

緒 説

含塩素モノマーのイオン重合

山 川 浩
林 隆 夫

Ionic Polymerization of Chlorine-containing Monomers

Hiroshi YAMAKAWA
Takao HAYASHI

Polychloroprene, a synthetic elastomer first appeared in 1932, has been industrially manufactured by the emulsion polymerization, but its microstructure including stereospecificity can not be fully controlled by this method, setting some limits to the improvement of physical properties of the polymers. Thus, the solution polymerization techniques such as the coordination anionic polymerization have been generally employed in order to control the microstructure of the polymers well.

This article presents a survey of methodologies for the ionic polymerization of chloroprene and related chlorinecontaining monomers.

1. 緒 言

ポリクロロブレンは、1931年に du Pont により開発された特殊エラストマーである。当初、クロロブレンの重合は、乳化重合法、塊状重合法、及び、溶液重合法等の種々の方法が検討された。その中から、ポリクロロブレンの製造方法としては、今まで、一貫して乳化重合法だけが用いられている。しかし、乳化重合法では、その重合機構からいってポリマーの分子構造を十分に制御出来ない。従って、乳化重合法では、ブロック共重合体の合成、或いは、立体規則性ポリマーの合成等を行なうことは難しく、ポリクロロブレンの物性の改良には制限がある。一方、分子構造を制御する為の方法として配位アニオン重合、カチオン重合等の触媒を用いたイオン重合法がある。

含塩素モノマー（本稿ではクロロブレン、1-クロロブタジエン、2,3-ジクロロブタジエン、塩化ビニル、塩化ビニリデンの5つのモノマーを指す）のイオン重合の研究は1960～1970年代に行なわれたが、

1) 3, 4結合の生成によると考えられる不溶物が生

成する、

2) 収率、及び重合転化率が低い、

3) 重合速度が遅い、

4) 塩素の脱離が起こる、

等の問題があり、良好な結果が得られていない。その為、現在では研究が殆ど行なわれていない状態にある。

塩素系モノマーのイオン重合では、塩素原子と触媒との相互作用が強く、非ハロゲン系のジエン系モノマーの重合とは本質的に重合機構が異なることが推測される。その為、既に述べたように、触媒によるモノマーからの塩素の引抜きが起こり、触媒が不活性化するという問題がある。

従って、含塩素モノマーのイオン重合を行なう為には、高重合活性を示し、モノマーの塩素を引抜かない触媒の探索が必要である。しかし、これらの条件を同時に満足する触媒系は未だ見出されていない。

そこで、クロロブレンのアニオン重合を主体に、含塩素モノマーのイオン重合について総説し、その可能性について述べる。

2. クロロブレンのアニオン重合

クロロブレンのアニオン重合に関しては、アルカリ金属触媒系として、

1) アルキルリチウム

が、また、アルカリ金属／アルカリ土類金属触媒系として、

2) アルキルマグネシウムヨウ化アルキルマグネシウム、

3) アルキルリチウムヨウ化アルキルマグネシウム系、

が既に検討されている。また、遷移金属触媒として

1) Ziegler 型触媒、

2) Al 系触媒、及び

3) Ti, Cr, V, Ni 系触媒、

が検討されている。本稿では、重合機構の推定を含めたクロロブレンの重合結果を触媒別に概説し、同時に他の塩素系モノマーの重合結果に関する概説する。

(1) Li 系触媒

Li 系の触媒としては、ブタジエン等のジエン類のアニオン重合に用いられるアルキルリチウムによる重合が検討されている。例えば、BuLi 系触媒を用いて、n-ヘプタン中、重合温度 25°C、モノマー濃度 2~8 M、触媒濃度 0.05~0.15 M の条件でクロロブレンの重合を行なった報告¹⁾がある。以下に、重合結果について述べる。

開始反応は約0.5分以内に終了し転化率が7~9%で重合が停止する。重合速度は、Fig. 1 に示したように、触媒濃度に依存する。イソブレン等のアルキルリチウムによる重合では、触媒濃度が小さい領域では、重合速度は触媒の濃度に依存しない。しかし、クロロブレンの重合では、重合速度が触媒濃度 : 0.1 M までは触媒(BuLi) の濃度に依存し、それ以上の濃度では重合速度

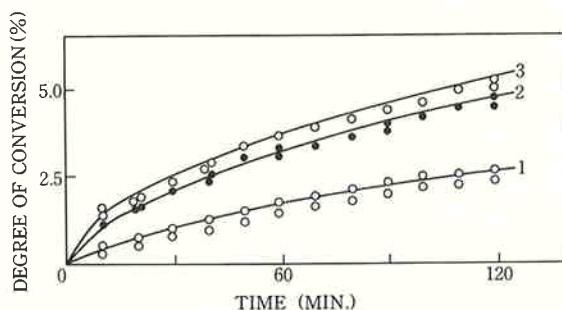
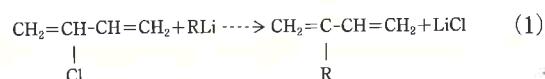


Fig. 1 Kinetics of polymerization of chloroprene under the influence of butyllithium at 25°C. Monomer concentration, 2 mole/l, concentration of catalyst: (1) 0.03 mole/l, (2) 0.10 mole/l, (3) 0.15 mole/l¹⁾.

が一定であるという逆の結果が得られている。

アルキルリチウムは、無極性溶媒中では会合している²⁾ことが知られている。エチルリチウム、n-ブチルリチウムはベンゼン、n-ヘキサン中で6分子会合をしており、t-ブチルリチウムは4分子会合をしている³⁾。イソブレンの重合では、アルキルリチウムの内、会合状態にあるものは重合活性がなく、遊離のアルキルリチウムだけが開始剤となる。更に、ポリマーの成長末端も会合しており、ポリスチルリチウムでは2分子会合が起こり、ポリブタジエニルリチウム、及びポリイソブレニルリチウムでは4分子会合が起こっていることが知られている⁴⁾。共役ジエンの炭化水素中の重合では、テトラヒドロフラン、或いは、アミンの添加で重合速度が著しく増大する。これは、開始剤のアルキルリチウム、及びポリマー成長末端の会合がテトラヒドロフラン、或いはアミンにより破壊され、活性アニオン濃度が増大する為であると考えられている⁵⁾。

クロロブレンの非極性溶媒中での重合では、触媒濃度が低い場合、重合速度が触媒濃度に依存している。従って、前記の触媒作用機構を考慮すると、触媒の会合度は小さいと推定され、アルキルリチウムの会合により重合の停止を説明することは難しい。そこで、成長鎖の不可逆的な不活性化が、その原因と考えられている。これは、下記の(1)式で表される成長鎖末端の脱ハロゲン反応を指す。



このような塩素の引抜きによって、触媒の不活性化が起こると推定されている。塩素の引抜き反応は、活性な触媒の残存量（濃度）から推定することが出来る。Fig. 2

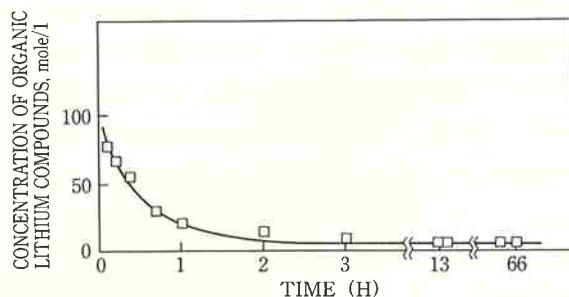
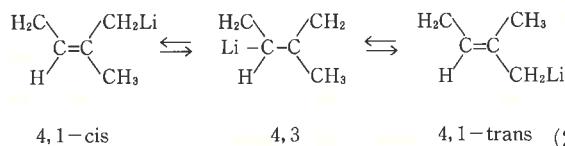


Fig. 2 Change in the concentration of active organic lithium compounds, during the polymerization of chloroprene at 25°C under the influence of butyllithium. Concentration of catalyst, 0.10 mole/l; monomer concentration, 6 mole/l¹⁾.

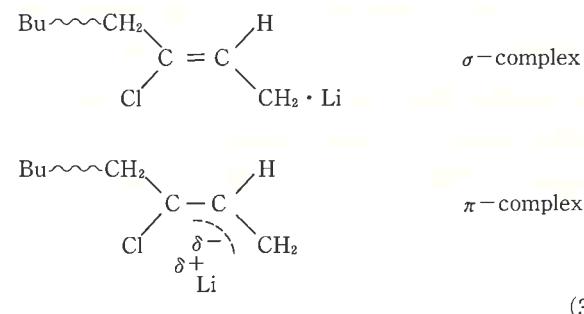
に重合過程での触媒の濃度の変化を示した。この結果から80%の触媒が重合開始後3時間で不活性化していることが分る。しかし、この状態でも重合はゆっくりと進行し、完全な重合の停止は起こらないことが報告されている。この現象は後述の「生長鎖の異性化反応による活性化」により説明されている。

Morton ら⁶⁾はイソプレンのアルキルリチウムとの錯体の構造について報告している。この研究では、生長末端の構造が、式(2)に示したように、4, 3, 4, 1構造を中間体として、4, 1-シス, 4, 1-トランス型構造の間に変化していることが述べられている。

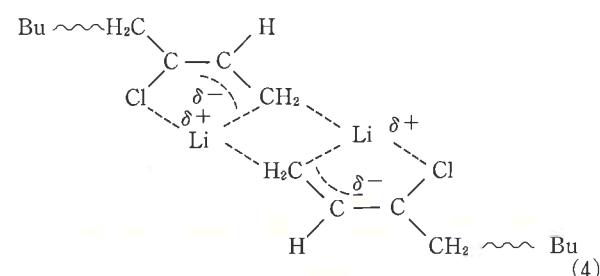


更に、リチウムの結合形式は σ 型と π 型の間で平衡状態にあると述べている。一方クロロブレンのアルキルリチウムとの会合状態は明らかでないが、リチウムとの結合状態は塩素の影響を受けると考えられる。

即ち、式(3)に示したように、 π 型のクロロブレニルリチウムはトランス型をとっていると推定される。

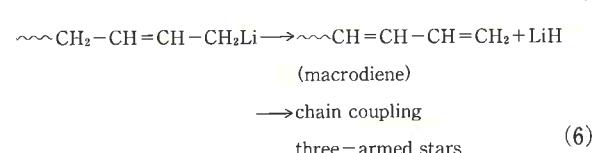
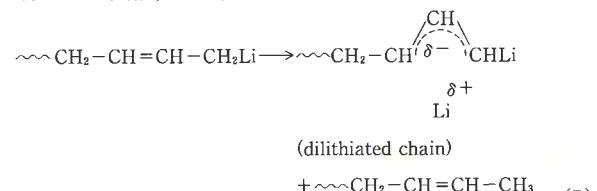


アルキルリチウムによる重合では、生長鎖の末端構造は、塩素とリチウムとの相互作用を考慮すると、下記の式(4)に示したような会合状態にあると推定される。

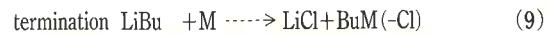
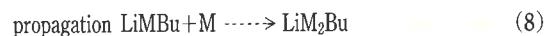


また、ブタジエン等のジエン系モノマーのアルキルリチウムによるアニオン重合に関して、重合停止機構を研究した Antkowiak⁷⁾, Nentwig⁸⁾ らの報告がある。その報告によれば、ジエン系モノマーの重合停止は、成長末端の2分子会合によるマクロジエンの生成によるもので

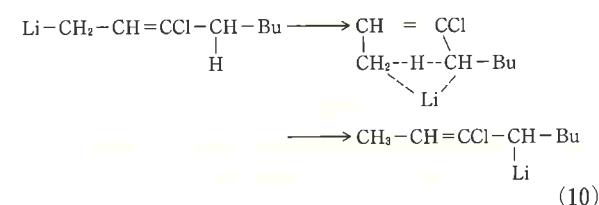
あることが報告されている。また、マクロジエンが生成することによって、成長鎖同志のカップリングが起こり、分岐が生成することも確認されている。従って、上記の重合停止反応は、会合状態からの塩化リチウム脱離によって起こると言う仮説には妥当性がある。式(5)及び式(6)に、推定されるジリチウム化末端、及びメチル化末端の生成機構、及び、マクロジエンの生成機構を示した。

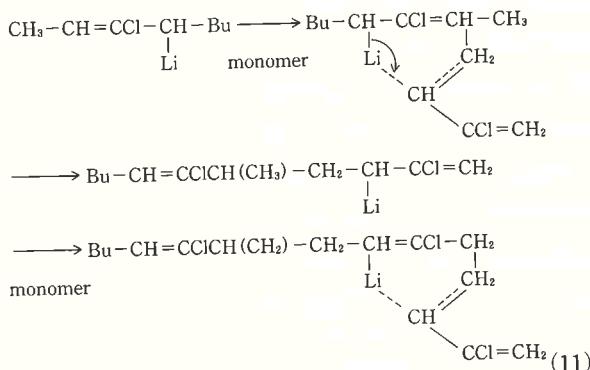


クロロブレンの重合では、触媒濃度は重合開始0.5分後に、初期濃度の5%以下まで低下するが、このときのLi 化合物の濃度は初期濃度の80%である。即ち、有機リチウム化合物の消費は重合初期で起こり、その後、急激に消費速度が低下し、20%で一定となる。この重合挙動に対して提案された重合初期の機構は、(1)開始反応と、(2)停止反応が並行して進行するというものである。また、開始反応、及び、停止反応速度は実験結果から、同じオーダーであることが判明し、上記の仮説が裏付けられている。以上の結果から、重合機構は式(7)~(9)の様に推定される。



既に述べたように、触媒濃度は開始反応後すぐに一定値(20%)となり、その後の濃度変化はない。この場合、重合速度は低下するが、重合の停止は起らないことが観測されている。これはクロロブレニルリチウム鎖が成長形態へ移行する傾向が小さいことを示している。この成長可能な形態への異性化に対しては、式(10)及び、式(11)に示した機構が推定されている。





得られたポリマーは主として1,4-トランス構造からなり、分子量は150,000である。ポリマーの塩素含有量のデータはなく、脱塩素量は不明である。また、重合は、今まで述べてきたようにアニオン重合機構で進行すると推定されているがラジカルの関与は否定できない。

[2] RLi·LiI系触媒

アルキルリチウム系触媒にヨウ化リチウムを第2成分として添加した、 $\text{LiBu}\cdot\text{LiI}\cdot n\text{LiBu}$ 触媒系でクロロブレンの重合を行なった報告がある⁹⁻¹⁰⁾。この触媒系では、重合は $n=6$ の場合、ポリマー収率が約30%であり、Fig. 3に示した重合挙動を示す。重合は、下記の式(12)の推定構造を有する活性中心にモノマーが挿入し、アニオン重合機構により進行すると推定されている。

この触媒系ではアルキルリチウム単独の触媒に比べて重合速度が大きい。これは、ヨウ化リチウムが重合に関して効果的な作用を及ぼしている為であると推定される。一般に、アルキルリチウム触媒による重合では、前述のように遊離状態にあるアルキルリチウムが重合開始能を有している。従って、アルキルリチウム同志は解離傾向にある方が好ましい。

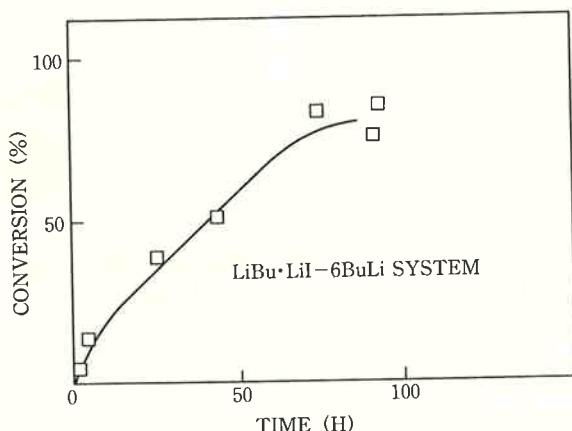
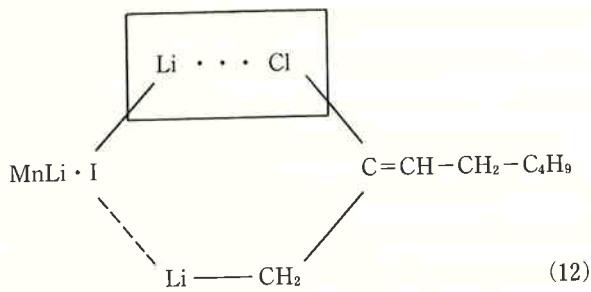


Fig. 3 Kinetics of chloroprene polymerization in heptane at 25°C under the action of the system based on butyllithium 1.10 and tributylmagnesium iodide 0.0100 mole/l, monomer concentration 6.0 mole/l⁹⁾.



式(12)の構造ではヨウ化リチウムはクロロブレンのリチウム原子の対イオンとして作用し、分子鎖末端の会合を緩和する役割をしていると考えられる。従って、生長末端の解離が容易になり、重合速度の増大が見られたものと考えられる。

重合の停止は、前述の活性中心（錯体）から塩化リチウムが脱離して起こると推定されている。得られたポリマーの溶解性、塩素含有量、及び分子量は不明である。

[3] Mg-Li系触媒

前述のアルキルリチウム-ヨウ化リチウム系触媒と類似の $\text{LiBu}\cdot\text{LiI}\cdot 2\text{MgBu}_2$ 触媒によるクロロブレンの重合が行なわれている¹¹⁻¹²⁾。触媒は、 Bu_3MgI と BuLi を反応させて得られる固相 ($\text{LiBu}\cdot\text{LiI}$)、及び、液相 (2MgBu_2)からなる不均一系触媒である。液相のジブチルマグネシウム単独では重合活性ではなく、固相と液相の2成分が重合には必須であることが報告されている。

$\text{N}(\text{Bu}_3\text{Mg}_2\text{I}:\text{BuLi}) < 0.5$ では未反応の LiBu と MgBu_2 が反応して上記の触媒系よりも低活性の LiMgBu_3 が生成している。この場合の触媒組成は、

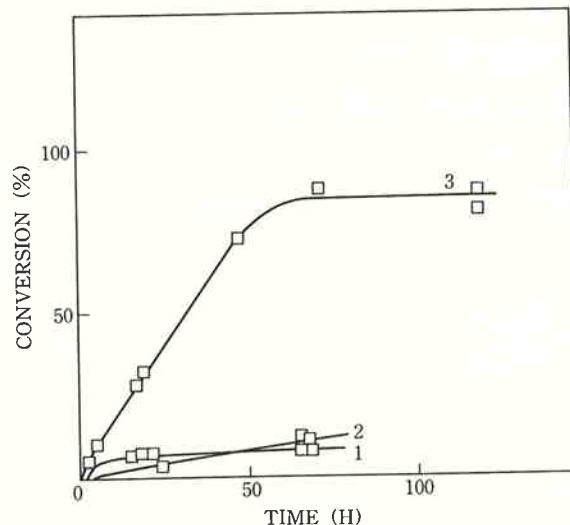
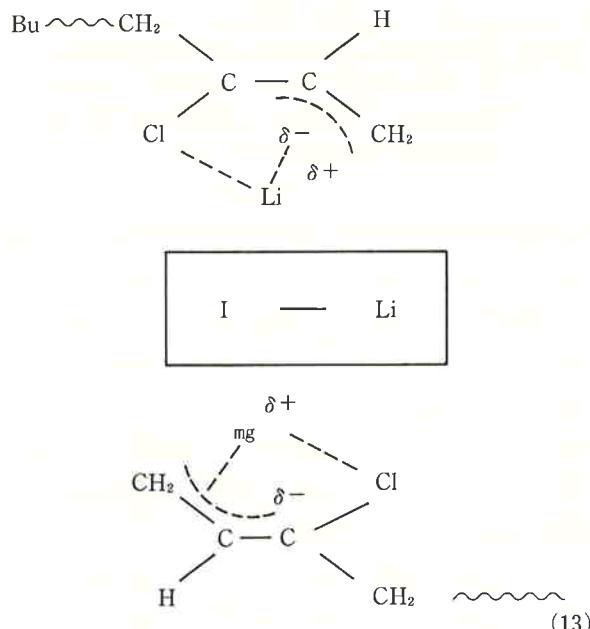


Fig. 4 Kinetics of chloroprene polymerization in heptane at 25°C under the action of 0.100 mole/l-butyllithium (1), 0.030 mole/l-tributylmagnesium iodide (2), and based on 0.030 mole/l-butyllithium and 0.015 mole/l-tributylmagnesium iodide (3)⁹⁾.

$\text{LiMgBu}_3 + \text{LiBu} \cdot \text{LiI}$ 系であり、液相には重合触媒活性には無関係な BuLi が存在する。従って、過剰なブチルリチウムの添加は効果がなく、 $N > 0.5$ が好ましい。しかし、この系でもブチルリチウム系触媒よりも重合活性は高い。

$\text{LiBu} \cdot \text{LiI}$ をクロロプロレンの単独重合の触媒として用いた場合には重合活性を示さない。一方、 $\text{LiBu} \cdot \text{LiI}$ (固体)、及び 2MgBu_2 (溶液中に存在) からなる複合触媒系では Fig. 4 に示したように高転化率 (80%) を示し、重合速度は $N = 0.5$ で最大となる。 $N < 0.5$ では、未反応の BuLi が MgBu_2 と反応し、上記 ($n=2$) の系よりも低活性の LiMgBu_3 を生じる。従って、この系では重合活性が低下する。また過剰の BuLi (溶液中に存在する) は重合触媒活性に無関係であることから、 $N > 0.5$ の条件下で重合した場合の方が好結果が得られている。しかし、この系においても触媒活性は依然として BuLi 触媒よりも優れている。

得られたクロロプロレンは完全に不溶であり、構造は主に1,4-トランスからなり、重合はアニオン重合機構によるものと推定されている。活性中心の錯体構造は式(13)に示した構造が推定されている。*図中、mg は $(\text{MgBu}_2 + \text{BuMgI})/3$ における Mg 量を表す。



重合中の触媒濃度の減少傾向を Fig. 5 に示した。重合初期で触媒が消費され、その後、60%の一定値を保つ。この触媒濃度の減少挙動はアルキルリチウム触媒を用いたジエン系モノマーの重合におけるそれと類似している。従って、クロロプロレンからの塩素の引抜きによる重合の停止は、この触媒系では起こりにくくことが推定される。重合速度は、ブチルリチウム-ヨウ化リチウム系

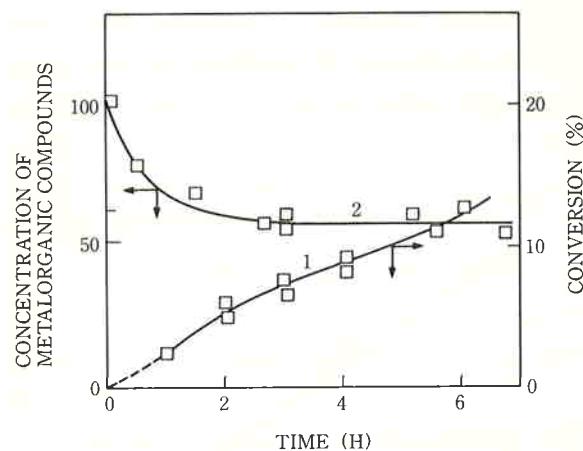


Fig. 5 Kinetics of polymerization (1) and change in total concentration of metalorganic compounds (2) in the system chloroprene-butyllithium-tributylmagnesium iodide-heptane at 25°C. Concentration of butyllithium - 0.03 mole/l, tributylmagnesium iodide - 0.015 mole/l, monomer - 2.0 mole/l⁹.

よりも大きく、これは、クロロプレニルマグネシウムの方が、クロロプレニルリチウム結合よりもイオン性が高く、モノマーの挿入が容易な為であると考えられる。

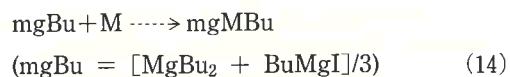
得られたポリマーの物性、構造及び分子量に関する記載はなく不明である。

[4] Mg 系触媒

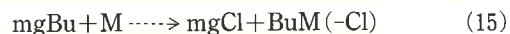
Mg 系触媒として、 $\text{Bu}_2\text{Mg}-\text{BuMgI}$ を用いてクロロプロレンの重合を検討した報告がある¹³⁻¹⁴。この触媒系では、重合は初期段階では一定速度で進行するが、重合速度は徐々に低下し、モノマーが消費される以前に停止している。また、触媒濃度は重合開始後、0.25分で初期濃度の10%まで低下し、0.5分後には完全に無くなっている。有機マグネシウムの重合系中の含有量は重合開始後、0.25分で92%に低下し、その後も徐々に減少することから、前述の BuLi 系触媒と同様に、クロロプロレンの塩素の脱離による触媒の不活性化が起こっていると考えられる。

開始反応、及び、停止反応機構は式(14)、及び(15)に示した機構でおこっていると推定されている。

initiation



deactivation



生長反応速度、及び、停止反応速度は Fig. 6 に示した

ように重合温度の影響を受け、重合速度は Fig. 7 に示したように重合温度の上昇と共に大きくなっている。更に、重合速度は、Fig. 8 に示したように、触媒濃度に

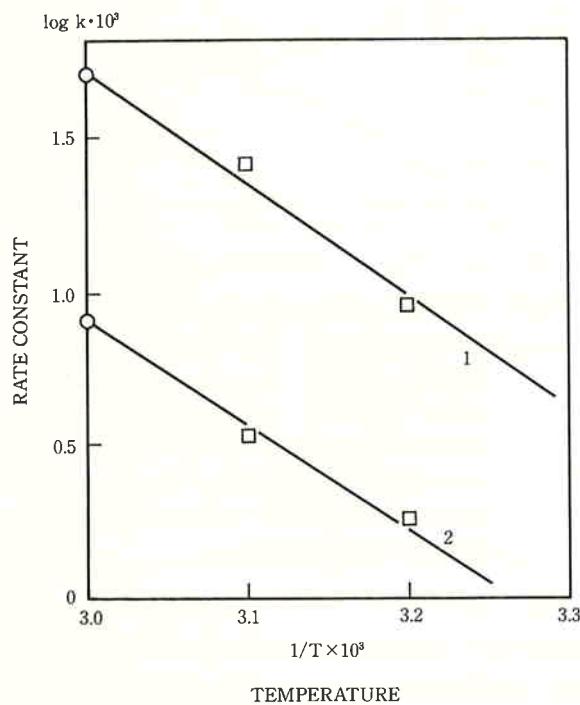


Fig. 6 Dependence of the rate constants of growth (1) and rupture (2) on temperature in chloroprene polymerization by an organo-magnesium component. Concentration (mole/l): of the catalyst: 0.08, of the monomer: 6.0¹¹.

依存しているが、モノマー濃度には依存していない。また、生長反応の活性化エネルギーは 16.5 kcal/mole であるのに対して、停止反応の活性化エネルギーは 17.9 kcal/mole と大きい。一方、実測値では、停止速度は重合速度よりも 1 オーダー小さい。また、触媒濃度の減少速度が一定であることから、上記(15)の反応式で表される触媒の不活性化反応は、単分子的な反応であることが示唆される。また、この反応（会合状態からの mgCl 脱離）は温度依存性を示し、温度上昇と共にその反応速度が大きくなっている。

得られたポリマーは可溶性で、収率は約 10%，分子量は 85,500（重合時間 3 h, 温度 40°C）である。ポリマー

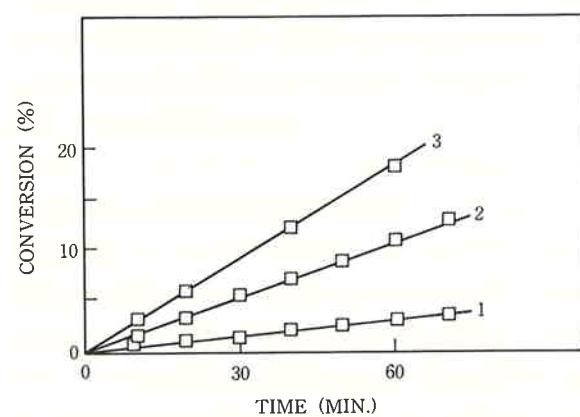


Fig. 7 Kinetics of chloroprene polymerization at (1) 40°C, (2) 50°C and (3) 60°C. Concentration of catalyst: 0.08 mole/l, of the monomer: 6.0 mole/l¹¹.

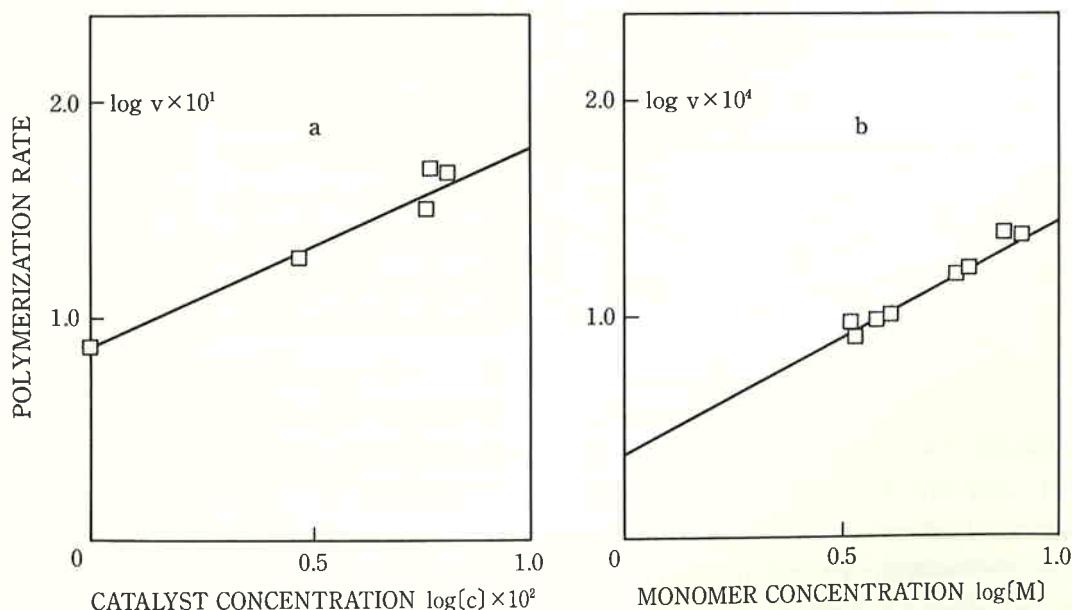
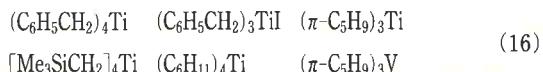


Fig. 8 Dependence of the initial rate of chloroprene polymerization: (a) on catalyst concentration at 40°C; monomer concentration 6 mole/l, (b) on monomer concentration; catalyst concentration 0.03 mole/l¹¹.

構造は1,4-トランス構造からなると考えられ、ラジカル重合によるものと同一構造であると報告されている。

(5) 有機 Ti, Cr, V, Ni 触媒

式(16)に示した、種々の有機金属触媒によるクロロブレンの単独重合が検討された¹⁵⁾。



得られたポリマーは触媒種によらず、95%以上の1,4-トランス構造を有し、 $T_g = -50^\circ\text{C}$ である。ラジカル重合で得られたポリクロロブレンとは異なり、高1,4-トランス構造であるにも拘らず、このポリマーは結晶化傾向を示していない。結晶化傾向を示さない理由は h-t 則に従う、ポリマーの主鎖構造の乱れが原因であると推定されている。重合機構は配位重合と考えられており、イオン重合性に関する言及はない。

テトラベンジルチタニウムは1,3-ブタジエンの重合触媒として検討されている¹⁶⁾。ブタジエンの重合で検討された、主な触媒は、 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{Ti}$, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{TiCl}$, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{TiBr}$, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{TiI}$ である。これらの触媒は、1,4-トランス構造の生成に効果的でありブタジエンの重合では94~97%の立体規則性がある。

重合機構は、 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{TiI}$ (触媒1), 及び、 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4\text{Ti}$ (触媒2) のチタンーベンジル基結合の減少量から推定された。ブタジエンの重合における触媒濃度の変化を追跡した結果では、触媒濃度は或る一定値まで低下するが、その後の重合過程に於いては減少傾向を示していない。また、触媒濃度が一定値となった時点での単位触媒あたりのベンジル基数は3となり、単位触媒あたりの活性点の数は1であることが推定される。これは、単位触媒あたりの生長鎖数が1であることを示している。この傾向はトリスベンジルチタニウムイオダイドでも変らず、この触媒において、単位触媒あたりの、重合過程におけるベンジル基数は2（重合活性点は1）であり、単位触媒あたりの生長鎖数は、テトラベンジルチタニウムと同じく1である。また、重合系のESR測定の結果、重合過程ではラジカルのシグナルが検出されなかった。従って、Ti-C 結合へのモノマーの挿入反応による重合機構が推定されている。4つのベンジル基の全てが、重合に関与しない理由は Ti-C 結合が等価でない（1つのベンジル基は他の3つと配位形態が異なる）ことによると考えられている。これはX線構造解析の結果により確認されている。

従って、ブタジエンの重合ではテトラベンジルチタニウムの内、1つのベンジル基がイオン解離し、その間に

モノマーが挿入されて重合が開始すると推定されている。

また、重合の停止機構に関しては、スチレンのテトラベンジルジルコニウムによる重合停止機構の解析結果から推定することが出来る。ポリマー末端のNMR測定の結果、末端構造には2重結合が含まれていることが判明した¹⁷⁾。従って、重合の停止は生長末端のスチレン単位からの、ジルコニウムによる β -水素の引抜きによるものであることが確認されている。また、生成した水素化ベンジルジルコニウムは2量化し、その重合活性は初期のテトラベンジルジルコニウムよりも小さいと考えられる。

以上の事実から、クロロブレンの重合開始機構、重合機構、及び、重合停止機構を推定してみる。

クロロブレンの重合において、重合触媒の濃度の減少は、重合溶媒に無関係で一定速度で起っている。Fig. 9に示したように重合開始90分後にはチタンーベンジル基結合が存在しなくなっている。従って、ブタジエンの重合と同様に、触媒中の Ti-C (ベンジル) 結合が開始反応に関与している可能性が高い。

触媒濃度の測定結果から判断して、開始反応は金属-炭素間へのモノマーの挿入によるものであると推定され、ブタジエンと同様にアニオン重合機構である可能性が高い。

重合の停止は二酸化炭素等の不純物の混入による金属-炭素結合の開裂が、その一因と考えられるが、その他の因子に関しては言及がない。しかし、重合過程での触

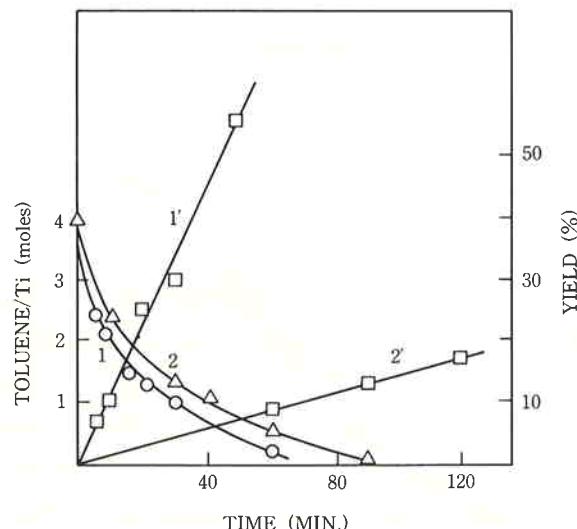


Fig. 9 Consumption of benzyl groups (1, 2) and polymer yield (1', 2') in polymerization of chloroprene by the action of tetrabenzyltitanium; 1, 1'-polymerization in p-xylene; 2, 2'-in a mixture of dichloromethane/o-xylene (95.5/5 by volume)¹³⁾.

媒濃度の低下及び消失から考えて、クロロブレンモノマーからの塩素、或いは、水素の引抜きによる2重結合の生成が一因であると考えられる。

テトラベンジルチタニウム、及び、トリスベンジルヨウ化チタニウムによるクロロブレンの重合では、触媒の重合活性はハロゲン化物の方が小さい。従って、クロロブレンのテトラベンジルチタニウムによる重合では、触媒のハロゲン化が進行するにつれて、ベンジル基の脱離が起こり、重合末端に2重結合が形成されて重合停止するという機構が考えられる。

また、Fig. 10 に示したように溶媒中（重合溶媒：ジクロロメタン）に芳香属炭化水素（オルトキシレン）を

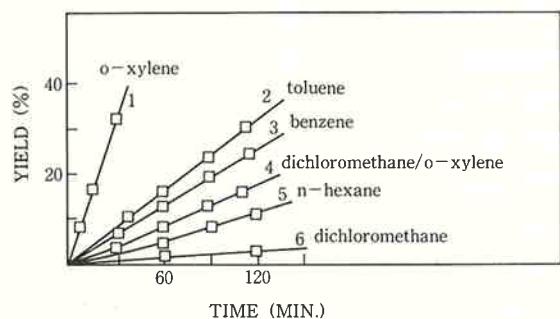


Fig. 10 Relationship between polymerization rate in benzene and intrinsic viscosity of polymer solution. Monomer concentration: 5.45 mole/l, titanium tetrachloride: 6.7×10^{-3} mole/l, polymerization temperature: 30°C¹³⁾.

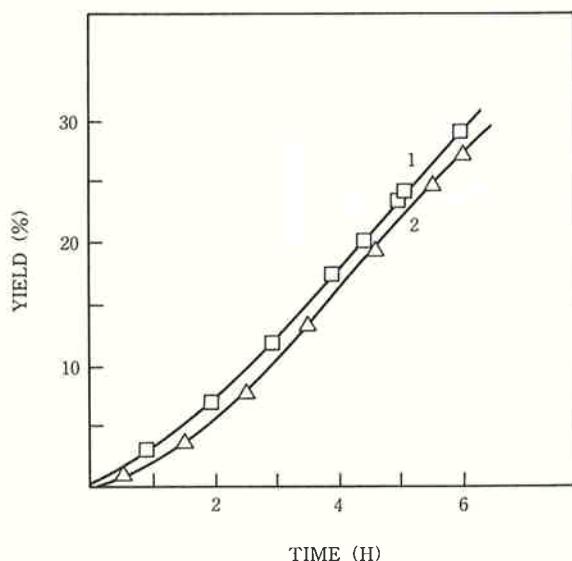


Fig. 11 Polymerization of chloroprene by the action of $\pi\text{-C}_5\text{H}_9\text{NiCl}$ (1) and $\pi\text{-C}_5\text{H}_9\text{NiI}$ (2). Concentration of monomer: 4.0 mole/l; of catalyst: 0.04 mole/l; solvent: toluene; temperature: 60°C¹³⁾.

添加すると著しい重合速度の増大が見られる。また、重合速度は脂肪属炭化水素（ヘキサン）中よりも芳香属溶媒中（トルエン、ベンゼン）で大きい。

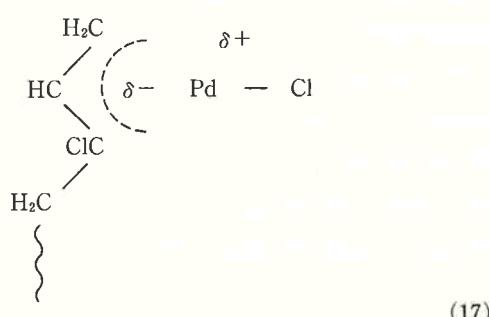
従って、重合の活性化には遷移金属触媒とのπ-アレン錯体の形成が効果的であるとの結果が得られている。しかし、その機構に関しては考察がない。

また、種々のπ-アルケニルニッケルハライド触媒 ($\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl}$, $\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl}$, $\pi\text{-C}_5\text{H}_9\text{NiCl}$, $\pi\text{-C}_5\text{H}_9\text{NiI}$) によるクロロブレンの重合が検討された¹⁵⁾。

ニッケル触媒によるクロロブレンの重合では、Fig. 11 に示したように、重合速度は触媒の配位子（ハロゲン）の種類により変化する。この傾向はブタジエンのニッケルハライドによる重合では、一層顕著であり、 $\pi\text{-RNiI}$ は $\pi\text{-RNiCl}$ よりも重合速度が20倍速い。また、アルケニルニッケルによるクロロブレンの重合では誘導期間があり、これは、π-アルケニルニッケル結合から、π-クロロブレニルニッケル結合への転移が起こりにくいということを示している。

また、ポリマーの収率（重合時間：0時間、温度60°C）は配位子により異なるが36～50%である。得られたポリマーのミクロ構造、及び物性は不明である。

類似の触媒として、2-クロロ-π-アリルパラジウムクロリドによるクロロブレンの重合が検討され、NMRによる重合活性中心の構造推定が行なわれた¹⁸⁾。その結果、活性点の構造は下記の式(17)のように推定されている。



(6) Ziegler 型触媒

(1) $\text{AlEt}_n\text{Cl}_{3-n}$ ($n=1/2$) / $\text{Ti}(\text{OBu}-n)_4$ 系触媒¹⁹⁾

一般に、塩化ビニル、酢酸ビニル等の非共役性の極性ビニルモノマーをコンプレックス触媒で重合する場合には、極性物質を添加した、変性 Ziegler 型触媒が用いられる。 $\text{AlEt}_n\text{Cl}_{3-n}$ ($n=1/2$) - $\text{Ti}(\text{OBu}-n)_4$ 系触媒は塩化ビニルに対して高重合活性を示し、一方、クロロブレンに対してもヘキサン中で高重合体が得られている²⁰⁾。しかし、重合初期に橋掛け反応が起こり、ベンゼンに不溶のゲルポリマーとなるようである。しかし、重合系に四塩化炭素を添加するとベンゼンに可溶な高分子量体

(Mw~10,000) が得られている。

更に、クロロブレンは低温度で AlEtCl_2 を触媒に用いるとカチオン重合する。しかし、生成したポリマーは高度の橋掛けや環化を起こしていると推定され、溶媒に不溶の粉末状ポリマーしか得られていない。

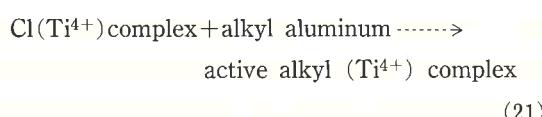
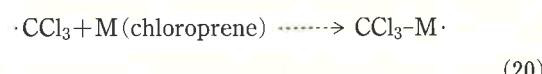
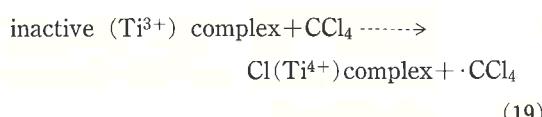
標題の複合触媒系の構成成分である Ti(OBu-n)_4 は単独では重合活性がなく、重合には Al 成分が必須のようである。一方、この触媒系で得られたポリマーは溶媒に不溶であるが弾性体であるといわれている。従って、活性種は Al/Ti 錯体であることが推定される。

この触媒系で、Al/Ti 比が 1 のとき、四塩化炭素を Ti の 5 モル倍以上用いると、不溶性ポリマーの生成が殆どなくなる。また Al/Ti 比が 1 の場合には可溶性ポリマーが得られ、この比率が 2 の場合にポリマー収率、及び分子量が最大となっている。Al が多い系で不溶性のポリマーが生成する理由は、重合系の酸性度が増大し、カチオン重合性を持つようになり、橋掛けが促進される為であると推測されている。

重合速度は実験結果から、式(18)のように表わされると考えられる。

$$R_p = k[M][\text{Ti}]^{0.5}[\text{CCl}_4]^{0.2} \quad (18)$$

重合速度がモノマー濃度の 1 次、触媒濃度 0.5 次に比例する関係はラジカル重合でよく認められる。従って、この触媒での重合機構はラジカル機構で説明されている。又、重合の活性化エネルギーは 18.7 kcal/mole であり、ラジカル重合の文献値 20.2 kcal/mole に近い。触媒の作用機構としては、 Ti^{3+} が四塩化炭素により酸化され、 Ti^{4+} となり、その後、アルキル化されて重合活性を示すと考えられており、式(19)～(21)に示したようなラジカル機構が推定されている。



また、Ti 濃度 0.025～0.125 M、四塩化炭素濃度 0.5 M、Al/Ti 比 = 1 (モル比) での重合速度と Ti 濃度の関係を Fig. 12 に示した。

Fig. 13 に示したように、重合速度は $\text{CCl}_4/\text{モノマー}$ 濃度比に依存している。また、四塩化炭素の代りに四臭化炭素を添加すると重合速度の増大が見られる。四塩化

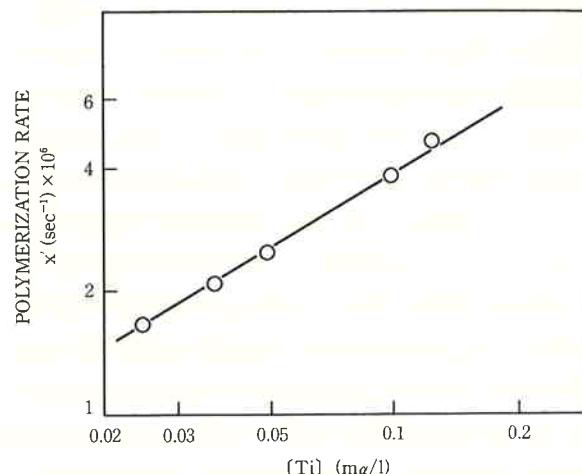


Fig. 12 Effect of concentration of Ti(OBu)_4 on the rate of chloroprene polymerization at 30°C in hexane. Concentration of monomer: 5.0 mole/l; carbon tetrachloride 0.5 mole/l; Al/Ti=1 (by mole). Rate k' is arbitrary¹⁹⁾.

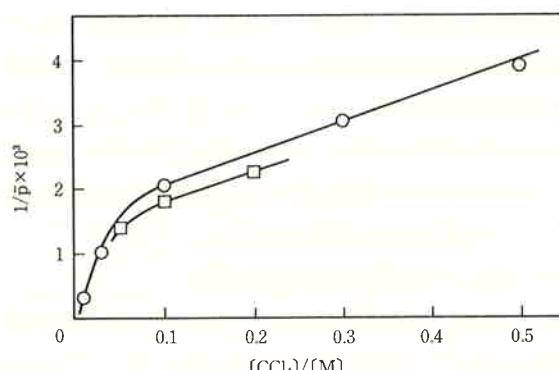


Fig. 13 Curves of $1/p$ versus $[\text{CCl}_4]/[\text{M}]$ in chloroprene polymerization in hexane (○) and in benzene (□). Concentration (moles/l); monomer: 5.0 mole/l, Ti(OBu)_4 : 0.05; Al/Ti=1 (by mole)¹⁹⁾.

炭素への連鎖移動定数は、四塩化炭素濃度が 0.5 M 以上では 0.004 であるが 0.5 M 以下では 0.02 となり、20 倍異なっている。このように、四塩化炭素濃度の小さい領域で連鎖移動定数が異なるのは、ゲル効果によるものと推定されている。また、四塩化炭素中で得られたポリマーの IR スペクトルには、665 及び 715 cm^{-1} にピークが存在し、ポリマー中に $-\text{CCl}_3$ 基が存在する可能性を示している。

得られたポリマーはトランス 1,4-構造を有すると推定されている。更に 1600 cm^{-1} 及び 1530 cm^{-1} に見られるピークは、2,4-ペンタジエンの吸収であると推定されている。

(2) $\text{VO}(\text{acac})_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$, $\text{Co}(\text{acac})_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$ 触媒

標題の Ziegler 型触媒によるクロロプロレンの重合では、四塩化炭素の添加の有無によらず可溶性ポリマーが生成している¹⁹⁾。用いられた触媒と共触媒の比は、 $\text{Al}/\text{Co}=0.5$ 、及び、 $\text{Al}/\text{V}=0.5$ である。触媒濃度は 0.5 M、モノマー濃度は 2 M、重合温度 30°C で重合が行なわれた。ポリマーの収率はバナジウム系では 25% であり、 AlEt_2Cl 単独で重合した場合とほぼ同じ収率を示している。一方、コバルト系では収率が 14% と低いが、 AlEt_2Cl 単独で重合した場合には 3~4% の収率となっている。また、重合系に 0.5 M の四塩化炭素を添加した場合、バナジウム系触媒ではポリマーの収率が 9% まで低下し、コバルト系ではほぼ同等の収率を示している。ポリマーの構造は、Ti/Al 系触媒を用いて重合したものと同等、即ち、1,4-トランス構造であると推定される。

四塩化炭素の添加効果については、アルキルアルミニウム中のアルミニウム-C 結合の解離についての研究が参考になるであろう。報告によれば AlCl_3 と CCl_4 とは何等反応しないが、 Et_3Al と TiCl_4 の反応で生成した $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ に四塩化炭素を加えると、瞬間に C-Al 結合の解離が起こるといわれている。従って、上記の触媒系での収率の変化はアルミニウム化合物とバナジウム、或いはコバルトとの反応により生成する錯体の構造が異なることが原因であると考えられる。

(3) $\text{AlEt}_3/\text{TiCl}_4$ 触媒 (Ziegler 型)

$\text{AlEt}_3/\text{TiCl}_4$ を触媒として用いてクロロプロレンの重合が行なわれた²⁰⁾。溶媒としてはベンゼン、n-ヘプタンが用いられ、ポリマーの収率は最大で 30% であるが、ベンゼン中では 15% が最高値となっている。重合は、5 h, 30°C で行なわれた。ヘプタン中での生成物はベンゼンに不溶であり、ベンゼン中では可溶物が得られ $[\eta]=0.3 \sim 0.5$ であった。ポリマーの塩素含有量は 37.5 (ベンゼン中) 及び 35.0 (ヘプタン中) であり、塩素含有量が理論値を下回っている。従って、重合過程でのポリマーからのハロゲンの脱離が起こっていることが推定される。

$\text{AlEt}_3/\text{TiCl}_4$ 系で、(1) $\text{AlEt}_3/\text{TiCl}_4$ 比、(2)重合温度を変えて生成ポリマーの極限粘度と重合速度への影響が調べられた。Fig. 14 に示したように、ポリマーの粘度は TiCl_4 に対する AlEt_3 の減少に伴い増加しており (比 4/1 で極限粘度が 0.6) 相関性があると思われる。一方、重合速度は、 AlEt_3 量の低下に伴い減少する傾向を示している。また、Fig. 15 に示したように、重合温度の上昇 (20~50°C) に伴い、生成ポリマーの粘度は低下する傾向を示しているが、逆に重合速度は速くなっている。

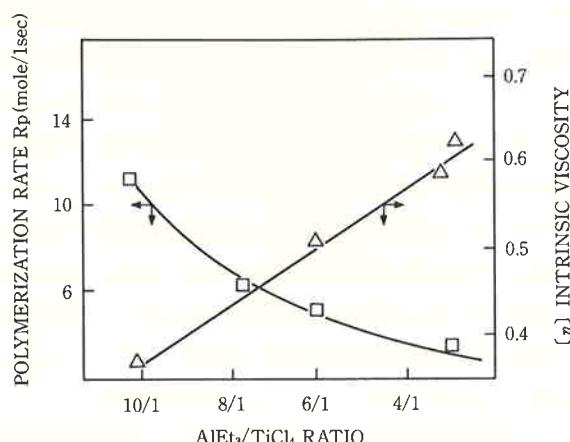


Fig. 14 Relationship between polymerization rate in benzene and intrinsic viscosity of polymer solution.

Monomer concentration: 5.45 mole/l, titanium tetrachloride: 6.7~10 mole/l, $\text{AlEt}/\text{TiCl}=6^{20)}$.

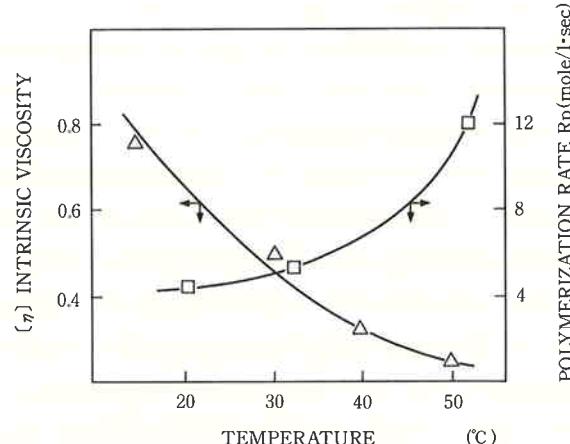


Fig. 15 Relationship between polymerization rate in benzene and intrinsic viscosity of polymer solution.

Monomer concentration: 5.45 mole/l, titanium tetrachloride: 6.7~10 mole/l, $\text{AlEt}/\text{TiCl}=6^{20)}$.

重合系へラジカル重合禁止剤 (N-ニトロソジフェニルアミン、N-ニトロソジメチルアミン) を添加すると重合速度が低下している。また、四塩化炭素を添加すると重合速度が増大しているが、生成ポリマーの分子量は低下している。これは、触媒と四塩化炭素の相互作用により生成したトリクロロメチルラジカルが重合速度を増大させた為であると推定されている。即ち、重合過程でラジカルの生成が示唆され、重合機構がイオン重合機構だけでは説明出来ないことを示している。

得られたポリマーは、ヘプタン中では不溶物であり、

Table. 1 Polymerization of chloroprene in the presence of different homogeneous complex catalysts. Catalyst: triisobutylaluminium/cobalt naphtenate²¹⁾

Catalyst System Al/Co (by weight)	Temperature (°C)	Time (H)	Polymer Yield (%)
25.0/1	20	3.0	6.5
35.6/1	20	3.0	14.0
36.5/1	20	1.0	3.2
36.5/1	20	2.0	3.0
36.5/1	20	3.0	3.3
36.5/1	20	24.0	3.4
50.0/1	20	1.0	1.6
168.0/1	20	3.0	7.85

主として1, 2結合からなると推定されている。一方、ベンゼン中で重合した場合には、極限粘度が0.3～0.5の可溶物が得られている。

また、チタンの酸化数は $\text{Et}_3\text{Al}/\text{TiCl}_4$ 比に比例し、+4～+2であることが知られている。従って、重合速度が Ti/Al 比により変化するのはモノマーが配位する触媒 (Ti) のカチオン性が変化し、錯体の安定性、及び、モノマーの挿入反応に変化が生じる為であると考えられる。

(4) $\text{Al}(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_3/\text{Co}(\text{naphtenato})_3$ 触媒

標題の触媒系を用いたクロロブレンの重合を行なった結果が報告²¹⁾されている。この重合結果を Table. 1 に示した。ポリマーの収率は、触媒と共に触媒の比によって大きく変化しているが、最大でも14%と低い。重合時間の延長によっても収率が殆ど変化していないことから、触媒の失活による重合の停止傾向が大きい、或いは、重合速度が著しく小さいと考えられる。

生成したポリマーの構造、及び物性は不明であり、重合機構の推定は困難である。

3. その他の含ハロゲンモノマーのイオン重合

(1) 1-クロロブタジエンのカチオン重合

1-クロロブタジエンの重合がメチレンクロライド中で行なわれている²²⁾。触媒には、(1) $\text{AlEt}_2\text{Cl}/t\text{-BuCl}$ 系、及び、(2) $\text{AlEtCl}_2/t\text{-BuCl}$ 系、が用いられた。触媒系(2)では $t\text{-BuCl}$ を添加しない場合も重合が進行し、 AlEtCl_2 だけでも重合活性があるようである。

得られたポリマーは数平均分子量 (Mn) が10,000の可溶性ポリマーであり、ポリマーの構造は主に、3, 4構造からなると推定されている。

以下に、上記の2つの触媒系による1-クロロブタジエ

ンの重合について概説する。

(1) $\text{AlEt}_2\text{Cl}-t\text{BuCl}$ 系

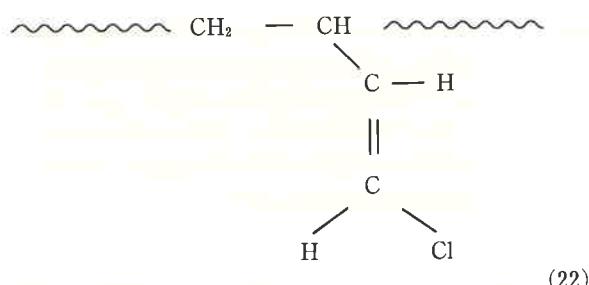
触媒として $t\text{-BuCl}$ が存在しない場合には AlEt_2Cl 系では重合していない。得られたポリマーの数平均分子量 (Mn) は8,000であり、塩素含有量は38.6%であり、理論値 (40.07%) に近い。

(2) $\text{AlEtCl}_2-t\text{BuCl}$ 系

$t\text{-BuCl}$ が存在しない場合でも重合が進行している。また、 $t\text{-BuCl}$ が存在しない方が重合度は大きく（数平均分子量=25,000）、塩素含有量は触媒系(1)と同様に理論値に近く、38.6%であることが示されている。

一方、 $t\text{-BuCl}$ の存在下で重合して得られたポリマーの分子量は7,500～16,500となっている。重合温度を-80°C から -40°C に上げた場合には分子量の低下が見られる。得られたポリマーは全て、可溶な白色固体であり、Tg は 53°C と高いようである。塩素含有量は38%以上で理論値40.07%に近い数値を示し、脱塩素の程度は小さいと判断される。

生成したポリマーの構造は NMR (H, C), IR, 2重結合の過マンガン酸カリウムによる酸化反応により推定されている。その結果、主として、式(22)に示した3, 4構造からなると考えられる。



(2) 2,3-ジクロロブタジエン (DCB)

テトラベンジルチタニウムを用いて、2,3-ジクロロブタジエンの重合が行なわれた²³⁾。モノマー濃度6.5モル/l、触媒濃度0.030モル/l、重合温度 20°C、なる条件下で、重合溶媒にトルエンを用いて、1時間重合されている。前述の、同一の触媒によるクロロブレンの重合結果と比較すると、93%という高い収率を示している¹³⁾。得られたポリマーは不溶であり、ポリマーの構造は不明である。重合機構はアニオン重合機構であると推定されている。

その他、触媒にトリブチルジマグネシウムオダイド (TBDMI, $\text{Bu}_3\text{Mg}_2\text{I}$) を用いて、2,3-DCB の重合が検討されている^{10-(b)}。20°C、ヘプタン中、モノマー濃度：2.0 M、触媒濃度：0.025 M の条件下、8.5時間、重合が行なわれた。転化率は70%と高いが、ポリマーの溶解性、

及び構造は不明である。更に、前述の $\text{LiBu} \cdot \text{LiI} \cdot 2\text{MgBu}_2$ を触媒に用いた 2,3-DCB の重合も行なわれているが、重合活性は上記の TBDMI と同等であり、クロロプロレンの重合結果とは異なっているようである。

(3) 塩化ビニリデン

塩化ビニリデン (VdC) を、ヘプタン中、25°C で、触媒に不均一触媒 $\text{LiBu} \cdot \text{LiI} \cdot 2\text{MgBu}_2$ を用いて行なうと、ブチルリチウム、及び、TBDMI (Bu_3MgI) よりも高い重合活性を示すようである^{10-(b)}。この不均一触媒は、ブチルリチウム；0.03 M, TBDMI；0.015 M から調整されている。VdC 濃度は 2.0 M で、25時間から50時間重合が行なわれており、その結果を Fig. 16 に示した。

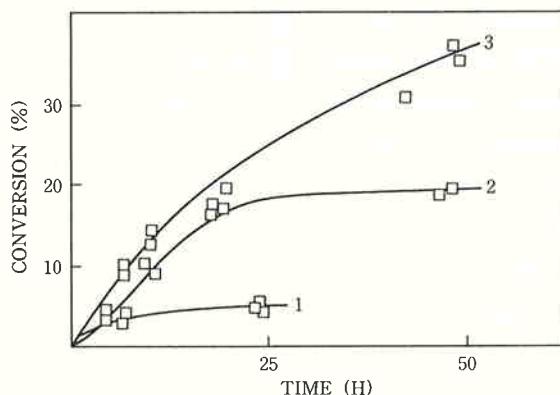


Fig. 16 Kinetics of Vinylidenechloride in heptane at 20°C initiated by (1) butyllithium BuLi, (2) tributylmagnesium iodide, and (3) $\text{LiBu} \cdot \text{LiI} \cdot 2\text{MgBu}_2$. Concentration, mole/liter: LiBu, 0.03; Bu_3MgI , 0.015, vinylidenechloride $2.0^{10-(b)}$.

触媒の活性は、クロロプロレンの重合における活性順位と同じ傾向であるようである。

(4) 塩化ビニル

塩化ビニルのイオン重合が、ヘプタン中、25°C で検討されている。触媒には前述の不均一触媒、 $\text{BuLi} \cdot \text{LiI} \cdot 2\text{MgBu}_2$ が用いられ、触媒にブチルリチウムを単独で用いた場合との重合挙動の比較検討が行なわれている。この触媒は、 BuLi ; 0.03 M, 及び TBDMI; 0.015 M から調整されている。また、塩化ビニルの濃度は 8.0 M である。触媒に、ブチルリチウムを単独で用いた場合、Fig. 17 に示したように、転化率でみた重合速度は、触媒濃度に正比例している。しかし、重合開始後、10時間程度で重合速度が徐々に低下し、30時間後の転化率は 30% 以下と低いようである。一方、ブチルリチウムに、TBDMI を添加した系では、Fig. 18 に示したように、ブチルリチウムを単独で用いた場合に比べ、重合速度が大きいようである。重合開始10時間後も重合速度の低下は見られず、最終の転化率は 50% となっている。この原因が、重合速度定数、及び、停止速度定数の比較から検討されている。その結果、ブチルリチウム触媒では、生長反応速度定数が 990 (liter/mole sec, 25°C), 停止反応速度が 13.7 (/sec, 25°C) であるのに対し、TBDMI 系では、生長反応速度定数が 1.75 (/sec, 25°C) であり、後者では停止反応が起こりにくいと考えられている。生成した PVC の分子量は、ブチルリチウム、及び、 $\text{LiBu} \cdot \text{LiI} \cdot 2\text{MgBu}_2$ を用いた場合には、最大 30,000～35,000 程度であるが、触媒に、 $\text{LiBu} \cdot 2\text{LiI} \cdot \text{MgBu}_2$ を用いた場合には、70,000 と高分子量体が得られるようであ

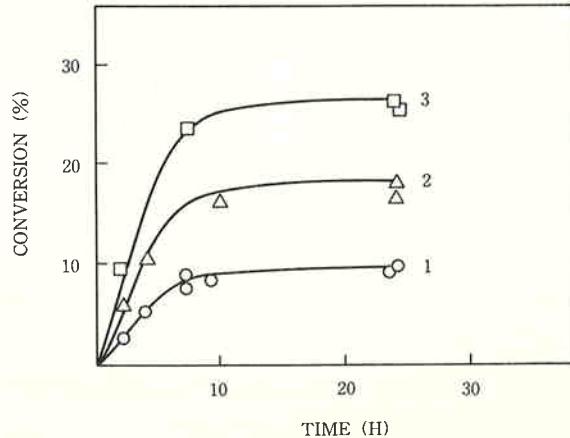


Fig. 17 Kinetics of vinylchloride polymerization in heptane at 25°C initiated by butyllithium. Concentration, mole/liter: LiBu, (1) 0.03, (2) 0.06, and (3) 0.09; vinylchloride $8.0^{10-(b)}$.

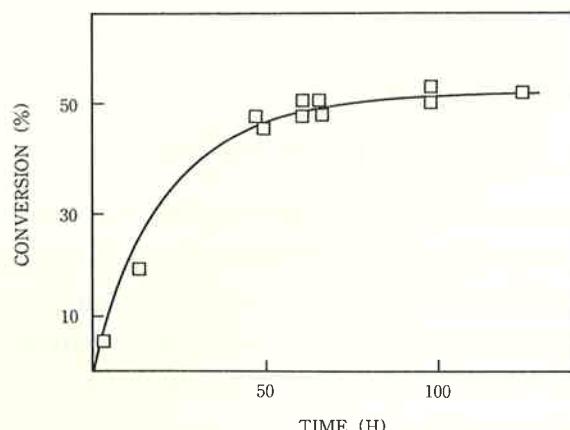
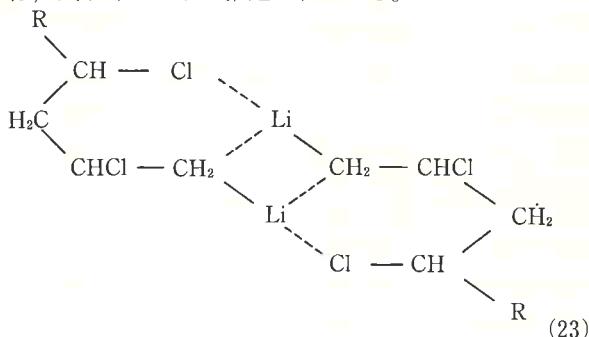
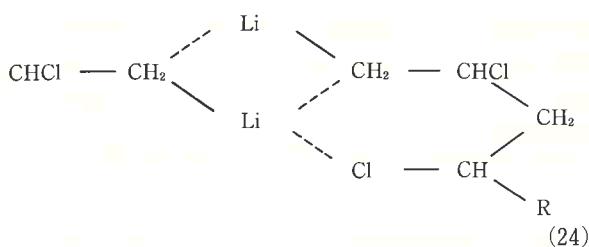


Fig. 18 Kinetics of vinylchloride in heptane at 25°C initiated by system $\text{LiBu} \cdot \text{LiI} \cdot 2\text{MgBu}_2$. Concentration, moles/liter: LiBu, 0.03; Bu_3MgI , 0.015; Vinylchloride; $8.0^{10-(b)}$.

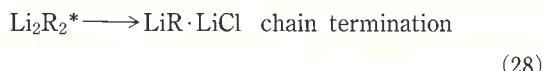
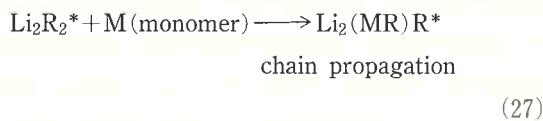
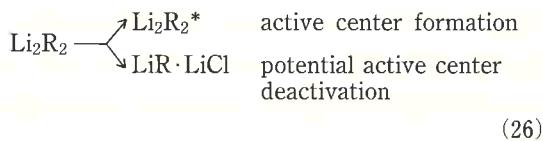
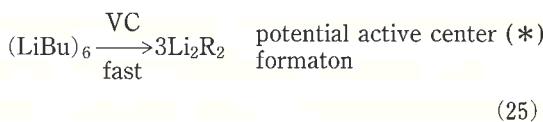
る。触媒にブチルリチウムを用いた場合の活性点の構造は、式(23)のように推定されている。



また、重合の開始には、上記の錯体の(Cl-Li結合の開環による)式(24)で示した構造への転換が必要であると推定されている。



重合の停止機構、及び、重合機構と上記の錯体構造との関係は下記の式(25)～(28)に示した様に推定されている。



4. 含塩素モノマーのイオン共重合

(1) 1-クロロブタジエンとイソブテンの共重合

塩素化ブチルゴムと類似の1, 4構造のポリマーを得ることを目的として標題コモノマーの共重合が検討されている²²⁾。重合はメチレンクロライド中、-80°Cで行なわれ、重合触媒にはAlEt₂Cl₁及び、AlEtCl₂単独触媒、AlEt₂Cl/t-BuCl、AlEtCl₂/t-BuCl系触媒が用いられている。これらの触媒系の共重合反応への影響が調べられており、以下にその結果について述べる。

生成する共重合体の組成は、触媒(AlEtCl₂)に共触媒(t-BuCl)を添加するか否かで異なっている。t-BuClを添加した場合には単一成分のポリマーが得られており、共重合体の数平均分子量は数万のオーダーであり、その共重合体中の1-クロロブタジエン成分は1.5～15%と少ないようである。一方、t-BuClを添加しない場合には、数平均分子量(Mn)が4,500～16,000で、1-クロロブタジエン含有量が11～35%の成分(1)と、分子量が60,000～210,000で、1-クロロブタジエン含有量が0.7～2.1%と小さい成分(2)の2つが存在するようである。

成分(1)と成分(2)の比は11:87～35:65と後者の成分の方ができやすいようである。触媒系が同一の場合には、重合溶媒のポリマー組成、及び、上記の2成分の分子量に対する影響は小さく、数平均分子量は、t-BuCl存在下で重合した方が大きいが、1-クロロブタジエン含有量は上記のように低いものしか得られていない。

一方、重合触媒にAlEt₂Cl₁を単独で用いて、塩化メチレン中、-80°Cで標題モノマーの共重合を行なった場合には、重合が起こっていない。

また、AlEtCl₂系では共触媒(t-BuCl)成分を添加しない場合も重合している。この場合には、1-クロロブタジエン:イソブテンの仕込比によらず高分子量(Mn=10⁵のオーダー)体が得られている。

¹H-NMR、IRの測定結果から、共重合体中の1-クロロブタジエンは主として3, 4構造からなると推定されている。従って、上記の触媒系では1, 4構造のポリマーを得ることは困難であると思われる。重合機構はカチオニ重合機構と推定されている。

(2) クロロプレンーアクリロニトリル共重合体

クロロプレンとアクリロニトリルの共重合が、0°C、ヘキサン中で行なわれている²³⁾。触媒には、EtAlCl₂/VOCl₃系、EtAlCl₂/VO(acac)₂系、及びEtAlCl₂/VO(acac)₃系触媒が用いられている。ポリマーの組成はモノマー仕込比によらずアクリロニトリル/クロロプレンの比が1/1の共重合体が得られている。ポリマーは空气中に放置するとゲル化し、不安定であるが、共触媒がない系ではポリマーは不溶物しか得られていない。この共触媒としてはVOCl₃が最も有効のようである。この場合、アセトン、クロロホルム、THF、DMFに可溶なポリマーが得られている。可溶分、及び不溶分にはクロロプレン含有量の差が見られなかったことから、生成したポリマーは単独重合体及び共重合体の混合物ではないと推定されている。

¹H-NMRから、ポリマーの構造はCR-AN-diadか

Table. 2 Ionic copolymerization of chloroprene and 1-chlorobutadiene with various comonomers

Monomer M1	Composition M2	M1/M2	Temp.	Solvent	Catalyst	M1/M2 in Copolymer	r1/r2	reference
chloroprene	butadiene	50/50	50	toluene	Ti(benzyl) ₄	87 /13	10.0 / 0.65	13
		50/50	50	toluene	π -(C ₅ H ₉)NiCl		0.1/11.0	13
		50/50	30	n-hexane	AlEt ₂ Cl	97.8 / 2.2		19
		50/50	50	toluene	Ti(benzyl) ₄	30 /70		13
		50/50	20	toluene	EtAlCl ₂	51 /49		23
	acrylonitrile	50/50	0	toluene	Et ₂ AlCl/VOCl ₃	53 /47		23
		50/50	0	toluene	EtAlCl ₂ /VOCl ₃	53 /47		23
		50/50	0	toluene	EtAlCl ₂ /VO(acac) ₃	52 /48		23
		50/50	0	toluene	EtAlCl ₂ /V(acac) ₃	52 /48		23
		50/50	30	n-hexane	AlEt ₂ Cl	93.9 / 6.1		19
		25/75	30	n-hexane	AlEt ₂ Cl	98.2 / 1.8		19
1-CBD*	isobutene	10/90	30	n-hexane	AlEt ₂ Cl	56.2/43.8		19
		35/65	-80	CH ₂ Cl ₂	AlEtCl ₂ /t-BuCl	18.5/81.5		22
	styrene	50/50	-80	CH ₂ Cl ₂	AlEtCl ₂	52.0/48.0		22
		47/53	-80	CH ₂ Cl ₂	AlEtCl ₂	—		22
		48/52	-80	CH ₂ Cl ₂	AlEtCl ₂ /t-BuCl	75 /25		22

(*) 1-CBD:1-chlorobutadiene

らなると推定されている。また、赤外吸収スペクトルから、ラジカル重合によるポリクロロブレンはトランス構造をとっているのに対して、上記の触媒系(AlEtCl₂/VOCl₃系)で重合したポリマーはシス構造をとっていると推定されている。

また、生成した共重合体のオゾン分解によるポリマー構造の推定が行なわれた。トランスポリクロロブレンは90%の収率で succinic acid を生成するのに対して、上記共重合体のオゾン分解では succinic acid は検出されていない。従って、生成したポリマーがクロロブレンの diad を含んでいないことが示唆された。1,4-シス構造が生成する理由は、クロロブレンの塩素原子と有機アルミニウム化合物との相互作用(塩素-アルミニウム)によって、コンプレックスが生成され、立体規則性の制御が行なわれるものと推定されている。

(3) その他のイオン共重合

クロロブレンとの共重合の検討例としては、前述のものその他に、(1)クロロブレン-ブタジエン共重合^{13,19)}、(2)クロロブレン-アクリロニトリル共重合¹³⁾、(3)クロロブレン-塩化ビニル共重合¹⁹⁾、(4)クロロブレン-スチレン共重合¹⁹⁾、(5)クロロブレン-イソブテン共重合²⁴⁾が報告されている。

1-CBD では、前述のイソブテンとのカチオン共重合の他に、スチレンとの共重合が検討されている。代表的な結果を Table. 2 に示した。

5. おわりに

含塩素モノマーのイオン重合が可能になれば、種々の物性を付与、或いは、改良した多彩な新規ポリマーが合成される可能性がある。しかし、以上述べてきたようにクロロブレンを始めとする含塩素モノマーのイオン重合では未解決の問題が数多い。イオン重合においては触媒の探索がキーポイントとなるが、本稿で述べたように好適な触媒は見出されていない。この原因の1つは、ブタジエン等の共役ジエン系モノマーのイオン重合で重合活性を示す触媒を、含塩素モノマーの重合に援用した点にあると考えられる。含塩素モノマーでは、塩素と触媒との相互作用、を考慮しなければならない。即ち、(1)触媒とモノマーとの錯体の形成機構、及び、錯体の構造、(2)重合過程での脱塩素機構、の把握を十分に行なう必要がある。C-Cl 結合は結合エネルギーが小さく、しかも Cl 原子には不对電子がある。従って、Cl 原子が触媒の金属に配位しやすく、脱離しやすい。この為、従来のイオン重合触媒では、含塩素モノマーをイオン重合させるのは非常に難しいと思われる。

含塩素モノマーをイオン重合させる可能性を見出す為には、先に述べた(1)と(2)の目的を十分に把握、特に触媒の性質(塩基性)を明確化することが必要となろう。

文献

- 1) B. L. Yersalimskii, I. G. Krasnosel'skaya and V.

- V. Mazurek; *Vysokomol. Soyed.*, 6, 7, 1294 (1964)
- 2) (a) *Advances in Polymer Science*, Vol. 56, Springer-Verlag, Berlin, 1984, p. 3, (b) H. Matsuda et al; *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 14, 1783 (1976)
- 3) (a) *Advances in Polymer Science*, 56, Springer-Verlag, Berlin, 1984, p. 6, (b) G. Kannebley et al; *Kunststoffe*, 47, 693 (1957), (c) M. F. Sorokin, L. G. Shode, E. L. Gershmanova, Lakokrasoch; *Mater. Poluprod.*, 5, 67 (1967), C. A. 68, 96, 461 (1968)
- 4) (a) F. M. Manger et al; *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 4378 (1968), (b) M. F. Solokin, L. G. Shode, A. B. Steinpress; *Vysokomol. Soyed. B* 11, 172 (1969), (c) G. A. Harlow et al; *Anal. Chem.* 34, 1487 (1962)
- 5) J. Furukawa, E. Kobayashi, K. Haga, Y. Iseda; *Polym. J.*, 2, 475 (1971)
- 6) M. Morton et al; (a) *Macromolecules*, 5, 389 (1972), (b) *Macromolecules*, 6, 186 (1973)
- 7) Antowiak et al; *Polym. Prepr., Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, 12(2), 393 (1971)
- 8) Nentwig and Sinn; *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, 1, 59 (1980)
- 9) I. G. Krasnosel'skaya and B. L. Yersalimskii; *Vysokomol. Soyed. Ser. A*, 9, No. 4, 851 (1967)
- 10) (a) I. G. Krasnosel'skaya and B. L. Yersalimskii; *Vysokomol. Soyed. Ser. A*, 9, No. 4, 851 (1967), (b) B. Erusalimskii, V. Mazurek, I. Krasnosel'skaya and V. Ghassan-Zade; *J. Polym. Sci., Part C*, 23, 215 (1968)
- 11) I. G. Krasnosel'skaya and B. L. Yerusalimskii; *Vysokomol. Soyed.* 6, No. 9, 1637 (1964)
- 12) (a) B. L. Erusalimskii, A. V. Merkuryeva and N. P. Baikova; *Vysokomol. Soyed.*, 3, No. 5, 798 (1961), (b) B. L. Erusalimskii, I. G. Krasnosel'skaya, B. B. Mazurek, B. G. Ghassan-Zade; *Dokrady Akademii Nauk*, SSSR, 169, 1, 114 (1961)
- 13) I. Sh. Guzman, E. N. Zavadovskaya, N. N. Chigir, O. K. Sharayev, Ye. I. Tinyakova and B. A. Dolgoplosk; *Vysokomol. Soyed. Ser. A*, 19, No. 12, 2793 (1977)
- 14) I. Sh. Guzman et al; *Vysokomol. Soyed.*, 17, No. 9, 1932 (1975)
- 15) I. Sh. Guzman, E. N. Zavadovskaya, N. N. Chigir, O. K. Sharayev, Ye. I. Tinyakova and B. A. Dolgoplosk; *Vysokomol. Soyed. Ser. A*, 19, No. 12, 2793 (1977)
- 16) J. C. W. Chien, *Coordination Polymerization*, Academic Press, New York (1975), p. 235
- 17) J. C. W. Chien, *Coordination Polymerization*, Academic Press, Inc., New York (1975), p. 230-237
- 18) R. D. Burkhardt and N. L. Zutty; *J. Polym. Sci., A1*, 1137 (1963)
- 19) N. Yamazaki and S. Kanbara; *J. Polym. Sci. Part C*, 22, 75 (1968)
- 20) I. S. Boshniakov, K. N. Nazar, S. V. Saiadian; *Arm. Khim. Zh.*, 26, 8, 696 (1973)
- 21) N. V. Kaliuzhnaia, B. G. Abbasova, N. E. Nestepenko, V. G. Kulieva; *Azerb. Khim. Zh.*, No. 3, 89 (1967)
- 22) F. Harzallah, M. Tardi, A. Polton and P. Sigwalt; *Eur. Polym. J.*, 20, 2, 163 (1984)
- 23) A. Masaki and I. Yamashita; *J. Macromol. Sci. Chem.*, Ser. A, 6(3), 439 (1972)
- 24) A. M. Kuliev, A. M. Leshina, Z. A. Sadykob, L. la. Vedeneeva, *Prisadki Smaz. Maslam.*, 110 (1967)



著 者

氏名 山川 浩

Hiroshi YAMAKAWA

入社 昭和59年4月2日

所属 研究本部化学研究所

第四研究室

副主任研究員



著 者

氏名 林 隆夫

Takao HAYASHI

入社 昭和46年7月7日

所属 研究本部化学研究所

第四研究室

第四研究室長