ケイ素含有ポリプロピレンの合成†

(昭和38年3月30日受理)

河合 和三郎・市橋 太一・椎原 庸*

Ziegler 触媒によるプロピレンの重合において、メチルヒドロポリシロキサンを添加し、生成したポリプロピレンにケイ素を含むことを知ったので、本報は更に、メチルヒドロポリシロキサンの添加量を変えて重合を行ない、生成せるポリマーの構造について推論を行なった。特に赤外吸収スペクトルによって、生成せるケイ素含有ポリプロピレンには、ビニリデン型二重結合が、添加せるメチルヒドロポリシロキサンの量の増大と共に減少していく事実より、停止反応において、一種の cross termination 機構が存在するものと考えた。

1 緒 言

α -オレフィンの Ziegler 型触媒による配位アニオン重合機構は次のように記述されている。

開始:

生長:

不均斉化:

Displacement:

従って重合の停止反応は上述の不均斉化反応と Displacement 反応によって起こることが理解される。このことは、既に Natta ら²⁾ によって提唱されたところであるが、いずれの機構で停止反応を起こすにせよ末端にビニリデン型の二重結合を残すことになる。

さて、Ziegler 触媒によるプロピレンの重合反応において、動き易い水素、特に Hydride ion として移動し易い化合物、たとえば本報におけるような、メチルヒドロポリシロキサンを添加すると、上述の四つの素反応以外に新しく次の素反応が含まれることが考えられる。

Hydride ion transfer:

著者らは、メチルヒドロポリシロキサンの存在下におけるプロピレンの配位アニオン重合によって、ケイ素を含有するポリプロピレンの生成機構を、このように考え、またこれは赤外吸収スペ

クトルによる 11.27 μ のビニリデン型の吸収が、メチルヒドロポリシロキサンの添加量の増大と共に、生成ポリマーにおいて消失していく過程を明瞭に観察することから支持できた。従ってケイ素含有ポリプロピレンの生成機構は、触媒への Hydride ion transfer によって生じた Silyl cation のポリマー鎖への導入によって引き起こされるものと考えて最もよく理解できる。

2 実 験

2-1 プロピレンの重合

既報のように、2l のオートクレーブ中に溶剤 200 ml とアンブルに入ったトリエチルアルミニウムと四塩化チタンを入れ、メチルヒドロポリシロキサン (Dow Corning Co. の DC 1107) の所定量を加え、液状プロピレンを一定量圧入する。重合開始は機械かきまぜにより触媒入りのアンブルを破壊して行なう。重合が進むとともに圧力は低下してゆき、圧力の低下が衰えてきた時、重合の末期とみなしかきまぜを止め、未反応ガスを追い出し、生成したポリマーを、塩酸を含むメタノールで洗浄しながら取り出す。塩酸-メタノールでくり返し煮沸しながらポリマーを洗浄し、ロ液が着色しなくなるまでくり返す。このようにして精製したポリマーを風乾または 50~60°C の真空乾燥器中で十分乾燥する。

2-2 ポリマーの溶剤抽出

ソックスレー抽出器を用いて、ジエチルエーテル、*n*-ヘキサン、イソオクタンで順次抽出し、残留物を合わせて五つのフラクションに分離する。これらのフラクションは、赤外吸収スペクトル、極限粘度、比重、融点測定用の試料とした。

2-3 赤外吸収スペクトル

ソックスレー抽出によって分離したポリマーのフラクションを *n*-ヘキサン、トルエン、キシレンなどの適当な溶剤に溶かし水銀皿の上に流し込み、溶剤を室温または加熱によって追い出し生成したフィルムを十分乾燥して赤外吸収スペクトル測定の試料とした。ジエチルエーテル、*n*-ヘキサン、イソオクタンで抽出したポリマー中には、メチルヒドロポリシロキサン添加量の多い場合には 2175 cm^{-1} の Si-H 結合、1260 cm^{-1} の Si-CH₃ rocking vibration、835 cm^{-1} 、766 cm^{-1} の Si-CH₃ stretching vibration、1052 cm^{-1} の Si-O-Si 結合、1090 cm^{-1} の Si-O 結合の吸収が認められ、その赤外吸収スペクトルは既に報告した¹⁾。

3 実 験 結 果

重合方法は既報¹⁾ の通りで、オートクレーブ中、所定の触媒量およびメチルヒドロポリシロキサンにモノマーを加えて重合させた。得られた結果を表1に示す。メチルヒドロポリシロキサンの

† 本報を「ケイ素含有ポリプロピレンの合成と性質 (第1報)」とする。

* 大阪工業技術試験所: 大阪市大淀区大仁西二丁目。

- 1) I. Shiihara, W. Kawai, T. Ichihashi, *J. Polymer Sci.* 57, 837 (1962).
- 2) G. Natta et al, *Chem. e. Ind.* 40, 97, 103 (1958); J. C. Robb, F. W. Peaker, "Progress in High Polymer" Vol. I, London Heywood & Co. Ltd. (1961) p. 298.

添加量を増してもポリマー生成量は極端に低下せず、従ってメチルヒドロポリシロキサンは配位アニオン重合を抑制する試剤ではない。しかればこのメチルヒドロポリシロキサンは、重合反応に全く無関係なものであるかどうか、この点を更に明らかにするため、生成せるポリマーを精製して、それぞれをエーテル、*n*-ヘキサン、イソオクタンで抽出し、残った残留物を合わせ、五つのフラクションについて検討を加えた。

表 1 メチルヒドロポリシロキサン下のプロピレンの重合

実験 番号	触媒 AlEt ₃ (ml)	媒 TiCl ₄ (ml)	シロキ サン (ml)	プロピ レン (ml)	<i>n</i> -ヘキ サン (ml)	反応 時間 (hr)	ポリ マー (g)	初期の圧 力降下量 (kg/cm ² /10min)
1	5	1	2	110	200	2.8	39.0	2.1
2	5	1	3	110	200	3.8	37.4	2.3
3	5	1	4	110	200	4.8	13.5	1.4
4	5	1	5	100	200	5.0	33.5	0.8
5	5	1	7	100	200	4.5	36.8	1.4
6	5	1	15	110	200	4.0	20.6	2.1
7	5	a)	3	110	200	6.0	5.8	0.6
8	5	1	b)	110	200	6.0	3.6	0.2
9	5	1	20	110	200	5.0	31.8	1.9

重合温度は 52~54°C。

a) VOCl₃: 1.573 g (TiCl₄/ml と同モル数)b) HSi(OEt)₃: 6.1 ml (メチルヒドロポリシロキサン 2 ml と同モル数)

表 2 には各ポリマーを溶剤抽出した抽出量 (%) および各フラクション中の SiO₂ 含量と、残留分中の酸化ケイ素(無水)、酸化チタン (N) 含量の分析結果を示す。

表 2 ポリマーの溶剤抽出量と SiO₂ 含量

実験 番号	エーテル 抽出 量 (%)	SiO ₂ (%)	<i>n</i> -ヘキサ ン抽出 量 (%)	SiO ₂ (%)	イソオク タン抽出 量 (%)	残留 分 (%)	SiO ₂ (%)	TiO ₂ (%)
1	41.2		23.7		6.9	28.2		
2	38.3		19.8		5.4	36.5		
3	35.9		16.7		4.5	42.9		
4	45.4	1.64	15.0	0.32	3.0	36.6	12.57	0.51
5	42.0		14.6		4.7	38.7		
6	43.3	0.42	14.9	0.28	3.9	37.9	10.61	0.10
A	41.3		13.5		17.4	27.8	27.8	
B	41.0		8.8	15.0	35.8	35.8		
C ¹⁾	28.3		8.1		11.0	52.7		

注) 実験番号は表 1 のものと同じ。

A はシロキサン 1 ml, B は 0.5 ml の存在下の重合物で, C は無添加の重合物。

表 2 からわかるように、メチルヒドロポリシロキサンの添加はトリエチルアルミニウム、四塩化チタンを用いた時と比べて、低沸点溶剤抽出量の増加を来し、抽出残留物ポリマーの量を減少させる^{※1}。また No. 4, 6 の結果からわかるように各フラクションはともに SiO₂ を含むことが明瞭である。また表 3 に示すように各抽出フラクションの極限粘度および見掛けの隔点は、メチルヒドロポリシロキサンの添加量には余り大きく依存していないこ

表 3 溶剤抽出フラクションの極限粘度と融点

実験 番号	エーテル抽出分		<i>n</i> -ヘキサン 抽出分		イソオクタン 抽出分		残 留 物	
	[η]	融点 (°C)	[η]	融点 (°C)	[η]	融点 (°C)	[η]	融点 (°C)
1	0.572	—	0.937	125~137	0.730	140~146	2.27	150~157
2	0.618	—	1.070	125~137	0.775	140~146	—	155~161
3	0.804	—	1.360	125~135	1.210	143~150	—	157~163
4	0.580	—	1.010	130~140	0.692	142~147	1.94	154~161
5	0.594	—	1.015	128~137	0.825	142~148	—	158~164
6	0.690	—	1.098	123~135	0.827	145~151	—	157~164
C	—	—	1.100	127~135	0.895	142~148	—	157~166

注) 実験番号は表 1, 2 のものと同じ。C はシロキサン無添加の試料。エーテル抽出分の [η] はトルエン中, 25°C, *n*-ヘキサン, イソオクタン抽出分の [η] はトルエン中, 60°C, 残留物はテトラリン中, 100°C の値である。

※1 文献 1) 参照。表 2 の実験番号 C は AlEt₃, TiCl₄ による重合結果。

とがわかる。以上の結果は、重合反応中にメチルヒドロポリシロキサンが関与し、ポリマー中にケイ素が導入されることを証明する根拠としては不十分である。また、各抽出フラクションに酸化ケイ素を認めるのであるが、“汚れによるポリマー”(Silicon Contaminated Polymer) である疑点が残る。以上の疑問を解明する手段として、(i) 赤外吸収スペクトルによるポリマーの検討および、(ii) ポリマーの流動特性について検討することにした。(ii) については本報の (II) において詳しく報告する。

緒言において述べたように Ziegler 触媒による配位アニオン重合の停止反応は、不均斉化反応または Displacement 反応によるものと考えられ、その場合ポリマー鎖端にビニリデン型の二重結合を生成し、これは赤外吸収スペクトルによる 11.27 μ の吸収により支持される。メチルヒドロポリシロキサンを添加した場合 Hydride ion transfer によって Silyl 基がポリマーに導入されるとすれば、ポリマーには二重結合が存在しないであろう。メチルヒドロポリシロキサンの添加量の増すとともに、11.27 μ の吸収は認められなくなっていくことから、二重結合が上述の機構によってふさがれたと考えることができる。結果は図 1 に示す。試料は溶剤抽出分のうちの *n*-ヘキサン抽出ポリマーを用いた。

表 4 には各抽出フラクションの比重-測定結果を記す。比重測定結果は、特にシロキサンを添加したために表われる異なった値

図 1 メチルヒドロポリシロキサン存在下に得られたポリプロピレンの赤外吸収スペクトル (11~12 μ)
(図中の数字は重合時に加えられたシロキサンの ml 数を示す)

表 4 各抽出フラクションの比重 (d_4^{20})

試料 番号	エーテル 抽出部	<i>n</i> -ヘキサ ン抽出部	イソオク タン抽出部	残留物
2	0.8583	0.8925	0.8992	0.9516
4	0.8668	0.8685	0.9032	0.9332
6	0.8587	0.8878	0.8850	0.9116
C	—	0.8785	0.8851	0.9389

注) 試料番号は表 1, 2, 3 の実験番号と同じ。

C はメチルヒドロポリシロキサン無添加の試料。

は得られていない。これはポリマー中に含まれるケイ素含量から推しても当然の結果と考えられる。また実験番号4からの残留物ポリマーを溶融紡糸して繊維状にしたものについて、X線回折写真を撮ったところ、写真1のようであるが、ポリプロピレン本来の結晶構造は保たれている。しかし曳糸性はかなり劣る。

写真1 ポリマー (No. 4 残留物) のX線回折写真

4 考察

メチルヒドロポリシロキサンをZiegler触媒下のプロピレンの重合に添加した場合、生成するポリマーを、溶剤抽出量、極限粘度、隔点、比重、X線回折写真などについて検討したが、ケイ素を含むポリプロピレンをこれらの測定から顕著に特徴づけることは困難であった。しかしながらメチルヒドロポリシロキサンを添加して重合させたポリマーは粘性性ポリマーをほとんど伴わない低沸点溶剤抽出分の多いことがわかり、各溶剤抽出フラクションには SiO_2 を含むことがわかった。従って重合機構におけるHydride ion transferが起こっているかどうかには焦点が向けられることになった。すなわちポリマー鎖端に二重結合を残す従来の機構が、ポリマーの赤外吸収スペクトルにおける 11.27μ のビニリデン型の吸収の存在から支持されており、もし水素移動を起こし易い化合物、特に重合機構から考えてHydride ion(H^-)として動き易い化合物が存在すれば次のようにしてポリマー鎖中にケイ素を導入

入されると考えられる。

しかし実際には、メチルヒドロポリシロキサンのHydride ionの触媒への移動と、ポリマー末端の第三級水素の触媒への移動の競争反応であろう。従って生成したポリマーはケイ素の導入されたポリマーと従来の機構が進む末端に二重結合を残すポリマーが混在すると考えられ、このことは図1に見られるように、シロキサン量の少ない場合には 11.27μ 付近のビニリデン型の吸収が、まだ認められているが、さらに増していくと消失していくことから十分理解できる。このような、水素移動反応を考えると、Hydride ion transferが起こってメチルヒドロポリシロキサンにポリプロピレンがグラフトした型のポリマーの生成が考えられるため、線状ポリマーの場合よりいっそうタクティンシティーに減少を来し、低沸点溶剤抽出分が多くなる事実を説明することができる。本報で用いた溶剤抽出法はタクティンシティー分別である故、低沸点溶剤に抽出されるものはタクティンシティーを低下しているポリマーであることから考えてもこの結論は妥当であると思われる。また残留物ポリマーでさえも、アイソタクチックポリプロピレンに比べると、かなり結晶性が低下していることがX線写真から定性的に観察することができる。

次に問題になるのはメチルヒドロポリシロキサン1分子に対してポリプロピレン1分子が結合するののか、あるいはメチルヒドロポリシロキサン1分子（これは少なくともSi-H結合を2個以上持つ）が2分子以上のポリプロピレンと結合するののかという問題がある。すなわちメチルヒドロポリシロキサンにポリプロピレンがグラフトしたような形態になれば、低沸点溶剤抽出分は必ずしも分子量の低いフラクションに対応するものではない。このことは次報に述べる流動特性から支持することができ、メチルヒドロポリシロキサンはHydride ion transferによってケイ素をポリマー鎖に導入して停止反応を起こすが、グラフト型のポリマーをつくるため分子量の低下は来さないという重要な知見が得られた。

ケイ素含有ポリプロピレンの性質

(昭和38年3月30日受理)

熊野茂孝*・林正木**・河合和三郎**・椎原庸**

前報(1)においてメチルヒドロポリシロキサンの存在下にZiegler触媒を用いプロピレンの重合を行なわせると、生成したポリマーはケイ素を含み、これはメチルヒドロポリシロキサンのHydride ion transferによってポリマー鎖にケイ素を含んだ基が導入されるものと推論した。本報はこの推論の正当性を裏付けるために、分子量の異なったケイ素含有ポリプロピレンの流動特性を調べることを目的とし、メチルヒドロポリシロキサンの適当量は生成したポリプロピレンの分子量を上昇させるとともに、高いメルトインデックス値を与えることがわかった。

1 緒言

メチルヒドロポリシロキサンがプロピレンの配位アニオン重合に無関係でなく、Hydride ion transferによりポリマー中にケ

イ素の導入されることを知った。もしこのような機構が否定されるとすれば、メチルヒドロポリシロキサン無添加の場合に比べて、ケイ素含有ポリプロピレンは少なくとも分子量は不変であるか、それとも分子量の低下を来し、メルトインデックス値は変わらないか、それとも高い値になるであろう。しかし結果は全く逆であって、分子量(極限粘度から求めた値)は高いのかかわ

* 倉敷レイヨン株式会社研究所：倉敷市津津 1621.

** 大阪工業技術試験所：大阪市大淀区大仁西二丁目。