : 2 錯体が報告されているが、本研究においては、—NH<sub>2</sub> ピークが 1 本であること、—NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—のケミカルシフトが大きいこと、分子量測定より 1 量体であることなどの理由で、トリエチルアルミニウムとジエチレントリアミンの錯体は 1 : 1 のものであることがわかった。従ってヘキサコオーデイネットな Al 原子を有する錯体が重合の開始に重要な役割を演ずることがみとめられる。

### 3. 実 験

VC は CaCl<sub>2</sub> および P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 上で乾燥後、トラップ—トラップ法で蒸留して使用した。有機アルミニウムは N<sub>2</sub> 気流中、減圧下で蒸留し、アミンは市販を通常の方法で蒸留したものを用いた。

重合は封管法で、ガラスチューブに前もって装入したトリエチルアルミニウム、ルイス塩基、四塩化炭素、溶媒に VC を入れ、溶封後、所定温度、所定時間重合した。

トリアルキルアルミニウム錯体の IR スペクトルおよび NMR スペクトルは、それぞれ、KBr 法、およびベンゼンを内部標準等とする方法で測定した。

### 文 献

- 1) Minsker, K. S., Sangalov, Yu. A. and Razuwayev, G. A.; *J. Polym. Sci. (C)*, **16**, 1489 (1967).
- 2) Razuwayev, G. A., Sangalov, Yu. A., Minsker, K. S. and Kovaleva, N. V.; *Polym. Sci. USSR* **7**, 597 (1965).
- 3) Breslow, D. S., Christman, D. L., Espy, H. N. and Lukach, C. A.; *J. Appl. Polym. Sci.* **11**, 73 (1967).
- 4) Kawai, W., Ogawa, M. and Ichihashi, T.; *J. Polym. Sci. (A-1)*, **8**, 3033 (1970).
- 5) Milovskaya, E. B., Zhuravleva, T. G. and Zamiskaya, L. W.; *J. Polym. Sci. (C)*, **16**, 899 (1967).
- 6) Milovskaya, E. B., Kopp, E. L., Mikhailicheva, O. S., Denisov, V. M. and Koltsov, A. I.; *Polymer*, **13**, 288 (1972).