を図 10 に示した。

今、ある立体規則度の重合体をつくるには、この図のその立体規則度の 1% を横にたどって交わる直線の触媒を、横軸の温度で使用すればよい。たとえば、1% が 70% の重合体を得るには、この図から、 C_2H_5MgCl か C_6H_5MgBr かを触媒として前者では $-42^\circ C$ 、後者では $-20^\circ C$ の重合温度で行なうとよい。したがって、この図より種々の立体規則度の PMMA の重合体の合成に最適のグリニャール試薬の選択ができる。

4 結 語

グリニャール試薬を触媒とする MMA の立体規則性重合に対し、触媒のハロゲンの種類が影響することがわかった。その結果は次のとおりである。

1. ハロゲンの種類を問わず必ず重合最適温度が存在する。この温度は塩素の場合にとくに近い。
2. 重合の効率は固体触媒と直鎖型のトルエン処理液とではハロゲンの種類によって非常に異なり、その大きさの順は塩素>臭

素>ヨウ素である。

3. 重合速度の重合温度依存性の大きさは、M.T. 以上または以下いずれもハロゲンの種類によって異なる。一般に置換基が芳香族のときは、M.T. 以上の温度で重合温度依存性が小さく、したがって、 $0^\circ C$ 付近でも収率がよいことになる。

4. 立体規則度は重合温度によっていずれも変化する。ハロゲンが塩素のときは分枝型触媒でも臭素のときのように 1% が常に 100% になる例が少なかった。ヨウ素のときは直鎖型の触媒で重合温度が低くても、1% が 100% の重合体になる。

5. 立体規則度相互の間には一定の関係が存在し、これより大きくずれる組成の重合体は得られない。

また、立体規則性重合を行なう最も適した触媒の選択について検討した。

(昭和 35 年 6 月、高分子講演会(神戸)にて一部発表)

この研究を行なうに当たり、種々御指導頂きました当研究所西岡篤夫氏および実験に協力頂きました園清之助氏に感謝致します。

金属ハロゲン化合物-金属系触媒によるオレフィン類の重合†

(昭和 36 年 12 月 11 日 受理)

福井 謙一・弘岡 正明・清水 剛夫・湯浅 幸雄*

各種金属の液状ハロゲン化合物に種々の金属を加え、両者の共存する触媒系でオレフィン類の重合反応性を比較検討した。重合開始温度および圧力降下速度により、エチレンおよびプロピレンの重合反応性を調べると、これらルイス酸によるオレフィン重合に対する金属の促進作用は、ルイス酸が遷移金属化合物である場合に限らず、非遷移金属化合物である場合にも認められた。金属の促進作用は特にアルミニウムにおいて顕著である。遷移金属化合物の重合活性にはつぎの序列が認められた。 $TiCl_4 > VCl_4 > VOCl_3 > CrO_2Cl_2$ 。 $VOCl_3-Al$ 、 $TiCl_4-Al$ および $SnCl_4-Al$ の触媒系を選び恒圧系でエチレンの重合を行なったところ、重合速度に特徴ある経時変化がみられ、各触媒系に共通した特性がみいだされた。エチレンの固体重合体を与えるルイス酸は遷移金属化合物に限られており、高融点の線状ポリエチレンが得られた。プロピレンはエチレンより大きい重合活性を示すが、固体重合物は得られなかった。

1 緒 言

すでにハロゲン化チタンとある種の金属、たとえばアルミニウム、マグネシウム、亜鉛などを混合した触媒系でエチレンおよびプロピレンなどの低級オレフィンが重合し、とくにエチレンでは結晶性の高い高分子線状重合体を得られることを報告した¹⁾。この場合ハロゲン化チタンと金属とをボールミル処理すると固体のポリプロピレンが得られるが、処理しない触媒系でプロピレンを重合させると液状重合物となり、触媒の前処理によりオレフィン類の重合性がいちじるしく異なることを指摘した。一方ハロゲン化チタンを金属で還元処理することにより得た固体触媒系を用いてオレフィン類を重合させるという特許文献がすでにいくつかみられる²⁻⁵⁾。その他にも遷移金属化合物を触媒の成分とするオ

レフィンの重合触媒に関する特許および報文は多くみられるところであるが、それらの触媒系はほとんど例外なく低原子価の遷移金属化合物をその必須成分とするものであって、配位アニオン重合系と考えられる。

ところが著者らはさきに塩化チタン(IV)とアルミニウムをなら前処理することなく共存させた触媒系を用いたエチレンの重合反応およびエチレン-プロピレンの共重合反応の詳細を検討し、この重合系がカチオン機構によることを推論した^{6,7)}。すなわちハロゲン化チタンを金属により還元して得た低原子価金属触媒とは異なり、塩化チタン(IV)は還元されることなく存在し、ルイス酸によるオレフィンのカチオン重合が金属により促進されるのではないかとの推測がなされる。このような見地から本報告では、まずルイス酸として各種の金属ハロゲン化合物を選び、これに金属を加えた触媒系を広く検索し、オレフィン類の重合活性および金属の促進効果を比較検討した。

2 実 験

† 本報告を「ルイス酸-金属型触媒によるオレフィン類の高重合反応(第1報)」とする。

* 京都大学工学部燃料化学教室：京都市左京区吉田。

- 1) K. Fukui, et al., *J. Polymer Sci.* 37, 341 (1959).
- 2) K. Ziegler, et al., *Belg. P.* 538,782 (1955).
- 3) ビーヘルら, 日本特許公告昭 33-46, 昭和 33 年 1 月 10 日.
- 4) du Pont, *Brit. P.* 777,538 (1957).
- 5) B. A. S. F., *Brit. P.* 781,837 (1957).

6) K. Fukui, et al., *J. Polymer Sci.* 37, 353 (1959).

7) 福井・鍵谷・清水・福本・湯浅, 高分子学会第 7 回年次会講演(昭和 33 年 5 月).

2.1 試薬

エチレンおよびプロピレンはそれぞれエチルアルコール、イソプロピルアルコールを活性アルミナで脱水し、精製したものである。金属ハロゲン化合物のうち、オキシン塩化バナジウム(V)は酸化バナジウム(V)と塩化チオニル⁸⁾により、塩化バナジウム(IV)は金属バナジウムの塩素化⁹⁾により、また塩化クロミルはクロム酸カリウム、食塩、硫酸の反応¹⁰⁾によりそれぞれ合成し、ビグロ-型あるいはフェンスケ型精留塔で精留したものを使用した。その他の金属ハロゲン化合物は市販品を蒸留して用いた。金属はカリウム、水銀のほかは粉末で、いずれもそのまま重合に供した。溶剤としてはシェル社製の標準燃料用 *n*-ヘプタンを金属ナトリウムで乾燥後、蒸留して使用した。

2.2 重合方法

反応器は内容 100 ml の電磁かきまぜ式オートクレーブおよび内容 50 ml のふりまぜ式オートクレーブを用いた。パッチ重合においては窒素気流下に溶剤および触媒を仕込み、室温でモノマーを圧入したのち昇温した。温度は1分間に約 1°C の割合で上昇させその間の圧力と温度を測定して、急激な圧力減少の始まる温度を重合開始温度とした。所定時間後オートクレーブを室温に冷却しそのときの圧力を終圧とした。定圧重合においては触媒および溶媒を上述のように仕込んだのち昇温し、所定温度に達したのちモノマーを圧入した。反応中は断続的にモノマーを補給し、所定圧前後(一般に $\pm 1 \text{ kg/cm}^2$) に保ちながらその間の圧力降下速度を測定してモノマー吸収速度を求めた。たとえば圧力 40 kg/cm^2 の重合操作では、圧力を $41 \sim 39 \text{ kg/cm}^2$ の間で往復させて重合を行ない、それぞれ 41 kg/cm^2 から 39 kg/cm^2 までの圧力降下所要時間を測定する。この値から各時間における反応速度を求め、これを 40 kg/cm^2 の圧力下の各時間における速度とした。

一般に反応生成物は、まず液体成分を分離し、容積を測定して液体生成量を求めた。これはさらに必要に応じて塩酸-メタノール処理のち蒸留し、高沸点生成物を分取した。一方固体成分は塩酸-メタノール処理(特別の場合には王水使用)を行ない、触媒成分を除去したのち、メタノール洗浄および真空乾燥を行なって固体ポリマー生成量を求めた。反応生成物の分子量は 130°C テトラリン溶液の粘度測定を行ない Tung の式¹¹⁾を用いて求めた。

2.3 触媒選択の基準

金属ハロゲン化合物のルイス酸としての強度はフリーデル・クラフツ触媒としての活性によってもある程度比較できるが、一方電気陰性度を用いて金属-ハロゲン結合のイオン性によってその目安をつけることができる。電気陰性度の求められていない金属については、これと対応的関係にあるイオン化エネルギーの値の比較から類推して計算を行ない、イオン性度が1以上の値をもつと思われる金属ハロゲン化合物を選び出した。また金属との相互作用を考えてこの中からさらに液状のものを求めるとつぎのようなものがある。

SiCl_4 , GeCl_4 , SnCl_4 , PbCl_4 , TiCl_4 , SbCl_5 , AsCl_5 , VCl_4 ,

8) G. Brauer, "Handbuch der Präp. Anorg. Chem." S. 950 (1954).

9) J. H. Simons, M. G. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* 67, 75 (1945).

10) G. Brauer, "Handbuch der Präp. Anorg. Chem." S. 1035 (1954).

11) L. H. Tung, *J. Polymer Sci.* 24, 333 (1957).

VOCl_3 , CrO_2Cl_2

金属は週期律表の各族より選んで用いた。これらは上記金属ハロゲン化合物を還元する反応における生成自由エネルギーを求めると、いずれも負の値を示すものである。

3 結果および考察

3.1 金属ハロゲン化合物-金属触媒によるエチレンの重合

ルイス酸として遷移金属および非遷移金属の液状塩素化合物を用い、各種金属をなんら活性化処理することなく混合してエチレンの重合を行ない、以下の結果を得た。

ルイス酸として遷移金属塩化物およびオキシン塩化物を用い、各種金属の添加効果を比較した結果を表1に示す。塩化チタン(IV)ではアルミニウム、マグネシウムの添加により固体重合物が得られるが、さらに塩化バナジウム(IV)-アルミニウム、オキシン塩化バナジウム(V)-アルミニウムの系においても高重合体を得ることができる。バナジウム化合物に対してマグネシウムはほとんど促進効果を持たずアルミニウムと異なっている。一方塩化クロミルはアルミニウムを加えてもほとんど重合能力を示さない。

表2にこれらの触媒で得られたポリエチレンの物性を比較表示した。赤外およびX線の測定結果から、これらポリエチレンが線状で高度の結晶性を有することが認められる。比重はいずれも $0.94 \sim 0.96$ という高い値を示し、Ziegler 触媒あるいは Phillips 触媒による重合体に匹敵する。塩化チタン(IV)-アルミニウム触

表1 遷移金属ハロゲン化合物-金属触媒によるエチレンの重合*

実験番号	触媒		反応時間 (hr)	圧力 (kg/cm^2)		温度 ($^\circ\text{C}$)		反応生成物
	ハロゲン化合物	金属		仕込圧	終圧	重合開始	重合温度	
1	TiCl_4	—	4.5	38	21	190	230	液体 3 ml
2	"	Al	3.5	42	5	85	150	白色粉末 5.8g mp126~130°C
3	"	Mg	4.7	50	—	140	144	白色粉末 3.5g mp127~131°C
4	"	Hg	4.5	35	13	180	190	液体 4.5 ml
5	VCl_4	—	3.5	42	14	200	200	液体
6	"	Al	3.5	44	0	115	150	白色粉末 4.9g
7	"	Mg	3.0	40	15	190	200	液体 2 ml グリース 0.6g
8	"	Mo	3.0	42	14	200	200	液体、褐色固体 0.4g
9	"	Ti	3.5	41	12	190	200	液体 3 ml
10	VOCl_3	—	5.0	40	38	—	~250	重合物なし
11	"	Al	5.5	44	17	130	160	白色粉末 3.5g mp130~140°C
12	"	Mg	5.0	32	29	—	~220	重合物なし
13	"	V	5.0	39	34	—	~250	"
14	CrO_2Cl_2	—	3.0	41	40	—	~250	"
15	"	Al	2.5	42	40	—	~250	"

* ハロゲン化合物 5 mmol, 金属 50 mmol, *n*-ヘプタン 10 ml, オートクレーブ 50 ml

表2 ポリエチレンの物性

触媒系	$\text{VOCl}_3\text{-Al}$		$\text{VCl}_4\text{-Al}$	$\text{TiCl}_4\text{-Al}$		
	A	B		A	B	C
平均分子量 $\times 10^{-4}$	24.9	12.7	19.5	2.0	13.8	28.0
比重	0.942	0.962	—	0.942	0.949	0.9445
融点 ($^\circ\text{C}$)	138-9	138-9	138-9	123-4	130-1	—
結晶化度 (%)	88.8	83.8	88.6	—	—	—
抗張力 (kg/cm^2)	209	192	173	161	243	254
伸び (%)	540	0-50	0-50	0-50	720	524
$\text{CH}_2/1000 \text{ C}$	5.2	0.9	2.2	1~4		
二重結合/1000 C	0.099	0.047	0.192	0.03~0.2		
$\text{R}'\text{CH=CHR}/1000 \text{ C}$	0.064	0.018	0.155	0.02~0.1		
$\text{RCH=CH}_2/1000 \text{ C}$	0.021	0.021	0.030	0.003~0.03		
$\text{RR}'\text{C=CH}_2/1000 \text{ C}$	0.014	0.008	0.007	0.003~0.1		

媒によるポリマーの融点は 120~135°C であるが、バナジウム化合物を用いると 130~140°C の高い値を示すのが特徴的である。高重合体ではその伸びは 500~700% であるが、分子量が低いといちじるしく小さくなる。

表 3、表 4 はハロゲン化合物として非遷移元素塩化物を用いた場合である。これらの系においては重合生成物はいずれも液状であり、一般に多少のタール成分を副生する。これは金属塩化物触媒によるカチオン重合でみられるいわゆる Conjuent 重合であると考えられるが、その重合開始温度は添加金属により異なり、圧力降下速度もそれぞれ違っている。とくにアルミニウムには金属塩化物単独の場合に比し顕著な促進作用のあることが知られる。マグネシウムもまた重合性を高める作用がある。さらに遷移金属であるチタン、バナジウムにも多少促進効果があらわれているとみることができる。塩化アンチモン(V)に対するアルミニウム、マグネシウムの促進作用は大きく、すでに室温において重合活性がみられるようになる。これらの結果は金属添加により得られる

表 3 非遷移元素ハロゲン化合物-金属触媒によるエチレンの重合* (1)

実験番号	触媒		反応時間 (hr)	圧力 (kg/cm ²)		温度 (°C)		反応生成物
	ハロゲン化合物	金属		仕込圧	終圧	重合開始	重合温度	
16	SnCl ₄	—	5.0	37	23	240	290	液体、タール少量
17	"	K	4.0	42	—	210	~270	黒褐色粉末 (触媒反応物)
18	"	Mg	3.5	40	—	180	180	液体、黒褐色タール少量
19	"	Al	5.0	38	13	150	160	液体 4 ml, 黒褐色タール少量
20	"	Pb	5.5	48	14	220	300	液体 3.4 ml
21	"	Ti	5.0	38	18	190	200~250	液体 3.8 ml, 黒褐色タール少量
22	"	V	4.0	42	17	200	200	液体 4.0 ml, 黒褐色タール少量
23	"	Cr	6.0	42	31	230	250	液体 3.5 ml, 黒色タール少量
24	"	Fe	6.0	44	36	240	250	液体 1.6 ml, 黒色タール少量

* ハロゲン化合物 5 mmol, 金属 50 mmol, *n*-ヘプタン 10 ml, オートクレープ 50 ml

表 4 非遷移元素ハロゲン化合物-金属触媒によるエチレンの重合* (2)

実験番号	触媒		反応時間 (hr)	圧力 (kg/cm ²)		温度 (°C)		反応生成物
	ハロゲン化合物	金属		仕込圧	終圧	重合開始	重合温度	
25	SiCl ₄	—	4.0	40	19	200	200	液体 10.5 ml, 黒色タール少量
26	"	K	4.5	38	29	—	~230	黄白色粉末 (触媒反応物)
27	"	Zn	5.0	38	19	180	180	液体 10 ml, 黒色タール少量
28	"	Mg	4.0	35	14	165	180	液体 10 ml, 黒色タール少量
29	"	Al	4.5	43	23	150	160	液体 3 ml, 黄白グリース 1.6 g
30	"	Pb	4.0	36	21	200	200	液体 1 ml, 黒色タール少量
31	"	Ti	4.5	38	21	180	180	液体 8 ml, 半固体 0.8 g
32	"	V	5.0	34	7	180	180	液体 8.5 ml, グリース, タール少量
33	"	Cr	4.0	37	20	190	210	液体 6.6 ml, グリース少量
34	SbCl ₅	—	2.4	49	13	120	160	液体 11 ml, 黒褐色タール少量
35	"	Mg	1.5	52	25	30	30	液体および黒色タール
36	"	Al	0.3	40	0	30	30	グリース状物 10g
37	"	Ti	4.0	58	18	140	160	液体 11 ml, 赤黒色タール少量

* ハロゲン化合物 50 mmol, 金属 50 mmol, *n*-ヘプタン 10 ml, オートクレープ 50 ml

表 5 エチレン重合におけるアルミニウムの促進作用*

金属ハロゲン化合物 (mmol)		重合開始温度		重合生成物	
		Alなし	Al添加	Alなし	Al添加
AlCl ₃	5	115	115	液体	液体
SiCl ₄	50	200	150	"	"
SnCl ₄	5	240	150	"	"
SbCl ₅	50	120	30	"	グリース
TiCl ₄	5	200	85	"	白色固体
VCl ₄	5	200	115	"	"
VOCl ₃	5	>250	130	重合物なし	"
CrO ₂ Cl ₂	5	>250	>250	"	重合物なし

* アルミニウム 50 mmol, *n*-ヘプタン 10 ml, オートクレープ 50 ml

触媒系が単なるルイス酸のみによるカチオン重合の場合のように働くのではなく、金属の関与していることを示している。

以上の実験からアルミニウムが特に顕著な促進作用を示したので、各種金属ハロゲン化合物とアルミニウムによるエチレンの重合性を重合開始温度によって比較したのが表 5 である。この表から明らかなように、固体ポリマーの得られるのは遷移金属のハロゲン化合物に限られている。固体ポリマーを生成する系では液状ないしはグリース状物を副生しないのが特徴である。

3.2 塩化アンチモン(V)-アルミニウムによるエチレンの重合

塩化アンチモン(V)に対してアルミニウムおよびマグネシウムがいちじるしい重合促進作用を示したので若干詳細な検討を加えた。

塩化アンチモン(V)を用いる重合では、溶媒に使用する *n*-ヘプタンはあらかじめ塩化アンチモン(V)で1週間前処理をして精製した。塩化アンチモン(V)-アルミニウム触媒によるエチレンの重合は触媒量およびエチレン圧力の増加により重合活性のかなりの増大がみられるが、生成物はいずれもグリース状で重合条件による性状の変化はほとんどみられない。実験の結果を表 6 に示す。重合活性は長期間持続し、2日後にふたたびエチレンを

表 6 SbCl₅-Al によるエチレンの重合*

実験番号	触媒量 (mmol)		圧力 (kg/cm ²)		温度 (°C)		重合時間 (hr)	反応生成物
	SbCl ₅	Al	仕込圧	終圧	重合開始	重合温度		
34	50	0	49	13	120	160	2.4	液体 11ml
38	50	50	40	0	30	30	0.1	グリース約 10g
39	20	"	39	0	30	30	0.1	"
40	10	"	40	0	190	200	—**	"
41	50	"	40	40	—	-75~0	5.0	反応せず
42	50	"	100	0	30	—	爆発的	—

* 溶媒 *n*-ヘプタン

** 反応終了2日後にふたたびエチレンを圧入したところ、良好な重合活性を示した。

圧入しても、なお十分な重合活性を示した。重合反応の温度依存性は大きく、0~70°C では実質的に重合を開始させることができなかった。

塩化アンチモン(V)-アルミニウム触媒で得られた反応生成物はいずれも *n*-ヘプタンに可溶性であり、精製により透明な粘度の高いグリース状物が得られた。

3.3 金属ハロゲン化合物-金属触媒系によるプロピレンおよび *n*-ブテンの重合

エチレンの重合で用いた触媒系のうち代表的なものを選び、プロピレンおよび *n*-ブテンの重合を行なった結果を表 7 に示す。エチレンで固体重合物を与える塩化バナジウム(V)-アルミニウム、オキシ塩化バナジウム(V)-アルミニウム系はプロピレン、*n*-ブテンでは粘度の高い液状重合物のみを生成する。エチレンで重合活性を示さなかった塩化クロミル-アルミニウム触媒はプロ

表7 金属ハロゲン化合物-アルミニウムによるプロピレン, *n*-ブテンの重合*

実験 番号	モノマー	触媒 (mmol)		反応時間 (hr)	圧力 (kg/cm ²)		温度 (°C)		反応生成物
		ハロゲン 化合物	Al		仕込圧	終圧	重合 開始	重合 温度	
43	<i>n</i> -ブテン	VCl ₄	5	50	1.5	4.0	2.0	90	黄色液 18 ml
44	プロピレン	"	"	"	1.5	6.8	0	75	橙色液 9 ml
45	"	VOC ₃	"	"	1.7	6.0	0	100	黄色液 7 ml
46	"	CrO ₂ Cl ₂	10	"	1.6	5.0	—	—	圧降下認めず
47**	"	"	50	"	3.0	5.5	2.5	100	褐色タール
48	"	SbCl ₅	10	"	2.0	6.5	0	160	赤褐色液 10 ml
49	"	"	20	"	1.5	6.5	0	100	淡橙色液 9 ml

* *n*-ヘプタン 20 ml, オートクレープ 100 ml** *n*-ヘプタン 30 ml

ピレンでもほとんど重合活性を示さず、多量の触媒を使用して若干のタール状物が得られたのみであった。塩化アンチモン(V)-アルミニウムも液状のプロピレン重合体を生成した。

表8はアルミニウムと各種金属ハロゲン化合物によるエチレンおよびプロピレンの重合性を一括して比較したものである。プロピレンは一般にエチレンよりも低温で速かに重合するが固体重合物は得られない。このことはカチオン重合系でポリマー鎖中の第3級水素がメチル基の作用で不安定化するために、連鎖移動が容易に起るためと考えると理解できる。表8から遷移金属化合物-アルミニウム系によるオレフィンの重合性の大小はつぎの順序であることが知られる。

表8 金属ハロゲン化合物-アルミニウムによるオレフィンの重合性

触媒 (mmol)	Al	エチレンの重合		プロピレンの重合	
		重合開始温度	反応生成物	重合開始温度	反応生成物
TiCl ₄	5	85	白色固体	—	粘ちよう液
VCl ₄	"	115	"	75	"
VOC ₃	"	130	"	100	"
CrO ₂ Cl ₂	"	>250	重合物なし	>200	重合物なし
SbCl ₅	10	190	グリース	160	粘ちよう液
SbCl ₅	20	30	"	100	"

緒言で述べたように塩化チタン(V)とアルミニウムをボールミル処理すると固体結晶性のポリプロピレンが得られるが、両者の共存する状態で重合に用いると液状ポリマーしか生成しない。塩化バナジウム(V)-アルミニウムおよびオキシン塩化バナジウム(V)-アルミニウム触媒においても、エチレンでは固体結晶性のポリエチレンが得られるが、プロピレンに対してはそのまま使用したのでは液状ポリマーのみが生成し、塩化チタン(V)-アルミニウム系と同様の挙動を示しているように思われる。これらの重合系でルイス酸が金属により還元されているかどうかということは以上の実験結果から簡単に推論することはできないが、少なくともアルミニウムと遷移金属化合物の場合には触媒成分間にみかけ上顕著な反応は起っていないようである。これについては次報に改めて考察する。

3.4 恒圧重合系における動力学的挙動

金属ハロゲン化合物-金属系触媒によるオレフィン重合反応の特性をさらに明らかにするために、恒圧系における動力学的挙動を二、三の触媒系について検討した。塩化チタン(V)-アルミニウム、オキシン塩化バナジウム(V)-アルミニウムおよび塩化スズ(IV)-アルミニウムの各触媒系によりエチレンの恒圧重合を行ない、反応速度の経時変化を追跡した結果を図1、図2および図3に示した。塩化チタン(V)およびオキシン塩化バナジウム(V)

を用いた触媒系では高融点の固体ポリエチレンを生成するが、塩化スズ(IV)を用いた触媒系は *n*-ヘプタンに可溶の液状物のみを生成する。このように反応生成物は必ずしも画一的ではないが反応経過には顕著な類似性がみられる。すなわち重合開始後速やかな速度の増大がみられ、極大速度を経た後低速度となる。オキシン塩化バナジウム(V)-アルミニウムおよび塩化スズ(IV)

-アルミニウム系では極大速度を過ぎ比較的短時間のうちに、一定の速度を示す定常期間が存在する。塩化スズ(IV)-アルミニウ

図1 TiCl₄-Al によるエチレン恒圧重合

140°C, エチレン 10 kg/cm², TiCl₄ 0.20 mol/l, Al/TiCl₄ モル比 5.0, 溶媒 *n*-ヘプタン

図2 VOCl₃-Al によるエチレン恒圧重合

140°C, エチレン 40 kg/cm², VOCl₃ 0.125 mol/l, Al/VOCl₃ モル比 5.0, 溶媒 *n*-ヘプタン

図3 SnCl₄-Al によるエチレン恒圧重合

120°C, エチレン 40 kg/cm², SnCl₄ 0.25 mol/l, Al/SnCl₄ モル比 10, 溶媒 *n*-ヘプタン

—●— は —○— の長時間側を示す

図4 SnCl_4 -Al 触媒によるエチレン恒圧重合—一定常速度の温度依存性

エチレン 40 kg/cm², SnCl_4 0.25 mol/l
Al/ SnCl_4 モル比 5.0, 溶媒 n-ヘプタン

ム触媒によるエチレン重合における定常期間速度の温度依存性を検討した結果、図4に示すように140~160°Cであり、その Arrhenius プロットは直線関係を示し、みかけの活性化エネルギーとして 12.7 kcal/mol の値を得た。

またオキシ塩化バナジウム(V)-アルミニウム触媒によりプロピレンの重合を行なうとエチレンと異なってヘプタン可溶性の液状重合物を生成す

るが、反応速度の経時変化には上記各触媒系と同様な挙動が観察された。

すでに塩化チタン(IV)-アルミニウム触媒によるエチレン-プロピレンの共重合実験の結果⁷⁾から、カチオン重合機作が示唆されたが、上記の各種重合系には共通した速度特性を有することが知られる。

Ziegler 型触媒を用いたオレフィン類の重合反応においては、速度の経時変化がしばしば認められるところであり、Natta ら¹²⁾

12) G. Natta, et al., *Gaz. chim. Italiana* 87, 549 (1957).

はたとえばトリエチルアルミニウムと塩化チタン(IV)の系ではトリエチレンアルミニウムによる塩化チタン(IV)の還元が進み、活性の小さな低原子価化合物に変化するために活性が低下するものと推測している。一方オレフィンのカチオン重合においても重合活性が時間とともに低下することが観察されている。たとえば Meier¹³⁾ はフリーデル・クラフツ型触媒を用いたオレフィンの重合について広く検索した結果、一度重合が開始されると短時間で活性が著しく低下することを認めている。また Fontana ら^{14,16)} は臭化アルミニウムに促進剤として臭化水素を加えた触媒系によるプロピレンの重合を行ない、反応の経過に伴ない速度が逐次変化することを報じている。小泉¹⁶⁾ はケイソウ土-酸化ニッケル触媒によるプロピレンの重合では固体触媒表面に吸着されたポリマー層をモノマーが拡散する速度が律速であるとして導いた速度式が実験結果とよく一致することを示した。これらの報告にみられる反応速度の経時変化の説明はそれぞれ異なっており、著者らの速度変化の機作がいかなるものであるか簡単に判断することはむずかしい。これについては報を改めて考察する。

(昭和 34 年 5 月 31 日, 第 8 回高分子学会年次会講演)

- 13) R. L. Meier, *J. Chem. Soc.* 1950, 3656.
- 14) C. M. Fontana, et al., *J. Am. Chem. Soc.* 70, 3745 (1948).
- 15) P. H. Plesch, "Cationic Polymerization and Related Complexes" p. 121 (1953), W. Heffer & Sons Ltd. Cambridge.
- 16) 小泉, 日化 64, 794 (1943).

オキシ塩化バナジウム(V)-アルミニウム触媒によるオレフィンの重合†

(昭和 36 年 12 月 11 日 受理)

福井謙一・弘岡正明・清水剛夫・高田通利・安野喜代史・湯浅幸雄*

オキシ塩化バナジウム(V)とアルミニウムの共存する触媒系によりエチレンの恒圧重合を行なうと、重合速度に特徴ある経時変化がみられる。極大速度とその後にあらわれる定常速度および分子量について重合温度、エチレン圧力、触媒量、触媒組成の影響を検討し、動力学的関係を明らかにした。極大速度はエチレン圧力に無関係に一定であるが、定常速度は圧力に比例する。アルミニウムがある程度以上存在すると極大速度、定常速度ともにオキシ塩化バナジウム(V)の濃度のみ比例する。190°C以上の重合温度では触媒相互間の反応が起り、重合活性は著しく低下する。触媒相互間の反応が実質的に起らない温度範囲で全活性化エネルギーは約 8 kcal/mol と求められた。重合体の分子量は温度、圧力に影響されるが、触媒量には無関係に一定である。一方、オキシ塩化バナジウム(V)-アルミニウムに第3成分として塩化水素、塩化ブチル、四塩化炭素、ヨウ素などの陽性試薬を加えるとエチレン、プロピレンの重合が促進され、陰性試薬であるアミン類の添加で重合が著しく抑制される。触媒体の種々の挙動から、本触媒系による重合反応がカチオン機構によって進むことが示唆される。

1 緒 言

オキシ塩化バナジウム(V)-アルミニウムを何等前処理することなく共存させた状態で、エチレンを重合させると、高分子量の線状重合体が得られ、恒圧系での反応速度には特徴ある経時変化

が認められた¹⁾。本報ではこのような重合系の特性を明らかにするために、まず反応速度、分子量に対する重合温度、エチレン圧力、触媒量、触媒組成の影響を検討し、動力学的関係を求めた。またエチレンおよびプロピレンの重合に対する第3成分の影響を調べ、触媒特性の改良をはかるとともに、添加試薬と重合活性との関係を明らかにした。さらに触媒成分間の反応状態に関しても考察した。

1) 福井, 弘岡, 清水, 湯浅, 工化 65, 1110 (1962).

† 本報告を「ルイス酸-金属型触媒によるオレフィン類の高重合反応(第2報)」とする。

* 京都大学工学部燃料化学教室: 京都市左京区吉田。