- 11) 岡村, 東村, 藤井: 高化, **15**, 431 (1958)
 12) 岡村, 東村: *J. Polym. Sci.*, **21**, 289 (1956)

Cationic Polymerization of Vinyl Phenyl Ether

I. Reactivity of Vinyl Phenyl Ether

By Seizo Okamura, Toshinobu Higashimura and Kiyoshi Fujii

For the cationic homo-polymerization, vinyl phenyl ether is more reactive than styrene, and so only vinyl phenyl ether polymerizes at initial stage of the copolymerization with styrene catalyzed by stannic chloride and thereafter inhibits the copolymerization of styrene. But in the case of radical polymerization, vinyl phenyl ether decreases both the rate of the reaction and the degree of the polymerization of polystyrene. The reaction kinetics are found to be able to summarize by the followings;

$$R_0 = k[\text{SnCl}_4]^2[M]_0$$

$$R_0 = k[\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2][M]_0$$

第2報 四塩化スズを触媒とする重合の特異性

(1957 年 12 月 28 日受理)

岡村 誠三・東村 敏延・藤井 洸

要 旨 ビニルフェニルエーテル(VPE)のカチオン重合において, SnCl_4 触媒では重合の進行に伴い重合速度の加速が認められるが, これは反応系にジエチルエーテルを添加しても, 重合温度を低下しても依然として認められる。重合終了系にモノマーを添加して重合させるところの“繰返し重合”を行うことにより加速を消失せしめることができた。 SnCl_4 の濃度が大なる場合は SnCl_4 とポリマーの complex と思われる物質が反応系から析出してくる。急激な条件で重合を行うと生成ポリマー中に $-\text{OH}$ 基その他の存在が認められるが, 普通の条件の重合ではその存在は認められず, 反応は通常のカルボニウムイオン機構で進行すると思われる。

1. 結 言

前報¹⁾においてビニルフェニルエーテル(VPE)のカチオン重合を行う場合, $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ と異なり SnCl_4 を触媒とする場合は反応が進行すにつれて重合速度が増大するという異常な現象が認められた。この他にも SnCl_4 を触媒とする場合は触媒量が多いと重合が終了してから反応系に不溶の生成物が沈殿してくるなどの特異な現象が見られる。本報告ではこれらの異常な挙動を確認し, さらに生成ポリマーの構造を研究し, それらの結果に基づいて SnCl_4 触媒による重合機構を解明せんとするものである。

2. 実 験

実験操作および試料の精製はすべて前報¹⁾と同様に行った。

3. 結 果

I. SnCl_4 による重合の加速について

重合の進行に伴う加速について 重合条件とその加速の程度の間を求め, それより加速の原因を明らかにするため次の実験を行った。

(1) 低温での重合

前報で加速の原因は重合熱の蓄積によるものでないことを述べたが、さらに低温で重合した場合はどうかの点を明確にするため、二塩化エタンを溶媒として -20°C で重合を行った。低温での重合の進行を連続的にみるために Hg が反応に影響がないと考え、メニスカス降下を Hg より見る Burnett²⁾ により報告されたものの改良型のディラトメーターを用いた。結果は第1図に示すように -20°C の低温でも重合後期の加速は依然として認められた。

(2) ジエチルエーテルの存在下での重合

加速は SnCl_4 のみにみられ $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ に認められない。この点を考慮してジエチルエーテルの添加

$[\text{VPE}]_0: 1.6 \text{ mol/l}$, $[\text{SnCl}_4]: 9.55 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$,
二塩化エタン溶媒 -20°C 重合

第1図 SnCl_4 による VPE の低温重合

$[\text{VPE}]_0: 1.61 \text{ mol/l}$, $[\text{SnCl}_4]: 5.53 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$
ベンゼン溶媒 30°C , $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]/[\text{SnCl}_4]$, a: 0,
b: 1.0, c: 4.0, d: 10.0

第2図 VPE の重合に及ぼすジエチル
エーテル添加の影響

$[\text{VPE}]_0: 1.61 \text{ mol/l}$, $[\text{SnCl}_4]: 7.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$,
ベンゼン溶媒 30°C , $[\text{PhOH}]/[\text{SnCl}_4]$, a: 0,
b: 1.0, c: 10.0

第3図 VPE の重合に及ぼすフェノール
添加の影響

の影響を検討した。結果は第2図に見られるように変化はなく、少量のエーテルの添加は重合速度を増加する。

(3) フェノールの存在下での重合

後述するように重合中にフェノールが生成する可能性がある。したがって重合がこの副生するフェノールで加速されるかも知れない。それゆえフェノールの添加の影響を検討した。第3図から明らかのように少量のフェノール ($[\text{PhOH}]/[\text{SnCl}_4]=1.0$) は重合速度を増加せしめるが過剰のフェノール ($[\text{PhOH}]/[\text{SnCl}_4]=10.0$) は逆に重合速度を低下せしめ、重合は完全に進行することなく重合率 60% 付近で重合は停止した。実験例は少ないがこの結果からではフェノールの副生があったとしてもその加速の程度は実験でみられるように大きなものでなく、また重合の進行に伴い多量のフェノールが副生する可能性も少ないように思われる。

(4) 同一重合系における“繰り返し重合”

われわれはスチレン-SnCl₄-ベンゼン系で1度重合の終了した系に再びモノマーを加えると、重合禁止期なしに重合が進行することを報告した³⁾。これと同様に VPE-SnCl₄ 系で種々の溶媒中で重合を行い、重合完了後反応系に再びモノマーを補給する操作を繰り返し反応速度を測定した。モノマーを繰り返し添加することにより系の透電定数および触媒濃度が変化する。透電定数の影響を吟味するために種々の溶媒中で実験を行ったが、重合初速度の大小を除いて曲線の形は溶媒の種類(二塩化エタン, エチルブロマイド, クロロホルムおよびベンゼン)によらず同じ変化を示した。今透電定数の変化が比較的少ないと考えられるクロロホルム中の重合結果を第4図に示す。ここではクロロホルム 90 cc とモノマー 10 cc の系で SnCl₄ 濃度 9.15×10^{-3} mol/l で重合を行い、反応が終了すると反応液 90 cc にさらにモノマー 10 cc を加える。この操作を2回繰り返して行った。したがって触媒濃度はこれに伴い 10% ずつ減少することになる。第4図に見られるように、最初の重合曲線 a は通常の場合と同様加速しているが、第2図の重合曲線 b は触媒濃度が a の 90% に減少しているにもかかわらず重合初速度は第1図の重合より増加している。そして重合後期の加速はその程度が減じている。第3図の重合曲線 c では加速は全く認められず、重合初速度も b より小となっている。これらの重合を通じて生成ポリマーの分子量はモノマーの添加により増加する傾向を示す。

[VPE]₀: 0.81 mol/l, 30°C
[SnCl₄]: a: 9.15×10^{-3} mol/l, b: 8.23×10^{-3} ,
c: 7.41×10^{-3}

第4図 クロロホルム中における
VPE の繰り返し重合

II. 重合終了後の生成ポリマーと SnCl₄ の作用について(1) ポリマーと SnCl₄ の complex

ベンゼンを溶媒として重合を行う場合 VPE の初濃度 $[M]_0$ を小とし $[M]_0$ と SnCl₄ の初濃度 $[C]_0$ の比 $[M]_0/[C]_0$ が約 100 より大となると、重合の終了した反応液を放置しておくと、ベンゼンおよびアセトンに不溶性の物質が系の中に析出してくる。また 30°C でベンゼン中にポリマーと SnCl₄ を種々の割合で混合して放置すると、第1表に見られるように重合後反応液を放置した場合と同様沈殿を生じ、ポリマー濃度をモノマー単位で示すと $[M]/[C]$ が 100 を越すと沈殿を生じなくなる。この生成物をベンゼンで十分洗浄した後 60°C,

第1表 ポリマーと SnCl₄ の相互作用

溶媒: ベンゼン, 30°C 放置

番号	[SnCl ₄] (mol/l)	[ポリマー]* (mol/l)	[SnCl ₄]:[ポリマー]	沈殿生成の有無
A	1.13×10^{-3}	0.226	1:200	なし
B	1.13×10^{-3}	0.113	1:100	なし
C	4.96×10^{-3}	0.124	1:25	沈殿
D	23.24×10^{-3}	0.030	1:1.3	沈殿

* 使用ポリマーの分子量は 1350 であり、濃度はモノマー単位で示した。

5 mmHg で減圧乾燥したものを元素分析した。比較のためここで使用したポリマーの分析値をあわせて第2表に示した。使用したポリマーの組成は理論値(H: 6.7%, C: 80.0%)とよく一致している。触媒分子とポリマー分子の結合している割合を C:P で示すと、ポリマーの分子量 1350 の場合 complex 中の

第2表 SnCl_4 とポリマーの反応生成物の
元素分析結果
(試料番号は第1表と共通)

試料	H (%)	C (%)	灰分 (%)
原ポリマー	6.687	79.88	0.0
C	6.517	71.48	5.0
D	5.726	61.41	10.0

炭素含有率と C:P の関係は次に示すようになる。したがって第2表の結果より試料 C では C:P はほぼ 1:1.5, 試料 D では 2:1 に近いものと思われる。

C : P	C (%)
2 : 1	59.1
1 : 1	67.1
1 : 2	73.0

ベンゼン溶液中で生じた complex は外気に触れさせることなくそのままの状態では、その程度は弱いけれどもスチレンを重合せしめる。この沈殿生成物にスチレンモノマーを添加すると徐々に重合し、重合の進行に伴い沈殿生成物はしだいに溶解して遂には消失する。したがって両者の間に強い化学的な結合があると考えがたい。

(2) 高温でのポリマーの反応

ベンゼン溶液中の重合で SnCl_4 を大量に加えて激しく重合せしめると、反応液は著しいフェノール臭を示し、 FeCl_3 によるフェノールの呈色反応を示す。また SnCl_4 の存在でポリマーを高温で加熱すると同様の現象を示した。

30°C でベンゼン溶液中にて $[M]_0$: 1.61 mol/l, $[\text{SnCl}_4]$: 7.35×10^{-3} mol/l の比較的ゆるやかな条件で重合を行い、反応物をメタノールに投入してろ液を井本氏ら⁴⁾の報告と同様に 50°C まで加熱して減圧で分留した。未反応モノマーを留出せしめた残部は FeCl_3 による呈色反応を示さなかった。しかしこれを水の共存で数十分煮沸すると呈色反応を示す。また反応液を少量のメタノールに投じ、120°C まで加熱すると著しい呈色反応を示した。以上の定性的な実験からではあるが、激しい反応条件では井本氏らの結果と同様に、重合中でも重合終了後でもポリマーよりフェノールが脱離することが考えられる。しかしゆるやかな条件下ではフェノールの生成は非常に少ないかあるいはほとんどないものと思われる。

III. 生成ポリマーの構造について

前報で述べたように aryl vinyl ether が転位を起すことが報告されているので、 SnCl_4 触媒での重合条件と生成ポリマーの構造の関係を検討するため生成ポリマーの赤外線吸収スペクトルを求めた。結果は第5図に示すとおりで、曲線 a は普通の条件でゆるやかに重合し、 NH_4OH 性メタノールで反応を停止して得たポリマーに関するものであり、曲線 b は通常の数倍の SnCl_4 で著しく系が発熱する過激な条件で重合したポリマーを同様の方法で反応を停止し、ともにできるだけ精製を行ったものを CCl_4 溶液とし、Perkin-Elmer 21 型で得たものである。ポリマーの詳細な構造と反応機構については別に述べる予定であるのでここでは主として曲線 a と b の差について議論する。

a: ゆるやかな条件で得たポリマー, b: 過激な条件で得たポリマー

第5図 生成ポリマーの赤外吸収スペクトル

(1) $-\text{CH}_3$ 基の存在

曲線 a および b の共通の問題として注意すべきことは、ともに $-\text{CH}_3$ 基による吸収 (2970 および 2890 cm^{-1} (C-H stretching): 1457 および 1382 cm^{-1} (C-H deformation)) が明瞭に示されているのに対し、 $\text{C}=\text{C}$ 結合による 1640 cm^{-1} 付近の吸収が認められず、 $850-1000\text{ cm}^{-1}$ の吸収もあまり明瞭でないことである^{5), 6)}。このことは重合機構に対して重要な示唆を与えるものである。

(2) 曲線 a および b の比較

曲線 a と b を比較すると、b になくて a にのみ存在する吸収は見当らない。したがって b にのみ存在する吸収を議論する。

3390 cm^{-1} 付近の幅の広い吸収は、明瞭に $-\text{OH}$ 基の存在を示しているが、これは単独の $-\text{OH}$ 基の吸収 (3600 cm^{-1}) よりずれており、分子間または分子内の水素結合の存在を示すものと考えられる⁵⁾。一方 830 , 1510 および 1610 cm^{-1} に現われる吸収は、今の場合ベンゼン核の 1, 2, 4-3 置換体の存在は考えがたいから、これは明らかにベンゼン核の para-2 置換体の吸収を示すものと考えられる^{5), 7)}。ゆえに $-\text{OH}$ 基がフェニル基の para-位置に転位したことを示しているものと思われる。

1710 cm^{-1} 付近の吸収は $\text{C}=\text{O}$ 基によるものと考えられる⁵⁾。したがってこのような過激な条件では OH 基

の転位，フェノールの発生とともにポリマー中にカルボニル基も少量生ずるらしい。もちろんこれらの吸収はモノマーには存在しない⁸⁾。

4. 考 察

以上の結果より重合の進行に伴い重合速度が増加する原因として次の2つが考えられる。第1は重合の開始に触媒とモノマーとよりなる活性中心が必要で、その生成に時間を要するか、または系中の不純物が消費されるまで活性中心が生じないとする考え方である⁹⁾。スチレンではモノマーの活性中心の反応性が小さいので重合禁止期が現われるが、VPEでは反応性が大きいので徐々に重合するのであろう。したがってスチレンの場合と同様くり返してモノマーを加えると触媒濃度は全体として減少するが、有効な活性中心はすでに存在しているので最初から早い速度で反応が進行し、それ以上加速することなしにモノマー濃度の減少とともに速度を減少しながら重合が進行するものと思われる。

第2は反応中副生するフェノールその他の物質で加速が起るとする考え方である。すでに述べたように SnCl_4 とポリマーの complex は重合を加速すると考えられず、むしろ反応を遅らせるものと思われる。一方第3図より見られるように少量のフェノールは重合を促進するが、多量のフェノールは重合を抑制する。したがって最初 SnCl_4 により重合が進行するにつれて少量のフェノールが副生し、それが共触媒となって重合が促進される。くり返して重合を行う場合はそれ以後生成するフェノールは抑制作用をして加速を起さめないとする説明である。しかし重合中の加速はフェノールの添加によって生ずる初速度の増加に比して著しく大きいこと、および触媒濃度とモノマー濃度に関係なくこの現象がみられることは、第2の説明では解釈しがたい。第4図より一応この2つの原因が考えられ、第1の考えが主原因でないと思われるが、その決定はこれだけの結果では困難である。

ベンゼン中で SnCl_4 によりゆるやかな条件で重合した場合、過激な条件で重合した場合の生成ポリマーと異なり、第5図に見られるように OH 基による吸収は認められない。この結果は井本氏⁴⁾の結果と矛盾しているが、一般にカチオン重合では溶媒が異なると反応機構の異なることも考えられ、特に四塩化炭素中の重合ではその可能性も多い。この結果と $-\text{CH}_3$ 基がポリマー中に存在することより、VPE- SnCl_4 ベンゼン系では活性化の段階は次式のようにモノマーへのプロトン付加であり、通常のカルボニウムイオンによる

ニル重合と考えられる。そして重合度が小さいのは移動反応が起りやすいためであろう。ただ生成ポリマー中に二重結合の存在が明瞭でないが、これより移動および停止の形を決定することは困難である。そして反応条件が激しい場合副反応を起し、パラ位置への OH 基の転位、カルボニル基の生成およびフェノールの副生を伴うのであろう。

前報で求めた動力学式の誘導は Pepper⁹⁾ および井本氏¹⁰⁾ が述べているように種々の素反応が考えられるが、停止反応機構が明瞭でないので一義的な決定ができない。この点については $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 触媒の場合とともにさらに生成ポリマーの構造を詳細に検討する必要があり後報に述べる。

付 記： 本報告は高分子学会第5年会(1956年5月)で発表した。最後に赤外吸収スペクトルの結果についてご教示をいただいた京都大学の竹中亨氏、および実験に協力いただいた三菱化成に感謝する。

文 献

- 1) 岡村, 東村, 藤井: 高化, **15**, 425(1958)
- 2) G.M. Burnett: "*Mechanism of Polymer Reaction*." Interscience, New York, 15(1954)
- 3) 岡村, 東村: *J. Polym. Sci.*, **21**, 289 (1956)
- 4) 井本, 竹中: 高化, **13**, 268(1956)
- 5) L. J. Bellamy: "*The Infrared Spectra of Complex Molecules*" John Wiley and Sons, New York(1954)
- 6) F. M. Rugg, J. J. Smith and L. H. Wartman: *J. Polym. Sci.*, **11**, 1(1953)
- 7) H. W. Thompson: *J. Chem. Soc.*, **1948**, 328
- 8) Y. Mikawa: *Bull. Chem. Soc., Japan*, **29**, 110(1956)
- 9) D. C. Pepper: *Quart. Rev.*, **8**, 88(1954)
- 10) 井本: 高化, **13**, 295(1956)

Cationic Polymerization of Vinyl Phenyl Ether

II. The Characteristics of Cationic Polymerization Catalyzed
by Stannic Chloride

By Seizo Okamura*, Toshinobu Higashimura* and Kiyoshi Fujii*

The rates of polymerization are found to increase as reaction proceeds. Although this phenomena of rate-acceleration are recognized to occur even at low temperature, the procedure of repeated polymerization, e.g. the method of polymerizing monomer in presence of the polymerized mixture, can diminish this accelerating phenomena. The polymer produced in the case of very fast reaction contains some amount of OH-groups but the polymer obtained at the normal condition is not the case. The polymerization in this report may be explained by the usual carbonium ion mechanism.

---

* Department of Textile-Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University (Kyoto)