

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 chlorine-containing monomers.

1. 緒 言

ポリクロロプレンは、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、クロロプレンの重合は、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、ポリクロロプレンの製造方法としては、現在まで、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、ポリクロロプ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（本稿ではクロロプレン、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、クロロプ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. クロロプレンのアニオン重合

クロロプ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プ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ついても概説する。

(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 の条件でクロロプ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。イソプ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、クロロプレンの重合では、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

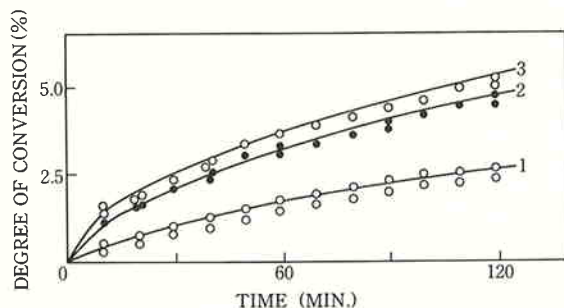
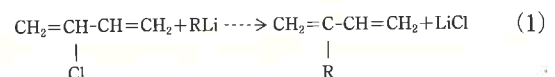


Fig. 1 Kinetics of polymerization of chloroprene under the influence of butyllithium at 25°C. Monomer concentration, 2 mole/l, concentration of catalyst: (1) 0.03 mole/l, (2) 0.10 mole/l, (3) 0.15 mole/l¹⁾.

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⁾。イソプレンの重合では、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、及びポリイソプレニルリチウムでは4分子会合がおこなわれ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⁾。

クロロプ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

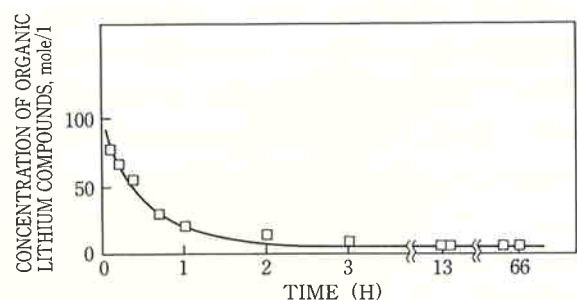
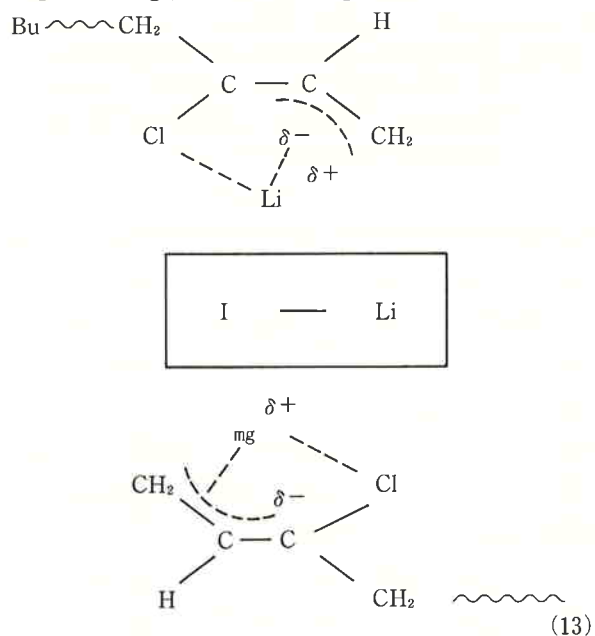


Fig. 2 Change in the concentration of active organic lithium compounds, during the polymerization of chloroprene at 25°C under the influence of butyllithium. Concentration of catalyst, 0.10 mole/l; monomer concentration, 6 mole/l¹⁾.

LiMgBu₃+LiBu·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。

LiBu·LiI をクロロプ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、LiBu·LiI (固体)、及び 2MgBu₂ (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 MgBu₂ と反応し、上記 (n=2) の系よりも低活性の LiMgBu₃ 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 (MgBu₂ + 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いことが推定される。重合速度は、ブチルリチウム-ヨウ化リチウム系

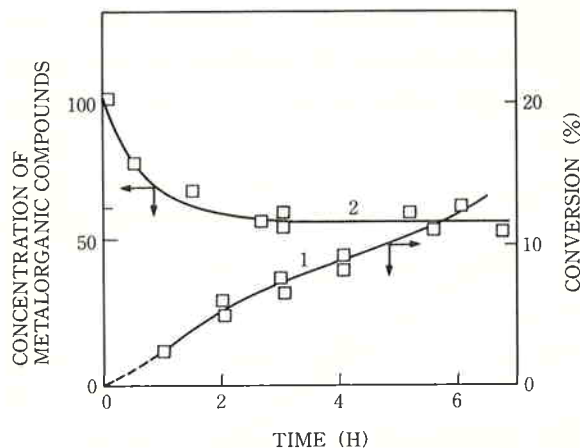


Fig. 5 Kinetics of polymerization (1) and change in total concentration of metalorganic compounds (2) in the system chloroprene-butyllithium-tributyldimagnesium iodide-heptane at 25°C. Concentration of butyllithium-0.03 mole/l, tributyldimagnesium iodide-0.015 mole/l, monomer-2.0 mole/l⁹⁾.

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。

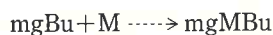
得られたポリマーの物性、構造及び分子量に関する記載はなく不明である。

[4] Mg 系触媒

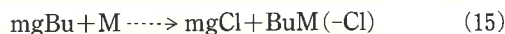
Mg 系触媒として、Bu₂Mg-BuMgI を用いてクロロプレンの重合を検討した報告がある¹³⁻¹⁴⁾。この触媒系では、重合は初期段階では一定速度で進行するが、重合速度は徐々に低下し、モノマーが消費される以前に停止している。また、触媒濃度は重合開始後、0.25分で初期濃度の10%まで低下し、0.5分後には完全に無くなっている。有機マグネシウムの重合系中の含有量は重合開始後、0.25分で92%に低下し、その後も徐々に減少することから、前述の BuLi 系触媒と同様に、クロロプレンの塩素の脱離による触媒の不活性化が起こっていると考えられる。

開始反応、及び、停止反応機構は式(14)、及び(15)に示した機構で起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

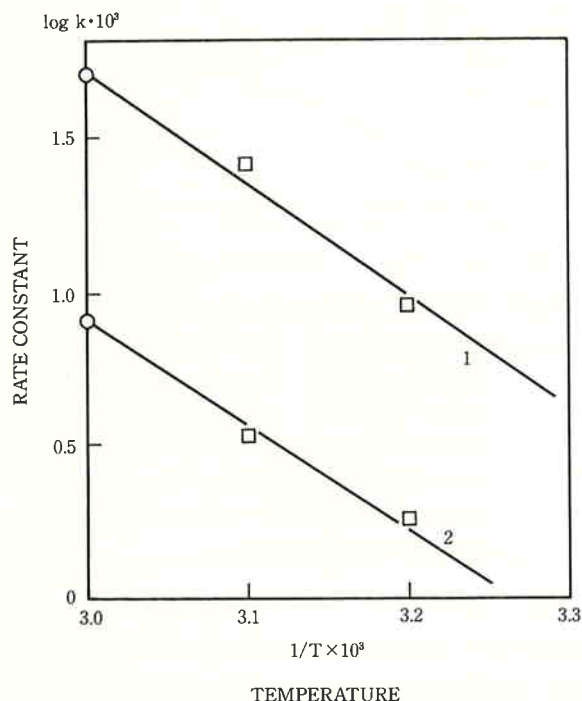


Fig. 6 Dependence of the rate constants of growth (1) and rupture (2) on temperature in chloroprene polymerization by an organo-magnesium component. Concentration (mole/l): of the catalyst: 0.08, of the monomer: 6.0¹¹⁾.

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

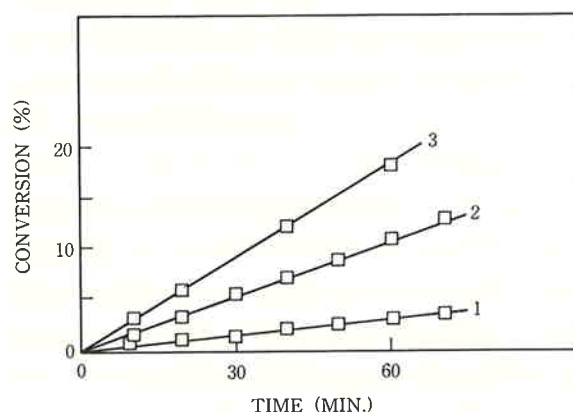


Fig. 7 Kinetics of chloroprene polymerization at (1) 40°C, (2) 50°C and (3) 60°C. Concentration of catalyst: 0.08 mole/l, of the monomer: 6.0 mole/l¹¹⁾.

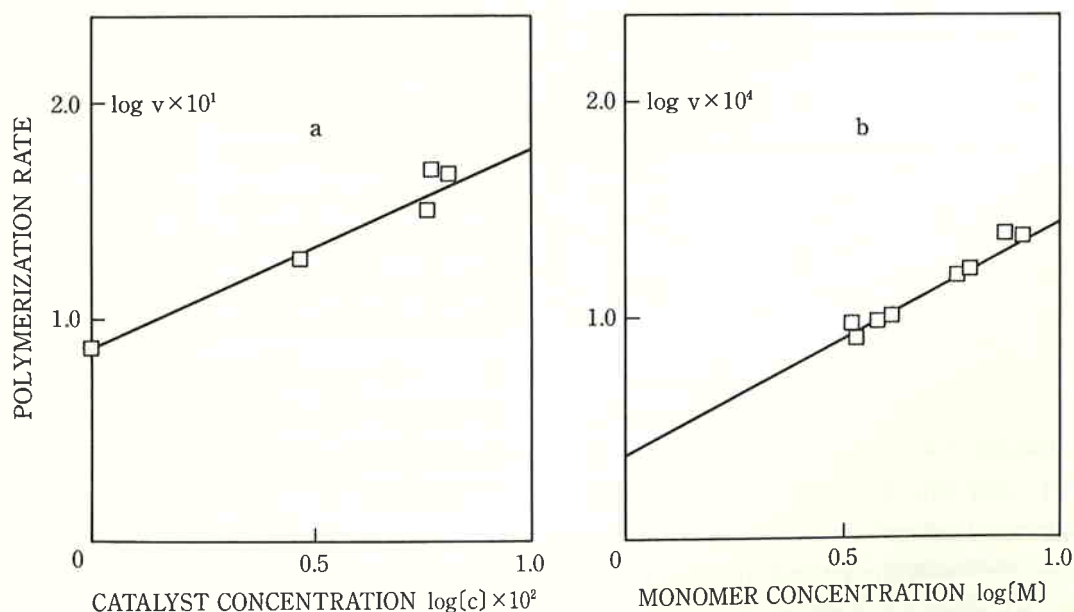
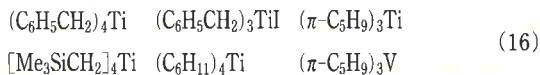


Fig. 8 Dependence of the initial rate of chloroprene polymerization: (a) on catalyst concentration at 40°C; monomer concentration 6 mole/l, (b) on monomer concentration; catalyst concentration 0.03 mole/l¹¹⁾.

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プ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プレンとは異なり、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-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わらず、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、クロロプ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。

クロロプ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-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

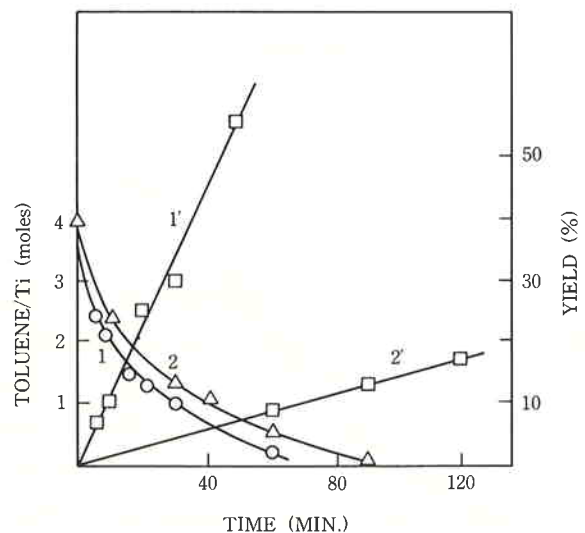


Fig. 9 Consumption of benzyl groups (1, 2) and polymer yield (1', 2') in polymerization of chloroprene by the action of tetrabenzyltitanium; 1, 1'-polymerization in p-xylene; 2, 2'-in a mixture of dichloromethane/o-xylene (95.5/5 by volume)¹³⁾.

媒濃度の低下及び消失から考えて、クロロプ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プレンの重合では、触媒の重合活性はハロゲン化物の方が小さい。従って、クロロプ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

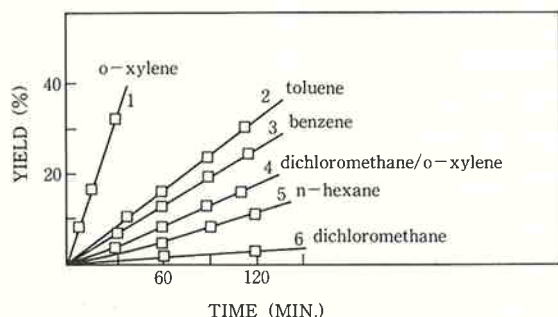


Fig. 10 Relationship between polymerization rate in benzene and intrinsic viscosity of polymer solution. Monomer concentration: 5.45 mole/l, titanium tetrachloride: 6.7×10^{-3} mole/l, polymerization temperature: 30°C^{13} .

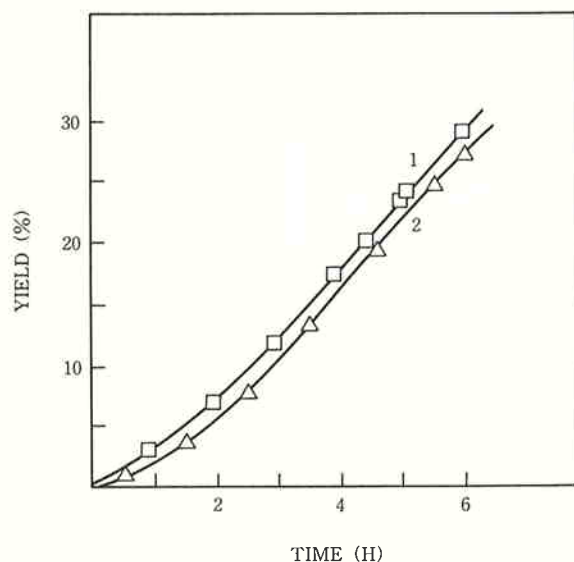


Fig. 11 Polymerization of chloroprene by the action of $\pi\text{-C}_5\text{H}_9\text{NiCl}$ (1) and $\pi\text{-C}_5\text{H}_9\text{NiI}$ (2). Concentration of monomer: 4.0 mole/l; of catalyst: 0.04 mole/l; solvent: toluene; temperature: 60°C^{13} .

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。

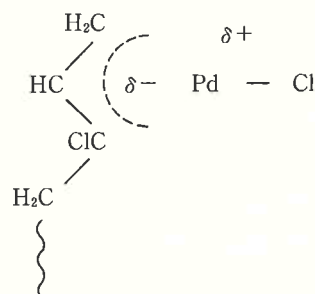
従って、重合の活性化には遷移金属触媒との π -アレーン錯体の形成が効果的であるとの結果が得られている。しかし、その機構に関しては考察がない。

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

ニッケル触媒によるクロロプレンの重合では、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。この傾向はプ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プ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 -クロロプレン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マイクロ構造、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プ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。



(17)

[6] Ziegler 型触媒

(1) $\text{AlEt}_n\text{Cl}_{3-n}$ ($n=1/2$)/ $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ 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。 $\text{AlEt}_n\text{Cl}_{3-n}$ ($n=1/2$)- $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ 系触媒は塩化ビニルに対して高重合活性を示し、一方、クロロプ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性高分子量体

(Mw~10,000) が得られている。

更に、クロロプレンは低温度で AlEtCl₂ 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。

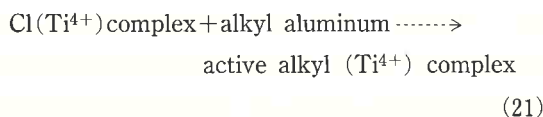
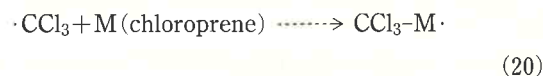
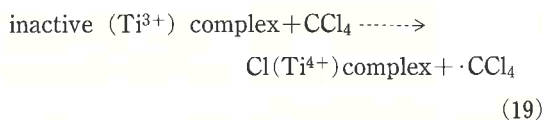
標題の複合触媒系の構成成分である Ti(OBu-n)₄ は単独では重合活性がなく、重合には Al 成分が必須のようである。一方、この触媒系で得られたポリマーは溶媒に不溶であるが弾性体であるといわれている。従って、活性種は Al/Ti 錯体であることが推定される。

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。

$$R_p = k[M][Ti]^{0.5}[CCl_4]^{0.2} \quad (18)$$

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、Ti³⁺ が四塩化炭素により酸化され、Ti⁴⁺ 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 CCl₄/モノマー濃度比に依存している。また、四塩化炭素の代わ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

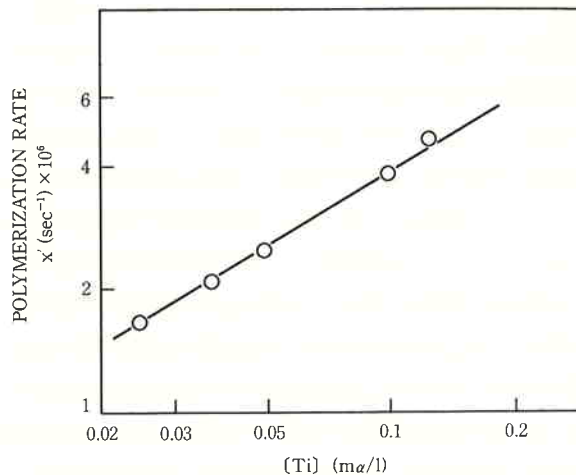


Fig. 12 Effect of concentration of Ti(OBu)₄ on the rate of chloroprene polymerization at 30°C in hexane. Concentration of monomer: 5.0 mole/l; carbon tetrachloride 0.5 mole/l; Al/Ti=1 (by mole). Rate k' is arbitrary¹⁹⁾.

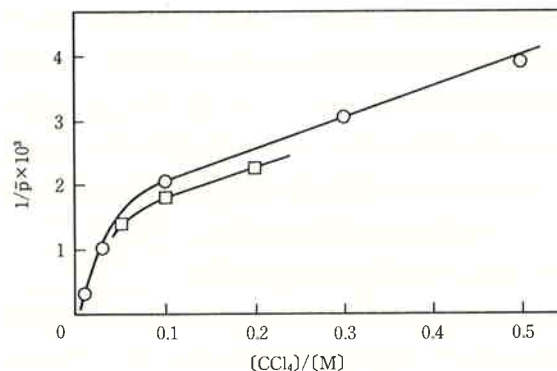


Fig. 13 Curves of 1/p versus [CCl₄]/[M] in chloroprene polymerization in hexane (○) and in benzene (□). Concentration (moles/l); monomer: 5.0 mole/l, Ti(OBu)₄: 0.05; Al/Ti=1 (by mole)¹⁹⁾.

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 -CCl₃ 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。