Solid Phase Polymerization of N-Vinylcarbazole by Cationic Catalysts

II. Polymerization Catalyzed by Various Metal Halides

By Seizo Okamura*, Toshinobu Higashimura* and
Tadashi Matsuda**

It is studied whether N-vinylcarbazole can be polymerized in solid phase by Friedel-Crafts catalysts, such as SnCl_4 , AlBr_3 and FeCl_3 . Poly-N-vinylcarbazole can be obtained in the solid phase polymerization even by a solid catalyst, such as AlBr_3 and FeCl_3 , as well as by liquid catalyst (SnCl_4) or gaseous catalyst (BF_3). In the solid phase polymerization by these Friedel-Crafts catalysts, it is found that a monomer crystal partially melts at the temperature lower by $10\sim 15^\circ\text{C}$ than the melting point of pure monomer, and at this point the molecular weight of the polymer and the rate of polymerization abruptly increase. In the range of temperature where polymerization can proceed in the solid phase, the molecular weight of the resultant polymers is very low (η_{sp}/C : $0.035\sim 0.045$) and the kinds of catalyst and polymerization temperature do not affect the molecular weight of the polymer. It is considered from these results that the arrangement of monomer molecules controls the molecular weight of the polymer in the solid phase polymerization.

第3報 ハロゲン触媒による重合

(1965年9月25日受理)

岡村 誠三***・東村 敏延***・松田 正****

要 旨 カチオン重合活性の低いハロゲン(ヨウ素, 臭素, 塩素)の蒸気によってビニルカルバゾールは固相重合することがわかった。元素分析, および赤外吸収スペクトルより生成ポリマーはポリビニルカルバゾールであることを確認した。生成ポリマーの重合度は溶液重合では, ヨウ素>臭素>塩素の順に減少する。他方, 固相重合では他のハロゲン化金属触媒と同様にハロゲンの種類に無関係にほぼ一定値を示し, かつ低重合度である。重合速度は溶液重合では, ヨウ素>臭素>塩素の順であるが, 固相重合では, ヨウ素>塩素>臭素の順となる。このように固相重合で重合速度の順位が逆転するのは, 化学的な因子だけでなく触媒の大きさなどの物理的な因子により影響されるものと思われる。

1. 緒 言

前報^{1),2)}まで各種フリーデル-クラフツ型触媒でビニルカルバゾール(VCar.)を固相で重合させた結果, VCar.は固相のまま重合が可能であること, および固相で重合する場合には溶液重合と異なり, 触媒の種類はポリマーの重合度にあまり影響しないことなどが見出された。そして, このことよりモノマー結晶の分子の配列が重合度を支配する主要な因子であることが推定された。これらハロゲン化金属はカチオン重合触媒としての活性が大きすぎるため, VCar.の各種触媒による固相重合と溶液重合の速度を比較することが困難である。また, 触媒の

大きさの影響を調べるためにも金属の種類が異なるとモノマーの配位能力の差などによって複雑となる。

それゆえ, ここではハロゲンを触媒として用いた。すなわち, ハロゲン触媒においては触媒活性も小さいので触媒の種類と重合速度との比較が, 固相重合でも溶液重合でも可能なこと, 特に固相重合においてはこれらハロゲン触媒の大きさが明確なので, 触媒の大きさが重合速度に及ぼす影響が検討できるためである。ハロゲン触媒においては, 触媒活性の大きいものほど触媒の大きさが大きいので溶液重合と比較しながら, 固相重合における触媒の大きさの影響が明らかになると考え, 以下の実験を行なった。

* Department of Polymer Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University (Yoshida, Sakyo-ku Kyoto)

** Sekisui Chemical Co., Central Laboratory (Hirose, Shimamoto-cho, Mishima-gun, Osaka)

*** 京都大学工学部高分子化学教室(京都市左京区吉田泉殿町)

**** 積水化学工業株式会社中央研究所(大阪府三島郡島本町広瀬 25)

2. 実験

2.1 試薬

VCar, *n*-ヘキサン, 塩化エチレンの精製は第1報¹⁾と同様に行なった。

ヨウ素 (Merck 社製) および臭素は市販特級品をそのまま使用した。塩素は市販品をカルシウムハイポクロライドと塩化カルシウムにより精製して使用した。

2.2 重合方法

ヨウ素は昇華性の固体であり前報²⁾の AlBr_3 や FeCl_3 などの固体触媒と同様に重合中, モノマー結晶とヨウ素の入ったアンプルを共存させ, その蒸気で重合させた。

したがって重合温度, 重合時間により触媒量は一定でない。

臭素の場合は液体状の臭素を一定量測り取り, 重合フラスコに入れる。この臭素が完全に気化した後, モノマー結晶を投入して重合を開始させた。

塩素は第1報¹⁾の BF_3 ガス触媒の場合と同様に, モノマー結晶の入ったままの重合フラスコを所定の圧力にまで減圧にして, 精製された塩素触媒ガスを噴出させ所定の圧力に戻すと同時に重合を開始した。

溶液重合は一定量のハロゲンを溶媒に溶かし, 所定濃度の触媒溶液を調整する。重合は所定の温度に保たれたフラスコ中のモノマー溶液に, ゴム膜を通して注射器で触媒溶液を注入して開始した。

重合体の精製, および重合度の測定は第1報¹⁾と同様にして行なった。ポリマー中のハロゲンの量は, 柳本製作所のハロゲン定量装置によって元素分析で求めた。IR は KBr 錠剤法にて測定した。

3. 結果

3.1 固相重合

3.1.1 重合速度

Fig. 1~Fig. 3 には各種のハロゲンを触媒とする固相重合の時間-重合率曲線を示した。Fig. 1 に示すように, ヨウ素触媒では重合温度 30°C でも固相でかなり重合し, 40°C まで重合温度の上昇とともに徐々に重合速度は増大する。50°C 以上になるとハロゲン化金属触媒と同様に²⁾, 外観上モノマー結晶の一部が融解し, それと同時に重合速度は急激に大きくなる。これに対して, Fig. 2 に示すように臭素触媒の場合は, 重合温度 33°C ではほとんど重合せず, 40°C で初めてかなりの速度で重合する。ここで行なった触媒濃度では 50°C では重合開始後数分でモノマーの一部が溶融し, ついで激しい発熱を伴って, 全体が黒かった色の樹脂状物に変化してしまう。この現象は低温でも臭素の濃度の高いときには認められ, ハロゲン化金属やヨウ素の場合と異なっている。また, この黒色の樹脂状物は一部は有機溶媒に可溶であ

Polymerization temperature (°C)
○: 30, ×: 35, △: 40, □: 50, ●: 55
[C]: saturated vapor of I_2 at polymerization temperature during polymerization period
[M]: 2 g/22 ml vessel

Fig. 1. Effect of temperature on solid phase polymerization of VCar. by I_2 vapor.

Polymerization temperature (°C)
△: 33, ○: 40, □: 45
[C]: 15 m mol/l vessel, [M]: 2 g/22 ml vessel

Fig. 2. Effect of temperature on solid phase polymerization of VCar. by Br_2 vapor.

るが, 大部分は不溶であり橋かけ反応が起こって不溶化したものと思われる。これらの臭素触媒に認められた諸現象は次の塩素触媒においても見られた。塩素触媒では Fig. 3 に示すように臭素触媒の場合と同様に 25°C ではほとんど重合しないが, 重合温度が 40, 45°C と高くなるに従って, その重合速度も非常に速くなっていく。塩素の場合は 50°C 以下の場合においても触媒濃度を高くすると, さきの臭素の際に観察されたと同様に, 重合開始後数秒で発熱を伴って黒色の樹脂状物になる。このように塩素による重合の挙動は臭素のそれに類似している。しかし, Poly-VCar. に多量の塩素を吹き込んでも, ポリマーは何の変化も与えない。上記の各系で得られた黒色の樹脂状物の赤外吸収スペクトルをとって見たところ, ほぼ Poly-VCar のスペクトルと一致するが, 黒色

Polymerization temperature (°C)

△: 25, ○: 40, □: 45

[C]: 11 m mol/l vessel, [M]: 2 g/90 ml vessel

Fig. 3. Effect of temperature on solid phase polymerization of VCar. by Cl_2 gas.

樹脂状物質には、第三級アミンの吸収が新しく見出された。これは橋かけ反応などの副反応が起こっているものと思われる。

3.1.2 重合度

次にこれらハロゲン触媒により固相重合で得られたポリマーの η_{sp}/C と重合温度の関係を Fig. 4 に示す。

ヨウ素および臭素による固相重合においては重合温度の上昇に伴い、重合度がいくぶん大きくなっていく傾向にある。ヨウ素触媒の場合、Fig. 1 の時間-重合率曲線において重合速度が不連続に大きくなった重合温度 50°C 以上の系で得られたポリマーの重合度は、前報²⁾ のフリーデル-クラフツ型触媒による固相重合の場合と同様に大きくなっている。

ハロゲン触媒の種類という観点から重合度を比較してみると、固相重合している温度範囲では触媒間では重合度はあまり差はなく、 η_{sp}/C でだいたい $0.035 \sim 0.045$

[C] ●: I_2 , saturated vapor, △: Br_2 15 m mol/l vessel, ○: Cl_2 11 m mol/l vessel

Fig. 4. Dependence of η_{sp}/C of Poly-VCar. on polymerization temperature in solid phase polymerization by halogen.

の範囲にある。 BF_3 触媒を除いて、いまだに行なってきた各種のハロゲン化金属触媒による固相重合ではいずれも生成ポリマーの η_{sp}/C は上記の範囲内の値である。

3.2 溶液重合との比較

次にこれら固相重合の特殊な挙動を解明するため、ハロゲン触媒による溶液重合を行なってみた。二三の重合率-時間曲線の例を Fig. 5~Fig. 7 に示す。

n -ヘキサン中ではここで行なった重合条件ではヨウ素触媒ではほとんど瞬間的に全モノマーが重合する。ところが、臭素ではヨウ素の場合と同じ触媒濃度では重合速度は非常に遅い。触媒量を大きくすると Fig. 6 に示すようにながりの速度で重合する。塩素触媒では多量の触媒を用い、長時間重合しても n -ヘキサン中では痕跡程度の重合体しか得られなかった。極性溶媒である塩化エチレンを使用すると $[\text{M}]: 0.17 \text{ mol/l}$, $[\text{C}]: 4 \text{ m mol/l}$ ではヨウ素と臭素ではほとんど瞬間的に完全に重合し、

Polymerization temperature (°C)

△: 30, ○: 40, □: 50, ×: 60

[C]: 4 m mol/l, [M]: 0.17 mol/l

Fig. 5. Effect of temperature on solution polymerization of VCar. by I_2 in n -hexane.

[C] (m mol/l):

□: 4, ○: 10, △: 20

[M]: 0.17 mol/l, polymerization temperature 40°C

Fig. 6. Solution polymerization of VCar. by Br_2 in n -hexane at various catalyst concentrations.

Polymerization temperature (°C)
 $\triangle$: 30, $\circ$: 40, $\square$: 45, $\times$: 55
 [C]: 11 mmol/l, [M]: 0.17 mol/l

Fig. 7. Effect of temperature on solution polymerization of VCar. by Cl_2 in ethylene dichloride.

n -ヘキサン中では非常に重合しにくかった塩素触媒でも [C]: 11 mmol/l では Fig. 7 に示すごとく, 1~2 分以内に重合率 50~60% まで重合する。

これらの各触媒で得られたポリマーの重合度と重合温度の関係を Fig. 8, Fig. 9 に示した。

溶液重合においては重合度は, 極性溶媒の方が無極性溶媒より重合度は大きく, 触媒ではヨウ素が最も大きく, 次に臭素, 塩素の順に小さくなった。

3.3 重合体の確認

これらのハロゲン触媒による重合で, 重合反応以外に VCar. のビニル基へのハロゲン付加反応, あるいはカルバゾール環での置換反応が起こっていないかを確認するため, 得られた重合物の元素分析を行なった。Table 1 に示すように溶液および固相重合物のいずれもハロゲン含有量は少なく, 重合体 1 個あたりハロゲン原子は 1 個以下しか付加していないことが認められた。

また, この重合物の赤外吸収スペクトルは BF_3OEt_2 触媒による溶液重合で得られたポリマーの赤外スペクトルと全く同一であった。これらの結果よりハロゲンを触

[C] (mmol/l)
 $\circ$: I_2 4, $\triangle$: Br_2 4, $\times$: Cl_2 11
 [M]: 0.17 mol/l

Fig. 8. Dependence of η_{sp}/C of Poly-VCar. in ethylene dichloride solution polymerization by halogen on polymerization temperature.

[C]: 4 mmol/l, [M]: 0.17 mol/l
 $\circ$: I_2 , $\triangle$: Br_2

Fig. 9. Dependence of η_{sp}/C of Poly-VCar. in n -hexane solution polymerization by I_2 and Br_2 on polymerization temperature.

媒として得られた重合物は Poly-VCar. であることを確認した。

X 線回折図より, これらの固相重合ではモノマーの結晶を乱すことなく重合していることを確認した。

Table 1. Halogen content of resultant polymers determined by elemental analysis.

Expt. No.	Catalyst	Polymerization state	Polymerization temp. (°C)	Polymerization time (min)	Conversion (%)	η_{sp}/C	Halogen content (%)
Br-25	Br_2	solid	33	1260	1.25	—	1.65
Br-31	Br_2	solid	45	60	10.6	0.044	0.93
Br-35	Br_2	solid	45	600	35.4	0.046	0.99
Cl-193	Cl_2	solid	40	480	28.2	0.045	0.25
Cl-242	Cl_2	solution	40	2	49.0	0.062	0.65
Cl-243	Cl_2	solution	40	5	51.9	—	0.85

When η_{sp}/C is 0.045, the polymerization degree of resultant polymer is about 10.

4. 考 察

前報^{1),2)}までにフリーデル-クラフツ型触媒を中心に VCar. が固相で重合が可能なることを報告してきた。本報では、それらのカチオン触媒よりカチオン重合に対する触媒活性が低いと考えられているハロゲンで、固相重合を行なってみた。その結果、ヨウ素はもちろんのこと臭素や塩素のような重合触媒としての触媒活性の低いハロゲンにおいても VCar. は固相重合が可能であることがわかった。X 線によりモノマー結晶は乱れず、重合は固相で進んでいることを確認した。ハロゲン触媒による VCar. の重合結果を Table 2 にまとめた。

Table 2. Summary of solid phase polymerization and solution polymerization of VCar. by halogen catalyst.

	Solid phase polymerization	Solution polymerization
R_p	$I_2 > Cl_2 > Br_2$	$I_2 > Br_2 > Cl_2$
DP	$I_2 \cong Br_2 \cong Cl_2$	$I_2 > Br_2 > Cl_2$
Size of the molecule	$I_2 = 2.66\text{\AA} > Br_2 = 2.28\text{\AA} > Cl_2 = 1.98\text{\AA}$	

今日まで、ハロゲンをカチオン触媒として用いた例はヨウ素に関しては多数の報告が見られるが、臭素に関してはカチオン重合性の大きい *n*-ブチルビニルエーテルに関する Eley³⁾ などの報告が見られるのみである。その報告では、臭素の触媒活性はヨウ素の 1/1800 以下であると報告されている。塩素に関しては最近 VCar. をモノマーとして Scott⁴⁾ や Breitenbach⁵⁾ らによってラジカル-カチオンの機構が提出されている。開始の段階では Wulster ion を形成し、ラジカル-カチオン機構の可能性は考えられるが、生長反応はカチオンで進んでいると考えられる。それゆえ、ここでの反応はすべてカチオン重合と考えてよい。

まず、重合度に関して検討してみると溶液重合ではヨウ素、臭素、塩素の各触媒系に対して重合度ははっきりとその差が認められるが、固相重合においては、ほとんど差がない。これは今まで得られた固相重合の結果と一致する^{1),2)}。これらの現象に対しては前報²⁾のフリーデル-クラフツ型触媒による固相重合の場合と同様に、それぞれの触媒がもっている化学的な性質よりも、モノマー結晶自体の物理的な因子が大きく影響しているためである。

ハロゲン触媒の活性に関しては Eley³⁾ らの報告と同様に、われわれの得た結果においても溶液重合では重合

速度はヨウ素>臭素>塩素の順になっている。一方、固相重合では重合速度はヨウ素>塩素>臭素となり、臭素と塩素とでは溶液重合に比べて順序が逆転している。これについては種々の原因が考えられるが、ハロゲン触媒の大きさが主要な要素になっているものと思われる。類似の現象は、トリオキサンの触媒固相重合でも認められている。ヨウ素はハロゲン触媒の中では、その大きさが最も大きい触媒活性は著しく大きいので、大きさによる順位の逆転はないであろう。すなわち、溶液重合ではハロゲン触媒の活性の順位は触媒の大きさの順位とも同じである。固相重合においては、触媒の分子が固体のモノマー結晶中を拡散していく場合においても、対アニオンの形で拡散が行なわれる場合においても、大きい Br_2 分子、または Br^- よりも小さい Cl_2 分子、または Cl^- の方が有利であることは想像できる。したがって上述のようにハロゲン触媒では、重合反応における化学的な差を物理的な因子が小さくしたり、あるいは逆転させたりしているのであろう。

以上のごとく臭素や塩素のようなハロゲン触媒によっても VCar. は固相重合が可能であることがわかった。前報²⁾において VCar. の固相重合では使用した触媒の性質に無関係にモノマー分子の結晶中の配列が、ポリマーの重合度を規定すると報告した。また、ここで述べたようにハロゲン触媒による固相重合においては、触媒の化学的な活性のみでなく、その大きさも重合反応速度に影響していることがわかった。このように触媒固相重合においてはモノマー、および触媒の物理的な因子が、重合反応に大きく影響を与えるという興味深い特徴が認められた。

付 記：本研究は日化第 18 年会 (1965 年) において発表した。

文 献

- 1) 岡村 誠三, 東村 敏延, 松田 正: 高化, **22**, 180 (1965)
- 2) 岡村 誠三, 東村 敏延, 松田 正: 高化, **23**, 269 (1966)
- 3) D. D. Eley, J. Saunder: *J. Chem. Soc.*, **1954**, 1668
- 4) H. Scott, A. Miller, M. Labes: *Tetrahedron Letters*, No. 17, 1073 (1963)
- 5) J. W. Breitenbach, O. F. Olaj: *Polymer Letters*, **2**, 685 (1964)
- 6) S. Okamura, E. Kobayashi, K. Takeda, M. Tomikawa, T. Higashimura: *J. Polymer Sci.*, **C1**, 827 (1963)

Solid Phase Polymerization of N-Vinylcarbazole by Cationic Catalysts

III. Polymerization Catalyzed by Halogen

By Seizo Okamura*, Toshinobu Higashimura* and
Tadashi Matsuda**

It is found that N-vinylcarbazole can be polymerized in the solid phase by vapor of halogen (I_2 , Br_2 and Cl_2) which has a low activity for the cationic polymerization of vinyl monomers. The product is identified to be poly-N-vinylcarbazole from IR spectrum and elemental analysis. Molecular weight of the polymer obtained in the solution polymerization decreases in the following order; $I_2 > Br_2 > Cl_2$. On the other hand, in the solid phase polymerization, molecular weight of the polymer is low and independent of a kind of halogen. This behavior is the same as that of a metal halide catalyst. The rate of polymerization in the solution polymerization decreases in the order of $I_2 > Br_2 > Cl_2$. However, in the solid phase polymerization, the activity of a catalyst is different from the solution polymerization as follows; $I_2 > Cl_2 > Br_2$. This fact shows that in the solid phase polymerization the activity of a catalyst depends not only on the chemical character but also on the molecular size.

* Department of Polymer Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University (Yoshida, Sakyo-ku, Kyoto)

** Sekisui Chemical Co., Central Laboratory (Hirose, Shimamoto-cho, Mishima-gun, Osaka)