塩化チタン(III)-トリエチルアルミニウム系触媒による 3-メチルブテン-1 の重合

(昭和 40 年 5 月 10 日 受理)

新 祐 治*

塩化チタン(III)-トリエチルアルミニウム系触媒によって、3-メチルブテン-1 の重合を 45~90°C で検討した。同じ触媒によるエチレン、プロピレン重合と異なり、触媒成分のモル比 (Al/Ti) が重合活性にいちじるしい影響を与え、モル比 1.5 付近で活性は最大となり、重合体の結晶性はモル比の大きいものほど低下する。このような特異性を考慮して、3-メチルブテン-1 の重合機構をエチレン、プロピレンの重合機構と比較考察した。重合反応の見掛けの活性化エネルギーは、45~75°C で約 6 kcal/mol となった。触媒に *n*-ブタノール、ジブチルエーテルなどの第 3 成分を少量添加すると、重合速度をいく分増大しうるが、プロピレン重合の場合と異なり、重合体のアイソタクチック度の増大は認められなかった。重合によって得た粉末重合体は比較的結晶化度も小さく、融点は 240°C 程度であるが、300°C 以上で一度溶解すると結晶化度が上昇し、融点は 290°C 程度となる。しかし、この場合、結晶構造の変化は認められなかった。

1 緒 言

3-メチルブテン-1 はいわゆる Ziegler-Natta 型の触媒で重合するとアイソタクチックの構造をもつ重合体を得られ、その融点は最高 300°C 付近で非常に高いことが知られている。たとえば、Natta らは α -TiCl₃-Al(C₂H₅)₃ 系触媒によってアイソタクチック重合体を得られることを認め¹⁾、245°C の融点を得た²⁾。Campbell ら³⁾ は TiCl₄-LiAl(C₁₀H₂₁)₄ 系触媒で、また Ketley⁴⁾ は δ -TiCl₃-Al(C₂H₅)₃ 系触媒でそれぞれ重合を行なった。そのほか Montecatini 社^{5~7)} や du Pont 社⁸⁾ の特許によると、Ziegler-Natta 型触媒のほとんどすべてのものは 3-メチルブテン-1 の重合に用いることができる。また、重合体の融点としては 300°C 前後の値^{8,9,10)} と 245°C^{2,8)} のかなり異なる二通りの値が報告されており、重合体は溶媒に難溶性である³⁾ といわれる。そのほかの性質は報告されていないが、とくに融点の高いポリオレフィンとして興味がある。この報告では、Ziegler-Natta 触媒のうちでとくに活性の大きい δ -TiCl₃-Al(C₂H₅)₃ 系触媒によって、3-メチルブテン-1 の重合性をしらべた結果をのべる。とくに、この触媒系をえらんだのは、3-メチルブテン-1 がプロピレンや 4-メチルペンテン-1 などよりも重合が困難で活性が大きい触媒を使うことが有利であると考えたからである。なお、この単量体の低温カチオン重合によって、 $[-CH_2-CH_2-C(CH_3)_2-]_n$ 型の重合を得る方法が知られている^{11,12)}が、この報告と直接は関係がない。

2 実験方法

2.1 試 薬

- * Yuji ATARASHI, 東洋レーヨン中央研究所: 大津市園山。
- 1) G. Natta et al., *Atti. accad. nazl. Lincei, Rend., Class. sci. fis., mat. e nat.* 19, 392 (1955).
 - 2) G. Natta, *Angew. Chem.* 68, 393 (1956).
 - 3) T. W. Campbell, A. C. Haven, Jr., *J. Appl. Polymer Sci.* 1, 73 (1959).
 - 4) A. D. Ketley, *J. Polymer Sci. Part B* 1, 121 (1963).
 - 5) Montecatini, K. Ziegler, Belg. P. 538,782.
 - 6) Montecatini, K. Ziegler, Austral. Pat. Appl. 5651/55.
 - 7) Montecatini, K. Ziegler, France. P. 1,138,290 (1957).
 - 8) du Pont, 特公昭 34-5268.
 - 9) F. P. Reding, *J. Polymer Sci.* 21, 537 (1956).
 - 10) F. P. Reding, E. R. Walker, *ibid.* 37, 555 (1959).
 - 11) J. P. Kennedy, R. M. Thomas, *Makromol. Chem.* 53, 28 (1962).

3-メチルブテン-1—Phillips Petroleum 会社製の Polymerization Grade (純度 99 mol %) のものをそのまま用いた。

n-ヘプタン—市販の 1 級品を濃硫酸とふりまぜ、濃硫酸をとりかえて硫酸層が着色しなくなるまでくりかえしたのち水洗し、塩化カルシウムで予備乾燥したのち、上ずみに金属ナトリウムの削片を加えて還流したのち蒸留した。bp 96~98°C。

トリエチルアルミニウム—Texas Alkyl 会社製のボンベ入りのものを精製 *n*-ヘプタンで希釈し、2 mol/l 溶液として用いた。

塩化チタン(III)—Stauffer Chemical 会社製の AA Grade。ロットの異なる 3 種の塩化チタン(III)を用いたが、それぞれ重合活性に少し差があるので、(A), (B) および (C) のマークをつけて区別した。

2.2 重合方法

内容積約 120 ml の耐圧ガラスビンを重合容器とした。重合容器を乾燥し、内部を精製した窒素で置換し、引続いて窒素雰囲気中で重合溶媒を入れて 0~2°C に冷却し、この温度で塩化チタン(III) およびトリエチルアルミニウムの溶液を加えてふりまぜ、最後に 0°C に冷却した 3-メチルブテン-1 12.96 g を注入して、すばやく合成ゴムのキャップと王冠を固定する。ついでこの重合容器を重合温度の恒温槽に浸漬し、ふりまぜながら重合を行なった。重合時間終了後、内容物にメタノール-イソプロパノール (50:50) 混液を加え触媒を分解して固体重合体をロ別し、ついでメタノールとともに加熱還流して精製し、50°C で真空乾燥した。

2.3 重合体の性質の測定

2.3.1 比重 粉末の重合体を減圧の窒素 (<5 mmHg) 雰囲気中で 310~330°C で溶融しながら圧縮して小型の円筒状に成形したのち、減圧の窒素雰囲気中で 200°C で 0.5 時間結晶化処理を行なったものを試料とした。比重の測定は 25°C でオストワルドの比重計を用い、水-エタノール系溶媒で浮沈法によって行なった。

2.3.2 溶媒抽出 粉末試料 1 g を隅川式抽出器を用いてエーテルで 24 時間抽出したのち、真空乾燥して抽出減量を求め、さらに抽出残分を *n*-ヘプタンで 24 時間抽出し、同じ方法で減量を測定した。

なお、ポリ(3-メチルブテン-1) は 135°C のテトラリンに完全

- 12) J. P. Kennedy, R. M. Thomas, *Makromol. Chem.* 64, 1 (1963).

には溶解せず、200°C まで昇温すればほとんどの場合に見掛け上完全に溶解し、160°C 以上で溶液粘度を測定することができたが、このような条件では重合体の熱分解による分子量低下もかなりいじわるしいようであるので、一部を除いて溶液粘度は測定しないことにした。

2・3・3 融点 ホットステージを備えた偏光顕微鏡を用いて直交ニコルの間に試料をおき、1~2°C/min の昇温速度で加熱しながら観察するとき、微結晶が消失して視野が暗黒になる温度を融点とした。

3 実験結果および考察

3・1 触媒成分のモル比の影響

Ziegler-Natta 型の触媒で α -オレフィン を重合するとき、遷移金属化合物と、有機金属化合物の混合比は重合触媒の活性に大きな影響を及ぼす場合と、ある限度以上に有機金属化合物の量が多ければ、あまり影響がない場合とが知られている。塩化チタン(III)-トリエチルアルミニウム系触媒による 3-メチルブテン-1 の重合のさいの触媒成分のモル比が、重合速度および重合体の性質に及ぼす影響を表 1 および図 1~3 に示した。図 1 によると、重合体収量は触媒成分のモル比 (Al/Ti) 1.25 付近まではモル比とともに重合体の収量は増大するが、モル比 1.5 付近で最大となりこれよりもモル比が大きくなると活性が低下することを示している。従来、塩化チタン(III)-トリエチルアルミニウム系触媒で、 α -オレフィン を重合した例では、ほとんどすべての場合にこのモ

表 1 触媒成分のモル比の影響

n -ヘプタン 60 ml, 3-メチルブテン-1 12.96 g, $\text{TiCl}_3(\text{AA})$ (A)
2.0 mmol, 重合温度 60°C, 重合時間 5 hr

実験 番号	触媒成分モル比 $\frac{[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]}{[\text{TiCl}_3]}$	重合体		d_{25}^{25}	溶 媒 抽 出			融点 ¹⁾ (°C)
		収量 (g)	収率 (%)		エーテル 可溶部 (%)	n -ヘプタ ン可溶部 (%)	残分 (%)	
1	0.5	6.55	50.5	0.9015	3.95	1.85	94.2	239.5
14	0.75	7.36	55.8	0.9045	3.35	2.05	94.6	242
2	1	7.70	59.4	0.9023	3.50	2.40	94.1	242
9	1.25	8.04	62.0	0.9022	3.85	2.15	94.0	243.3
10	1.5	7.87	60.7	0.9021	4.10	1.95	94.0	241.8
13	2	6.28	48.5	0.9059	4.90	3.00	92.1	242
11	2.5	6.12	47.5	0.9079	5.90	3.05	91.05	240.5
4	3	5.18	40.0	0.9032	6.75	3.75	89.5	240
12	3.5	4.50	34.7	0.9070	7.95	3.95	88.1	240
5	4	4.42	31.1	0.9060	8.20	3.30	88.5	238.3
6	5	3.52	27.2	0.9056	8.35	3.90	87.8	236.5
13	6	3.55	27.4	0.9069	8.40	4.50	87.1	237.3

注：a) 粉末の偏光顕微鏡による融点、2 回測定した平均値

図 1 触媒成分のモル比と重合体収量

ル比 (Al/Ti) はある限度を超えれば重合活性に影響を与えないことが知られている。たとえば、Natta ら¹³⁾は α - TiCl_3 - $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 系触媒で、プロピレンを重合するとき、モル比 0.5~8 の範囲で重合速度は変化しないことを示した。Kerd ら¹⁴⁾も δ - TiCl_3 - $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 系触媒によるエチレンおよびプロピレンの重合において、それぞれモル比が 6 および 3 以上ならば、重合速度はほぼ一定になることを示した。同様の結果は Jones ら¹⁵⁾のブテン-1 の重合、Burnnett ら¹⁶⁾および Natta ら¹⁷⁾によるスチレン重合の場合などにみとめられている。例外として Hoeg ら¹⁸⁾のプロピレンの高温重合 (120~180°C) における結果では触媒成分のモル比が重合活性に著しい影響を与えるが、このような高い重合温度では塩化チタン(III)がアルキルアルミニウム化合物によってかなり還元され、遷移金属化合物の原子価状態が低温の場合と異なることが考えられるから、一応除外しておく。また、著者らは同じ触媒で 4-メチルペンテン-1 を重合するとき、触媒成分のモル比が 3 付近のときに活性がもっとも大きくなるという結果を得た¹⁹⁾が、3-メチルブテン-1 の重合のときのほうが、活性に対するモル比の影響ははるかに顕著である。

3・2 触媒成分のモル比と重合体の性質

表 1 のデータのうち、重合体の抽出分別の結果を、図 2 に示した。触媒成分のモル比 1 以上では、モル比の増大に伴って、重合体のエーテルおよび n -ヘプタン可溶部の比率が増大する。このような重合体の溶解性の増大は、一般的には重合体の分子量低下か、またはアイソタクチック度の低下のいずれかによっておこる。ポリ(3-メチルブテン-1)は溶媒に難溶性のため、溶液粘度は正確には測定できないが、160°C でいちおう測定した η_{sp}/c の値は図 3 のようであった。この結果を図 1 と比較すると、抽出減量

図 2 触媒成分のモル比と重合体の抽出減量

○：エーテル可溶部 ●：エーテル不溶部、ヘプタン可溶部

- 13) G. Natta et al., *Ind. e Chim. (Milan)* 39, 993 (1957).
- 14) W. Kern et al., *J. Polymer Sci. Part C (No. 4) Part 1*, 71 (1963).
- 15) M. H. Jones, M. P. Thorne, *Can. J. Chem.* 40, 1510 (1962).
- 16) G. M. Burnett, P. J. T. Tait, *Polymer* 1, 151 (1960).
- 17) G. Natta et al., 国際高分子シンポジウムにおける講演 (1957) Prague.
- 18) D. F. Hoeg, S. L. Liebman, *Ind. Eng. Chem. Process Design and Development* 1, 121 (1962).
- 19) 新, 高分子化学 21, 264 (1964).

図 3 触媒成分のモル比と重合体の溶液粘度

溶媒：テトラリン (1% の 2,6-ジ-*i*-ブチル-4-メチルフェノールを含む)
濃度：0.1 g/100 ml (200℃ で 30 分加熱して溶解) 温度：160℃

図 5 触媒濃度と初期重合速度 (1)

TiCl_3 ○: 0.5 mmol, △: 1.0 mmol, □: 2.0 mmol, ×: 4.0 mmol,
n-ヘプタン: 60 ml, モル比 $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_3]$: 1.5, 重合温度: 60℃

は重合体の平均分子量とは直接関係はないと考えられる。また、表 1 に示したように、重合体の融点はモル比 $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_3]$ の大きいものほど低下している。これらの事実から、触媒成分のモル比の増大に伴う重合体の溶解性の増大は、主として重合体の結晶性の低下に対応するものであると考えられる。重合のさいに触媒成分のトリエチルアルミニウムからエチレンが生成して、3-メチルブテン-1 と共重合している可能性が考えられる。

以上のように、3-メチルブテン-1 の重合においては、触媒成分のモル比がとくに重要で、モル比 $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_3]$ 1.25~1.5 とするとき、結晶性の大きい重合体が、高重合率で得られる。重合性の小さい 3-メチルブテン-1 の重合では、この点非常に重要である。

3.3 単量体濃度の影響

単量体濃度の重合初期速度に及ぼす影響を図 4 に示した。単量体濃度は高いほど重合速度は大きく、濃度 4 mol/l 程度までは初期重合速度は濃度にほぼ比例して増大するが、さらに高濃度では速度の増大はやや小さくなる。

図 4 単量体濃度と重合体収量

(単量体+*n*-ヘプタン): 80 ml, $\text{TiCl}_3(\text{B})$: 2.0 mmol
 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$: 3.0 mmol, 重合温度: 60℃, 重合時間: 1 hr

3.4 触媒濃度の影響

二、三の触媒濃度で行なった時間-収量曲線は図 5 のようであった。この曲線を、重合時間をパラメーターとして書きなおすと図 6 のようになり、単位触媒量当りの重合速度で示すと図 7 のようになる。この結果から、初期重合速度は触媒濃度に比例することがわかる。この触媒系でエチレンやプロピレンを重合する場合と同じように、3-メチルブテン-1 の重合は塩化チタン(Ⅲ)の表面でおこると考えることが妥当である。

3.5 重合反応の機構

図 6 触媒濃度と初期重合速度 (2)

重合時間 ○: 0.5 hr, △: 1.0 hr, □: 2.0 hr, ×: 4.0 hr

図 7 触媒濃度と初期重合速度 (3)

TiCl_3 ○: 0.5 mmol, △: 1.0 mmol, □: 2.0 mmol, ×: 4.0 mmol

3.1 項ですでに述べたように、表 1 の重合実験で 3-メチルブテン-1 を重合するとき、触媒成分のモル比の重合活性に及ぼす影響が、同じ触媒でエチレンやプロピレンを重合する場合と異なることは、この二つの場合に重合機構の上で差がある可能性を示唆するものと考えられる。

すなわち、塩化チタン(Ⅲ)の表面でおこる重合反応が、吸着されたアルキルアルミニウム化合物と、吸着されない単量体とによって行なわれると考えると、エチレンまたはプロピレン重合とは異なり、触媒成分のモル比によって重合活性に極大値が現われるという事実を説明することができる。このことはすでに Reich

ら²⁰⁾ および Kern ら¹⁴⁾ が指摘したとおりである。

T : 固体のチタン化合物

A_s : 液中のアルミニウム化合物

S : 活性中心

M_s : 液中の単量体

重合速度 R_p は次の式で示される。

$$R_p = k_p [S] [M_s] \\ = k_p [T] [M_s] \frac{K_A [A_s]}{1 + K_A [A_s]} \quad (4)$$

$K_A [A_s] \gg 1$ の条件では

$$R_p = k_p K_A [T] [M_s] \quad (4')$$

このような重合速度式では、3-メチルブテン-1 の重合の場合のように触媒成分の適当なモル比 $[Al(C_2H_5)_3]/[TiCl_3]$ で重合活性が最大になるという実験事実を説明することができない。しかし、3-メチルブテン-1 の場合には、ビニル基にカサの大きいイソプロピル基が直結しているため、塩化チタン (III) 表面におけるアルキルアルミニウム化合物の吸着密度が増大すると、立体障害のために、単量体が活性中心に接近することが困難となることが考えられる。このような考え方をすれば、3-メチルブテン-1 の重合も本質的にはエチレン、プロピレンの場合と差がないとして、触媒成分のモル比と重合活性の関係を定性的に説明することができる。3-メチルブテン-1 がチタン化合物表面の活性中心に接近するためには、チタン化合物の表面はなるべくアルミニウム化合物で占められていないほうがよいわけで、近似的に重合速度は活性中心濃度、単量体濃度のほかチタン化合物上のアルキルアルミニウム化合物が占められていない部分の比率に比例するとすれば、

$$R_p = k_p [S] [M_s] \left(\frac{[T] - [S]}{[T]} \right) \quad (5)$$

$$= k_p [T] [M_s] \frac{K_A [A]}{(1 + K_A [A])^2} \quad (6)$$

すなわち、アルキルアルミニウム化合物の濃度によって重合速度は極大値をとる。

上記と異なる重合機構も考えられる。すなわち、アルキルアルミニウム化合物が、チタン化合物の表面に吸着されて活性中心を形成し、単量体はチタン化合物に吸着されたのち重合するものとすれば、

M_a : チタン化合物表面に吸着された単量体

ここで、チタン化合物の表面にアルキルアルミニウム化合物と単量体とが競争的に吸着するとして解く²⁰⁾と重合速度は次のようになる。

$$R_p = k_p [S] [M_a] \quad (9)$$

$$= k_p [M_s] [T] \frac{K_A K_S [A_s]}{(1 + K_A [A_s] + K_M [M_s])^2} \quad (10)$$

この式は定性的には上に述べた 3-メチルブテン-1 の重合実験の結果と一致する。同じ触媒系による 4-メチルペンテン-1 の重

合の場合にも、触媒成分のモル比によって、重合活性の極大値がある¹⁹⁾ことから、同様の機構が考えられるが、3-メチルブテン-1 の場合のほうが活性が極大となるモル比の値が小さく、過剰のアルキルアルミニウムによる活性の低下が著しいという結果は、4-メチルペンテン-1 と比較して、分枝がビニル基に近い 3-メチルブテン-1 のほうが立体障害の効果が大きく、したがって、固体触媒表面への吸着がむずかしいという推定とも一致する事実である。

このように同じ触媒でありながら、 α -オレフィンの種類によって触媒成分のモル比の重合活性に及ぼす影響がいちじるしく異なる例は少ないが、鍵谷ら²¹⁾のチタンリン酸塩-トリエチルアルミニウム系触媒の例がある。この触媒でエチレンを重合するとき、二つの触媒成分のモル比 (トリエチルアルミニウム/チタンリン酸塩) がある値を超えると重合活性に影響を与えないのに対し、プロピレンの重合では重合活性が最大になるモル比が存在することが示されている。この触媒では、チタンリン酸塩の製法によってエチレンの重合に活性が大きいものが、必ずしもプロピレンの重合に効果が大きいとは限らず、またエチレンとプロピレンとの混合物を重合すると、2種の単独重合体の混合物に近いものが得られることから、この2種の単量体に有効な活性中心の種類は異なると鍵谷らは考えている。本報の 3-メチルブテン-1 の重合の場合にも同様の考え方を全く否定することはできないが、Ketley²²⁾によれば、本報と同じ触媒系で 3-メチルブテン-1 を重合するとき、少量のブテン-1 を共重合させると生成重合体の緻密度が低下して重合速度がいちじるしく増大すると述べており、3-メチルブテン-1 とブテン-1 のような直鎖状 α -オレフィンとは同じ活性中心で重合するとしたほうが妥当であると考えられる。

なお、前記の (6) 式と (10) 式とを比較すると重合速度に対する単量体濃度の影響が異なり、図 4 の実験結果は (10) 式に近いようにみえるが、これだけの結果では断定できない。(10) 式で $1 + K_A [A_s] \gg K_M [M_s]$ のときは (6) 式と同じ形式になる。

いずれにしても、同じ触媒系によるプロピレンと 3-メチルブテン-1 の重合で本質的に異なる重合機構を考えることは不自然と思われる。したがって、いずれの場合にも、単量体はチタン化合物への吸着過程を経ないで重合するとして、3-メチルブテン-1 の場合には (6) 式のような形で立体障害の効果があらわれているとするか、またはいずれの場合にも単量体はチタン化合物の表面に吸着されたのち重合するとして、重合の容易なエチレン、プロピレンでは一般に重合反応の律速段階が単量体のチタン化合物表面への拡散過程にあって、(10) 式がそのまま成り立たないと考えるか、どちらかがよいと考えられるが、以上の実験事実だけではさらに考察をすすめることは困難である。

3・6 重合速度

重合温度を変えて重合速度を測定した実験の結果を図 8 に示した。この場合、数個の重合容器を並べて重合実験を行ない、一定時間ごとに 1 個ずつピンを開いて重合体の収量を測定した。図 8 から明らかなように、60°C 以上の重合温度では重合時間 30 分以下のところとくに重合速度の大きい部分が認められる。この傾向は 90°C まで高温ほどいちじるしい。重合速度が単量体濃度に

21) 鍵谷ら, 工化 66, 1140 (1963).

22) A. D. Ketley, J. D. Moyer, J. Polymer Sci. Part A 1, 2467 (1963).

20) L. Reich, S. S. Stivala, J. Polymer Sci. Part A, 1, 203 (1963).

図 8 重合時間-重合率曲線

○: (45°C), △: (60°C), □: (75°C), ×: (90°C): $\text{TiCl}_3(\text{AA})(\text{C})$
 ●: (75°C): $\text{TiCl}_3(\text{H})$
 n -ヘプタン 60 cc, 3-メチルブテン-1 12.96 g
 TiCl_3 3.0 mmol, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 3.0 mmol

対して1次であるとすれば、重合時間 t と重合率 x との関係は次のようになる。

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x) \quad (11)$$

$$\therefore 2.30 \log(1-x) = -kt \quad (12)$$

(12) 式にしたがって図8の実験結果をプロットすると図9のようになる。すなわち、重合時間 30 分～3 時間の範囲ではいとおう直線関係が得られる。しかし、図8からも予想されるように、重合温度 60°C 以上では $t=0$ のとき $\log(1-x)=0$ 点を通らない。

図 9 重合速度のプロット

○: 45°C △: 60°C □: 75°C ×: 90°C

重合初期 30 分以内に重合速度が異常に大きい理由はいくつか考えられる。塩化チタン(Ⅲ)として水素還元の商品を用いると、図8のように 75°C でも重合初期の異常は認められない。Berdnikova ら²³⁾の実験でも、水素還元の商品塩化チタン(Ⅲ)を触媒成分としてやはり重合初期の異常はなく、図8の異常な初期重合速度はある種の塩化チタン(Ⅲ)に特有の現象であると思われる。Natta ら²⁴⁾は水素還元の商品塩化チタン(Ⅲ)とトリエチルアルミニウムとからなる触媒系でプロピレンを重合するとき、塩化チタン(Ⅲ)を粉砕してから用いると重合初期の速度が非常に大きくなるが、次第に低下して、定常の重合活性に達することを述べている。この事実は慶伊ら²⁵⁾によっても研究され、著者ら²⁶⁾が本報と

同じ触媒でプロピレンを重合した結果でも、同様の初期重合速度の異常が認められた。図9の初期重合速度の異常も上記と同様の、塩化チタン(Ⅲ)が製造工程で粉砕された効果によるものと推定される。

この異常の別の理由として、重合初期におけるポリエチレンの生成が考えられる。最近 Ketley ら²²⁾は本報告と同じ触媒系で 3-メチルブテン-1 を重合するとき、重合条件によってはトリエチルアルミニウムの分解によって生成したエチレンからポリエチレンが形成され、単独重合体またはブロック共重合体としてポリ(3-メチルブテン-1)に混入してくることを認めた。このポリエチレンの生成は 90°C 以上高温であるほど顕著であるといわれ、また主として重合時間の初期のみにおけると考えられる。図9に示した実験結果は、定性的には、この推定とも矛盾しないが、図9の直線部分を $t=0$ に外挿した値から、相当する重合体の量を求めると、重合温度 60°C, 75°C および 90°C において、それぞれ 1.53 g, 2.31 g および 3.12 g となるが、この実験に使用したトリエチルアルミニウムの量は 3mmol であって、全量が分解して、ポリエチレンの生成に消費されたとしても、0.24 g にすぎないため実験結果と一致しない。トリエチルアルミニウムに起因するポリエチレンは、重合温度の高い場合に少し認められるが、上記の量の一部分にすぎない。

重合時間 4 時間以降における図9の直線部からのずれは重合体の緻密な被膜が活性中心を被覆し、単量体の活性中心への到達を抑制するための効果によるものと考えられる⁵⁾。これについては 4-メチルペンテン-1 の重合の場合に著者がすでに指摘した¹⁹⁾が、Ketley⁴⁾も同様の推定を行なっている。図9の直線部の傾斜から重合速度定数を求めると、表2のようになり、この結果から Arrhenius のプロットによって、45～75°C の範囲における見掛けの活性化エネルギーを求めると、6 kcal/mol となった(図10)。この値はこの種の触媒系で α -オレフィンを重合するときによく得られている 10 kcal/mol 程度の値と比較して、やや小さい。 $\text{TiCl}_3(\text{H})$ - $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 系触媒による 3-メチルブテン-1 の重合で Berdnikova ら²³⁾が得た結果では、40～70°C で 10 kcal/mol である。

表 2 重合速度定数

重合温度 (°C)	重合速度定数 $k/2.3$ (hr^{-1})
45	0.040
60	0.060
75	0.098
90	0.068

図 10 重合速度定数の Arrhenius プロット

3.7 重合温度と重合体の性質

重合温度を 75°C とし、重合時間を変えた実験で得られた重合

23) M. P. Berdnikova et al., *Vysokomol. Soed.* 5, 63(1963).
 24) たとえば G. Natta et al., *Angew. Chem.* 69, 213(1957).
 25) 慶伊ら, 触媒 5, 243(1963); T. Keii, *Nature*, 196, 160 (1962).
 26) 新ら, 未発表。

体の抽出減量および比重の測定値を図 11 に示した。抽出減量は重合時間の長いものがいくらか小さくなる傾向を示しているが、大きな差はない。また、比重も重合時間によらず一定である。重合時間 5 時間の試料について、これらの特性値を重合温度に対して示したものが表 3 である。抽出減量は重合温度によって、実質的な差はほとんどないと考えられる。抽出減量が重合体のアイソタクチック度の尺度になりうるとすれば、45~90°C の重合温度の範囲で重合温度はアイソタクチック度に大きな影響を与えないことになる。これは 4-メチルペンテン-1 の重合の場合¹⁹⁾と同様である。TiCl₃(H)-Al(C₂H₅)₃ 系触媒で、プロピレンを重合した Natta ら²⁷⁾の結果でも、15~70°C で生成する重合体のアイソタクチック度は重合温度に依存しないと述べている。

表 3 に示したように、重合体の融点および比重についても重合温度の影響はわずかであり、このことも重合体のアイソタクチック度が重合温度によっていちじるしく変化しないという推定を支持する。

表 3 重合温度と重合体の性質

n-ヘプタン 60 cc, 3-メチルブテン-1 12.96 g, TiCl₃(AA) (B) 2.0 mmol, Al(C₂H₅)₃ 3.0 mmol, 重合時間 5 hr

重合温度 (°C)	重合体		融点 ^{a)} (°C)	d_4^{25}	抽出	
	収量 (g)	収率 (%)			<i>n</i> -ヘプタン 可溶 (%)	残分 (%)
45	5.88	45.4	241.8	0.906	7.0	93.0
60	6.47	49.9	240.3	0.905	7.2	92.8
75	8.20	63.2	239.8	0.906	7.3	92.7
90	8.04	62.0	239.8	0.904	8.0	92.0

注：a) 粉末について偏光顕微鏡で測定

図 11 重合時間と重合体の比重および溶解性との関係

●：エーテル可溶部 ○：エーテル不溶、*n*-ヘプタン可溶部

3.8 触媒の第三成分添加の影響

塩化チタン(III)-トリエチアルミニウム系触媒によってプロピレンを重合するとき、アミンやエーテルのようなルイス塩基を添加すると、重合速度が増大し、重合体の結晶性も増大することが知られている^{28,29)}。この点著者らもすでに報告した³⁰⁾が、3-メチルブテン-1 の重合においても同様の効果が得られるかどうかを二、三の化合物について検討した。結果は表 4 のとおりであった。とくに効果の大きい第三成分は見出されなかったが、*n*-ブタノール、ジ-*n*-ブチルエーテルおよびテトラブトキシチタンでは

表 4 触媒への添加剤の影響

3-メチルブテン-1 12.96 g, *n*-ヘプタン 60 ml, TiCl₃(AA) (A) 2.0 mmol, Al(C₂H₅)₃ 3.0 mmol, 重合温度 60°C, 重合時間 5 hr

添加剤	添加量 (mmol)	モル比 [添加剤] Al(C ₂ H ₅) ₃	重合率 (%)	重合体の <i>n</i> -ヘプタン 可溶部 (%)
(なし)	—	—	58.5	6.2
ピリジン	0.15	0.05	55.7	6.9
"	0.30	0.10	53.6	7.2
"	0.60	0.20	54.9	6.3
<i>n</i> -ブチルアミン	0.15	0.05	59.8	8.2
"	0.30	0.10	61.7	8.5
"	0.60	0.20	62.3	9.4
<i>n</i> -ブタノール	0.15	0.05	63.3	8.2
"	0.30	0.10	63.6	8.4
"	0.60	0.20	70.4	8.9
ジ- <i>n</i> -ブチルエーテル	0.15	0.05	59.9	7.6
"	0.30	0.10	63.9	8.5
"	0.60	0.20	68.8	9.4
ジエチルアミン	0.15	0.05	59.7	7.5
"	0.30	0.10	57.2	7.2
"	0.60	0.20	57.1	7.6
アニソール	0.15	0.05	50.3	10.0
"	0.30	0.10	50.5	7.6
"	0.60	0.20	55.2	7.7
亜硝酸トリフェニル	0.15	0.05	48.1	8.8
"	0.30	0.10	22.5	10.4
"	0.60	0.20	0.7	—
テトラブトキシチタン	0.15	0.05	69.7	9.6
"	0.30	0.10	67.4	9.7
"	0.60	0.20	49.7	10.0

少量の添加によって、重合率を無添加の場合よりも最大 10% くらい高めることができた。しかし、重合体中の *n*-ヘプタン可溶部の比率はこのような第三成分の添加によってあまり変化しないか、またはいく分増大する場合が多く、重合体の立体規則性が増すとは考えられなかった。この点プロピレンの重合の場合と異なる。

3.9 重合体の結晶性

本報の方法で得られたポリ(3-メチルブテン-1)の結晶性はかなり高い。重合後の粉末を *n*-ヘプタンで抽出分離し、X線図によって可溶部と不溶部とを比較した結果では、結晶構造は同じであり、可溶部の結晶性が劣る。また、二、三の重合体について重合後の粉末を一度溶融すると冷却後に融点が溶融前の 240~242°C から 290~295°C まで上昇することを認めた。溶融前後の重合体について、X線干渉曲線をとって比較した結果によると、図 12 に示したよう

図 12 重合体の X 線干渉曲線

A：未抽出 B：*n*-ヘプタン抽出後
C：A を 315°C で 15 分溶融後冷却

に、一度溶融することによって結晶化度がいちじるしく高まることが明らかになった。しかし、干渉曲線のピークの位置および相対強度は溶融の前後で変化しない。このことから、ポリ(3-メチルブテン-1)の融点が溶融の前後で著しく変化する理由は結晶構造の変化によるものではなく、単に結晶化度の増大、または結晶の大きさの増大によるものと考えられる。

27) G. Natta et al., *Makromol. Chem.* 23, 258 (1957).

28) G. A. Razvaev et al., *Vysokomol. Soed.* 1, 1691 (1959).

29) G. A. Razaev et al., *ibid.* 2, 404 (1960).

30) 児玉, 新, 工化 64, 1140 (1961).

4 総 括

塩化チタン(III)-トリエチルアルミニウム系触媒による 3-メチルブテン-1 の重合を 45~90°C で検討し, 次の結果を得た。

(1) 触媒成分のモル比 $[Al(C_2H_5)_3]/[TiCl_3]$ によって, 触媒の重合活性が変化し, モル比 1.5 付近で活性は極大となる。重合体の結晶性および融点はモル比の大きいものほど低下する。

(2) 重合の初期速度は触媒濃度の 1 次比例し, 単量体濃度のあまり大きくない範囲では単量体濃度の 1 次比例する。

(3) (1) の結果は同じ触媒によるエチレン, プロピレン重合の場合と異なるが, 両者の場合に本質的な重合機構には差がないものとして, 触媒成分のモル比と重合活性の関係が単量体の種類によって異なる理由を考察し, 二つの可能性をのべた。

(4) 重合反応速度は重合の初期, 中期, 後期の三つの部分に分けて考えられる。中期(重合時間 0.5~3 hr)における見掛けの活性化エネルギーは 45~75°C で約 6 kcal/mol となった。

(5) 重合体の *n*-ヘプタン可溶部は不溶部と同様の結晶構造をもつが, 結晶化度は小さい。また, 重合体を一度溶解すると結晶化度が高まり, 融点も上昇する。

(6) 触媒の第三成分として, *n*-ブタノールまたはジブチルエーテルを少量添加すると重合活性は増大する。しかし, プロピレン重合の場合と異なり, アイソタクチック度の増大は認められなかった。

本研究の発表を許可された取締役小林治男博士に深謝する。また, X線測定をお願いした主任研究員温品恭彦博士に感謝する。

p-ジオキセン, 無水マレイン酸およびアクリル酸 β -クロルエチルのラジカル三元共重合†

(昭和 40 年 3 月 18 日 受理)

岩 月 章 治・山 下 雄 也*

p-ジオキセン (PD), 無水マレイン酸 (MANh) およびアクリル酸 β -クロルエチル (CEA) のラジカル三元共重合を行なった。三元共重合体の PD, MANh の組成比は仕込モノマー組成比に無関係に 1:1 であることおよび CEA がかなりの量入ることがわかった。

前報¹⁾のアクリロニトリル (AN) を含む三元共重合と同じ結果を得た。PD-MANh の錯合体と CEA との二元共重合の取り扱いで共重合反応性比はつぎのとおり求めた。

$$r_1K(\text{complex}) = 2.3 \pm 0.5$$

$$r_2/K(\text{CEA}) = 0.48 \pm 0.05$$

ここで *K* は錯合体生成の平衡定数である。以上の結果から PD と MANh の交互生長段階がモノマー状態で錯合体を生成しその錯合体が重合に関与することおよび錯合体の性質について考察した。

CEA と MANh および CEA と MANh の二元共重合も行なった結果つぎの共重合反応性比を得た。

$$\text{CEA-MANh 共重合} \quad r_1(\text{CEA}) = 6.2 \pm 0.5$$

$$r_2(\text{MANh}) = 0.03 \pm 0.5$$

$$\text{CEA-PD 共重合} \quad r_1(\text{CEA}) = 12.9 \pm 1.0$$

$$r_2(\text{PD}) = 0.0 \pm 0.1$$

1 緒 言

ラジカル交互生長段階の機構を明かにする目的で p-ジオキセン (PD) と無水マレイン酸 (MANh) の系を検討しているが, 本研究は PD, MANh およびアクリル酸 β -クロルエチル (CEA) のラジカル三元共重合の結果を報告する。

前報¹⁾において PD, MANh およびアクリロニトリル (AN) のラジカル三元共重合を報告した。それによると, 三元共重合体の PD と MANh の組成モル比が仕込モノマー比に無関係に常に等しいことから, PD と MANh がモノマー状態で 1:1 組成の錯合体を形成し, その錯合体が一つの単位として重合に関与していると考えないと, この三元共重合を説明できないことが判明した。また PD と MANh がモノマー状態で黄色の電荷移動型錯合体を形成することもさきに観察した²⁾。これらの事実から一応重

合に関与している錯合体も電荷移動型錯合体であろうと著者らは想像している。

本研究において AN の代りに CEA を選んで実験を進めた理由は, 第 1 に AN を含む三元共重合の特異な挙動が AN に特有な現象であるかを検討することである。AN と MANh および AN と PD の二元共重合における共重合反応性比が非常に類似していることから, 共重合反応性比の異なる系(ここでは CEA と MANh および CEA と PD の系の共重合反応性比が異なることを確かめた)で実験をする必要がある。第 2 に伊藤らの無水亜硫酸を含む三元共重合の研究³⁾において, AN を含む系は簡単な取り扱いが可能であるが, アクリル酸エステルを含む系では複雑な取り扱いをしなければならないことを指摘しているため, PD-MANh 系での挙動を検討し AN の場合と比較する必要があると考えたからである。

PD, MANh および CEA の三元共重合の外に上述の理由から CEA と PD, および CEA と MANh の二元共重合をそれぞれ行なって, その共重合反応性比を求めたのであわせて報告する。

3) 伊藤, 林, 三枝, 古川, 工化 65, 703, 1634 (1962); 伊藤, 三枝, 古川, 工化 65, 1878 (1962)。

† 本研究を「電荷移動型分子錯合体の重合に関する研究 (第 5 報)」とする。

* Shouji IWATSUKI, Yuya YAMASHITA 名古屋大学工学部合成化学科: 名古屋市千種区不老町。

1) 岩月, 山下, 工化 68, 1138 (1965)。

2) 岩月, 山下, 工化 67, 1470 (1964)。