アルコキシシラン添加チーグラ—ナッタ触媒で得られた ポリプロピレンの非対称マルコフ過程による解析

中條 利一郎^{*1}・坂口 英史^{*1}・Mika HÄRKÖNEN^{*2}・Jukka V. SEPPÄLÄ^{*2}

(受付 1994 年 5 月 6 日・審査終了 1994 年 7 月 11 日)

要 旨 重合が非対称マルコフ過程に従う場合の条件つき確率を NMR 三連子強度から求める式を導き、これをアルコキシシラン添加チーグラ—ナッタ触媒で得られたポリプロピレンに適用した。未分別試料、熱へプタン不溶分ともに、対称中心から (fluctuate している) 非対称中心への転換に際し、一方 (L とする) の中心の転換に比べて、 D 中心への転換は生じていないか、生じていても生じ方が少ないこと、外部ドナーの濃度に伴うイソタクチシターの単調増加は p_{LL} が大きくなるためであること、芳香族系のドナーの方がイソタクチシターの向上に有効であること、および外部ドナーの添加によるイソタクチシターの向上は L 中心、 D 中心の両方がプラスに作用しているのではなく、前者による向上が後者による低下を凌駕していることによることを明らかにした。

1 はじめに

プロペンの重合機構としては多くの重合系に対して二中心モデル¹⁾が第一近似として受け入れられている²⁾。すなわち、触媒には 2 種類の活性中心があり、一方は D と L の選択を Bernoulli 的に行う非対称 Bernoulli 中心、他方は m と r の選択を Bernoulli 的に行う対称 Bernoulli 中心で、得られたポリマーはこれら 2 種類の活性中心から得られたものの混合物とするモデルである。このモデルの定量化は¹³C 溶液 NMR のメチル基のピークの強度を用いて行われる。このため、強度の精度、独立変数の数の制限の範囲内で最適のモデルといえよう。しかし、重合機構の解析という観点からは不十分なものも事実で、いくつかの修飾が行われている。その一つが三中心モデルで、その中でも 2 種類の非対称 Bernoulli 中心と 1 種類の対称 Bernoulli 中心からなるとするものが多用されている^{3)~8)}。チーグラ—ナッタ触媒で得られるポリマーの立体規則性向上のため、適当な Lewis 塩基をドナーとして用いた時、対称中心の一部が非対称中心に変わる。これはもともとあった非対称中心ほど rigid でなく、 D 中心と L 中心の間でゆらぐ。このため、この中心により得られた部分が対称中心により得られたものとして分別される可能性がある⁹⁾。このゆらぎは触媒の一方の中心から他方への switch と呼ばれる⁷⁾。このようにして得られたポリマーのタクチシターには chronotacticity という魅力的な名前がつけられている¹⁰⁾。また、このような活

性中心は fluctuating site^{8), 11)} と呼ばれる。

この論文で取り扱う $MgCl_2/TiCl_4$ /ジイソブチルフラート-AlEt₃/外部ドナー系¹²⁾も fluctuating site になる系である¹¹⁾。この論文では、このような系を別の観点から解析し、重合機構についてのより正確な情報を得ることを目的とする。

Fluctuating site により、 D ポリマーと L ポリマーとのブロックポリマーが得られるのであれば、そこにはマルコフの特徴がみられるはずである。重合温度、 T で得られるポリマーの非対称マルコフ過程を検証する式として

$$\Delta\epsilon_A = -kT \ln \{1 - 4/[(mr) + 2(rr)] + 1/(rr)\} \quad (1)$$

が著者の一人 (RC) により与えられている¹³⁾。この式そのものは正しいが、現実の非対称過程により得られたポリマーへの適用に際しては、分母に現れる三連子分率、 (mr) も (rr) も共に 1 に比べて小さいため、実測値のわずかな絶対誤差が結果に重大な影響を及ぼす。したがって、非対称マルコフ過程に従うことを作業仮説に選ぶのであれば、 x の後に y が現れる条件つき確率、 $p_{xy}(x, y = D, L)$ を用いればよい。次章では条件つき確率を NMR データから求める式を導く。その際、レベルとしては (1) 式と同じにする。すなわち、NMR データは三連子分率を用い、かつ全部の部分が非対称過程により得られたものとする。マルコフ過程であれば、三連子以上の情報は不要だからである。また、後者の仮定は二中心モデルより後退している。これはパラメーターの数が増えることによる曖昧さを排除するためである。したがって、この論文での取り扱いは Markov vs. Bernoulli では二中心モデルより優れており、対称過程により得られた部分の考慮の有無に関しては二中心モデルの方が優れている。第 3 章では、標題の $MgCl_2/TiCl_4$ /ジイソブチルフラ

^{*1} 西東京科学大学理工学部 (〒409-01 山梨県北都留郡上野原町ハツ沢 2525)

^{*2} Department of Chemical Engineering, Helsinki University of Technology (Kemistintie 1, Espoo, Finland FIN-02150)

ト-AIEt₃/外部ドナー系の NMR のデータに第 2 章で求めた式を適用し、解析を行う。用いるデータは著者のうち、二人 (MH, JVS) が求めたものである。結論を一部先走りすると、この論文で展開する手法が最も有効と思われるのは熱ヘプタン可溶分であると思われるが、これに対しては成功しなかった。その理由は本文で述べるとして、未分別試料、熱ヘプタン不溶分に適用した結果からは有用な結論が得られたので、報告することにする。第 4 章では電子密度と第 3 章で求めた確率パラメーターとの相関を求める。前報¹⁴⁾で MOPAC を用いて MNDO 法により求めた O 電子の電子密度と二中心モデルの確率パラメーター α との間に相関を見いだしている。もし、二中心モデルが十分なモデルであれば、外部ドナーの添加により増加するのは ω だから、電子密度は α ではなく ω との間に相関がみられるはずである。そこで、非対称マルコフモデルの採用により、電子密度と確率パラメーターとの間に相関がみられるかどうかをみるのが第 4 章の目的である。

2 理 論

前章での議論に基づき、ここでは p_{DL} その他の条件つき確率を三連子分率 (mr) などの関数として表す式を求める。三連子分率は

$$\begin{aligned}(mm) &= p_D p_{DD}^2 + p_L p_{LL}^2 \\ &= (p_{LD} p_{DD}^2 + p_{DL} p_{LL}^2) / (p_{DL} + p_{LD}) \\ (mr) &= p_D (p_{DD} p_{DL} + p_{DL} p_{LL}) + p_L (p_{LL} p_{LD} + p_{LD} p_{DD}) \\ &= 2 p_{DL} p_{LD} (p_{DD} + p_{LL}) / (p_{DL} + p_{LD}) \\ (rr) &= p_D p_{DL} p_{LD} + p_L p_{LD} p_{DL} = p_{DL} p_{LD}\end{aligned}\quad (2)$$

で与えられる。ただし、 p_D , p_L は一つ手前のモノマー単位のコンフィグレーションに無関係に D または L を選ぶ確率である。これらの式から p_{DL} と (mr), (rr) との関係として

$$p_{DL}^2 - \{2(rr)/[(mr) + 2(rr)]\} p_{DL} + (rr) = 0 \quad (3)$$

を得る。この式は p_{DL} に関する二次方程式であり、二つの根のうち、どちらが p_{DL} なのか決められない。一方、(2) 式の第二式と第三式との比較から

$$p_{DL} + p_{LD} = 2(rr)/[(mr) + 2(rr)] \quad (4)$$

となり、 p_{LD} を求める式も (3) 式と同じであることがわかる。そこで、以下 (3) 式の根のうち、大きい方を p_{DL} 、小さい方を p_{LD} とすることにする。すなわち、

$$\begin{aligned}p_{DL} &= (rr)/[(mr) + 2(rr)] \\ &\quad + \{ \{ (rr)/[(mr) + 2(rr)] \}^2 - (rr) \}^{1/2} \\ p_{LD} &= (rr)/[(mr) + 2(rr)] \\ &\quad - \{ \{ (rr)/[(mr) + 2(rr)] \}^2 - (rr) \}^{1/2}\end{aligned}\quad (5)$$

となる。もちろん、

$$\begin{aligned}p_{DD} &= 1 - p_{DL} \\ p_{LL} &= 1 - p_{LD}\end{aligned}\quad (6)$$

である。

Table 1. Compounds used as external donors with codes and suppliers¹²⁾

Alkoxysilane	Code	Supplier
Diethoxydimethylsilane	1a	Petrarch
Diethoxymethylphenylsilane	1b	Petrarch
Diisopropenyloxydimethylsilane	7	Petrarch
Dimethoxydiphenylsilane	2	Petrarch
Dodecyldiethoxymethylsilane	1c	Petrarch
Dodecyltriethoxysilane	4a	Petrarch
Ethoxytrimethylsilane	5	Alfa
Isobutyltrimethoxysilane	3a	Hüls
Triethoxymethylsilane	4c	Alfa
Triethoxyphenylsilane	4b	Alfa
Trimethoxymethylsilane	3b	Fluka
Trimethoxyphenylsilane	3c	Petrarch
Trimethoxypropylsilane	3d	Fluka
Tripropoxymethylsilane	6	Petrarch

Fig. 1. Conditional probabilities in the asymmetric Markovian process vs. species of external donors for unfractionated samples.

—●—, p_{DL} ; —■—, p_{LD} ; ----▲----, p_{DD} ;○....., p_{LL} ; I, phenyl.

3 非対称マルコフ過程としての解析

外部ドナーとして用いたアルコキシシランの名称をコード、供給先とともに Table 1 に示す。Fig. 1 はこれらのアルコキシシランを用いて得られたポリプロピレンの未分別試料の条件つき確率を (5), (6) 式により求めたものをコードに対してプロットしたものである。外部ド

ナー No. 7 (diisopropenyloxydimethylsilane) を用いた場合を除いて, p_{LL} (正確には p_{DD} と p_{LL} のうち大きい方) と p_{DL} (p_{DL} と p_{LD} のうち大きい方) が外部ドナーの添加により大きくなっていることがわかる。これは外部ドナーの役割について文献 11 で得た結論のうち,

- 2 対称中心から (fluctuate している) 非対称中心への転換

を

- 2 対称中心から (fluctuate している) 非対称中心への転換に際し, L 中心の転換に比べて, D 中心への転換は生じていないか, 生じていても生じ方が少ない

とより詳しい表現に変えることができる。

図の横軸で示したのは外部ドナーを添加していないものの結果である。この場合だけ (厳密には No.7 もそうだが, こちらは除いて考えることにする) $p_{LL} = p_{DD}$, $p_{DL} = p_{LD}$ になっている。実際には, これらは複素根になっているが, 実数部の絶対値に比べて虚数部のそれが小さいため, 後者を無視し, (5) 式の等根として求めている。このことから, D 中心と L 中心とが同数個存在するとの暗黙の仮定が外部ドナーを添加しない場合にのみ正しいことがわかる。一部の論文で, 対称 Bernoulli 過程を単に Bernoulli 過程, 非対称 Bernoulli 過程を enantiomorphic 過程と呼んでいるものがある。筆者らがその用語法を用いないのは確率論の用語と立体化学の用語を対置するのがよくないとの考えによるが, 上の外部ドナーの添加により enantiomorphic site の数が等しくないという事実も enantiomorphic 過程という言い方がよくないことを示している。

また, 図中 3a が三つある。これらは, いずれも外部ドナー 3a を添加した系で, 外部ドナー/AIEt₃ が左から順に 0.05, 0.1, 0.2 のものである。これらの挙動から, 文献 11 の結論のうち,

- 4 Fluctuate している中心により得られたポリマーのイソタクチシシーは外部ドナーの濃度とともに増加する

を

- 4 Fluctuate している中心により得られたポリマーのイソタクチシシーの外部ドナーの濃度に伴う単調増加は p_{LL} が大きくなるためである

と詳細化できる。

図中 phenyl と記してあるのはいずれもフェニル基をもつアルコキシシランを用いた場合である。これらの p_{LL} の方が脂肪族系のもののそれよりも一般的に大きい。したがって, 新たに

- 5 芳香族系の Lewis 塩基の方が脂肪族系のものよりイソタクチシシーの改善に有効である

をつけ加えることができる。外部ドナー No. 3 の最後の

Fig. 2. Conditional probabilities in the asymmetric Markovian process vs. species of external donors for heptane-insoluble fractions.

—●—, p_{DL} ; —■—, p_{LD} ; —▲—, p_{DD} ; —○—, p_{LL} .

Fig. 3. Conditional probabilities, p_{LL} 's, vs. electron densities for unfractionated samples.

ものは芳香族系のものより値が大きい。これは, 既述のとおり, 結論 4 を導くため, 外部ドナー/AIEt₃ を大きくしたためである。No. 3 を除いてはすべて外部ドナー/AIEt₃ を統一してある。

熱ヘプタン不溶分についての同様なプロットを Fig. 2 に示す。未分別試料の結果と同様の傾向がみられる。二中心モデルによる解析¹¹⁾では分率パラメーター ω はヘプタン不溶分で増加したのに対し, 確率パラメーターは α も σ もほとんど変わらなかった。ここでの結果はこれに対応している。

第 1 章で述べたところによれば, この論文での取扱いの効用は熱ヘプタン可溶分にも最も顕著に現れるはずである。しかし, 現実には (5), (6) 式により求めた条件つき確率の値はすべて複素数になる。これは非対称マルコフ

過程により得られたポリマーよりは対称 Bernoulli 過程によるものの方が圧倒的に多いためであろう。

4 確率パラメーターと電子密度との相関

MOPAC を用いて MNDO 法で求めたアルコキシシランの O 原子の電子密度¹⁹ を未分別試料の p_{LL} に対してプロットしたのが Fig. 3 である。相関は必ずしもよくない（したがって相関係数は求めない）が、正の相関がみられる。 p_{DL} にもほぼ同程度の正の相関がみられる。したがって、あらたに結論 6 として、

6 アルコキシシランの添加によるイソタクシチーの向上は、 L 中心、 D 中心の両方がプラスに作用しているのではなく、前者による改善が後者による低下を凌駕していることによるをつけ加えることができる。

5 結 論

プロペンのチーグラー-ナッタ触媒による重合におけるアルコキシシランの添加の影響を非対称マルコフ過程による解析の結果、前報の結論 2, 4 を詳細化することができた。また、アルコキシシランの O 原子の電子密度との比較からあらたに結論 5 をつけ加えることができた。全部を列挙すると

- 1 対称中心の選択的被毒
- 2 対称中心から (fluctuate している) 非対称中心への転換に際し、 L 中心の転換に比べて、 D 中心への転換は生じていないか、生じていても生じ方が少ない
- 3 全体としてのイソタクシチーの増加は fluctuate している中心から得られたポリマーの増加による
- 4 Fluctuate している中心により得られたポリマーのイソタクシチーの外部ドナーの濃度に伴う単調増加は p_{LL} が大きくなるためである

- 5 芳香族系の Lewis 塩基の方が脂肪族系のものよりイソタクシチーの改善に有効である
- 6 アルコキシシランの添加によるイソタクシチーの改善は、 L 中心、 D 中心の両方がプラスに作用しているのではなく、前者による向上が後者による低下を凌駕していることによるとなる。

文 献

- 1) 中條利一郎, 化学, **38**, 420 (1981).
- 2) S. N. Zhu, X. Z. Yang, and R. Chũjō, *Polym. J.*, **15**, 859 (1983).
- 3) H. N. Cheng, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 1639 (1988).
- 4) H. N. Cheng, G. N. Babu, R. A. Newmark, and J. C. W. Cheng, *Macromolecules*, **25**, 6980 (1992).
- 5) H. N. Cheng, *Makromol. Chem., Theory Simul.*, **1**, 415 (1992).
- 6) M. W. van der Burg, J. C. Chadwick, O. Sudmeijer, and H. J. A. F. Tulleken, *Makromol. Chem., Theory Simul.*, **2**, 399 (1993).
- 7) R. Paukkeri, E. Iiskola, A. Lehtinen, and H. Salminen, Private Communication.
- 8) M. Härkönen, J. V. Seppälä, and H. Salminen, Private Communication.
- 9) K. Soga, T. Shiono, and Y. Doi, *Makromol. Chem.*, **189**, 1531 (1988).
- 10) Theyssié, S. van der Ven, "Polypropylene and Other Olefins, Polymerization and Characterization", Elsevier, Amsterdam (1990), p. 163.
- 11) R. Chũjō, Y. Kogure, and T. Väänänen, *Polymer*, **35**, 339 (1994).
- 12) M. Härkönen, J. V. Seppälä, and T. Väänänen, *Makromol. Chem.*, **192**, 721 (1991).
- 13) R. Chũjō, *Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn.*, **11**, 451 (1968).
- 14) M. Härkönen, J. V. Seppälä, R. Chũjō, and Y. Kogure, to be Submitted.
- 15) M. Härkönen, L. Kuutti, and J. V. Seppälä, *Makromol. Chem.*, **193**, 1413 (1992).

Asymmetric Markovian Process in the Polypropylene Obtained by Ziegler-Natta Catalyst with External Alkoxysilane Donors

Riichirō CHŪJŌ^{*1}, Eiji SAKAGUCHI^{*1}, Mika HÄRKÖNEN^{*1}, and Jukka V. SEPPÄLÄ^{*2}

^{*1}Department of Materials Engineering, The Nishi-Tokyo University (2525 Yatsuzawa, Uenohara-machi, Yamanashi, 409-01 Japan)

^{*2}Department of Chemical Engineering, Helsinki University of Technology (Kemistintie 1, Espoo, Finland FIN-02150)

The formulae for conditional probabilities are derived with the terms of NMR triad tacticities for the polymers whose polymerization process is described by the asymmetric Markovian process. The obtained formulae are applied to the polypropylenes polymerized by Ziegler-Natta catalysts with external alkoxysilane donors. For both of unfractionated samples and heptane-insoluble fractions, the followings were clarified: 1) on the transformation from symmetric to (fluctuating) asymmetric centers the transformation of one (hereafter, L) site is much enhanced than that of D site, 2) the monotonous increase of isotacticity as a result of the increase of the concentration of the donors is due to the increase of p_{LL} , 3) aromatic donors are effective than aliphatic ones for the improvement of isotacticity, and 4)

アルコキシシラン添加チーグラ—ナッタ触媒で得られたポリプロピレンの非対称マルコフ過程による解析

the improvement of isotacticity after an addition of the alkoxysilanes is not due to the contribution from both of *L* and *D* sites, but the positive contribution from the former is larger than the negative one from the latter.

KEY WORDS Polypropylene / Asymmetric Markovian / External Alkoxysilane Donor / Triad Tacticity / Fluctuating Site /

(Received May 6, 1994; Accepted July 11, 1994)

[*Kobunshi Ronbunshu*, **51**(10), 647—651 (1994)]