塩化チタン(Ⅲ)-ビスシクロペンタジエニルジメチル
チタニウム系触媒によるプロピレンの重合†

(昭和 39 年 6 月 16 日 受理)

東 敬一・四方和夫・大庭誠一郎・西野耕治・松村敏勝*

塩化チタン(Ⅲ)とビスシクロペンタジエニルジメチルチタニウム (BCMT) によりプロピレンは容易に重合して高分子量のポリプロピレンを与える。重合速度はプロピレン濃度に比例し、重合時間の経過とともに急激に減少する。また、重合速度は mol 比 BCMT/TiCl₃ に比例して増大するが、mol 比 0.8 以上では mol 比の影響はみられなくなる。BCMT は高濃度の場合 60°C 以上の高温では *n*-ヘプタン溶液中でメタンを発生して分解し濃緑色沈殿を与える。この BCMT の熱分解が本触媒の重合活性の持続性を悪くしているものであり、重合活性を回復させるためには触媒系に新しく BCMT または適当な他のアルキル金属化合物を加えることが必要である。この触媒系による生成ポリプロピレンは Natta 触媒によるポリプロピレンとはほぼ同程度の結晶性を有するものであった。

1 緒 言

プロピレンの立体規則性重合触媒については近年多数の研究が行なわれているが¹⁾、その代表はいわゆる Natta 触媒²⁾であり、このものは塩化チタン(Ⅲ)とアルキルアルミニウムを主体とするものである。また、この触媒を用いたときの重合条件、重合機構についても詳細な検討がなされつつある³⁾。しかし、研究の対象となった触媒系のはほとんどはⅣ族の金属ハロゲン化合物とⅢ族の有機金属化合物(主としてアルキルアルミニウム)の組合せであり、Ⅳ族の化合物同志、とくにハロゲン化チタンと有機チタン化合物を組合せた触媒に関しては二、三の特許がみられるのみである^{4), 5)}。

このような触媒系について研究することは、新しいプロピレンの立体規則性重合触媒の発展に寄与するだけでなく、引いては立体規則性重合機構の解明にも有意義であると考えられ、このような意味において、著者らは塩化チタン(Ⅲ)-ビスシクロペンタジエニルジメチルチタニウム ($(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$ (以後、BCMT と略す)系触媒がプロピレンを容易に高重合させるという事実⁶⁾に着目し、本研究ではこの触媒系によるプロピレン重合の

基本的諸条件を検討し、その触媒作用上の特徴を明らかにした。

2 実 験

2・1 試 料

(a) 塩化チタン(Ⅲ) Stauffer Co. 製, HA グレードのものをゴムキャップ付きのアンブルに秤量して使用した。

(b) BCMT メチルリチウムはエーテル溶液として常法により合成し、あらかじめ濃度を秤定した。ビスシクロペンタジエニルチタニウムジクロリド^{※2}とやや過剰のメチルリチウムとを氷水で冷却しながらアルゴン気流下エーテル中で反応させた⁶⁾。

反応後、反応物を氷水中に投入し、エーテル層を分離し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後エーテルを蒸発させて生成物を取り出した。少量の石油エーテルから -78°C で再結晶して黄橙色結晶をえた。

この物質が BCMT であることはその *n*-ヘプタン溶液を 10% 塩酸で分解したときに、ほぼ理論量のメタンならびに $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ が生成することから明らかである。すなわち、メタン発生量は理論量に対して 96.5% であり、生成した $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ は mp 285°C (文献値 287~287.5°C)、収率は理論量の 94% であった。BCMT の *n*-ヘプタン溶液にヨウ素を加えると紫色の沈殿が生成し、この物質は mp 313°C であって $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiI}_2$ であった (文献値 317~318°C)。

えられた BCMT は光によって分解し易く、また黒い布でおおい光を遮断して 5°C で 1 昼夜放置したときも黒色に変化し、空气中で発火して分解したので、暗所、ドライアイスボックス中で保存した。

(c) *n*-ヘプタン Phillips Co. 製、金属ナトリウム上に還流した後、ウィットマー精留塔で精留し、さらに 4 Å モレキュラーシーブ塔 (内径 3 cm, 塔長 60 cm) を通して脱水した。カールフィッシャー法で測定した水分は 10 ppm 以下であった。

(d) プロピレン Sinclair Co. 製、プロピレン含有率 98%、水分 10 ppm 以下のものを 3 Å モレキュラーシーブ塔 (内径 5 cm, 塔長 110 cm) を通してさらに脱水し、使用した。

(e) アルゴン 市販品をそのまま使用した。

※2 Arapahoe Co. 製、トルエン抽出により精製して使用した。

6) K. Clauss, H. Bestian, *Ann.* 8 (1962).

† 本報告を「塩化チタン(Ⅲ)-ビスシクロペンタジエニルチタニウム誘導体系触媒による α -オレフィンの重合 (第 1 報)」とする。

* Keiichi AZUMA, Kazuo SHIKATA, Seiichiro OBA, Koji NISHINO, Toshikatsu MATSUMURA 徳山曹達株式会社: 徳山市宇徳山

1) たとえば, M. Sittig, *Petrol. Refiner* 39, No. 11, 162 (1960).

2) G. Natta, I. Pasquon, "Advance in Catalysis" XI, p. 1 (1959).

3) (a) J. C. W. Chien, *J. Polymer Sci.* 1, No. 1, 425 (1963); (b) G. Natta, I. Pasquon, A. Zambelli, G. Gatti, *ibid.* 51, 387 (1961).

4) (a) U. S. P. 3,021,319 (1962); *Chem. Abst.* 56, 14480 (1962); (b) U. S. P. 3,000,870 (1961); *Chem. Abst.* 56, 3650 (1962); (c) U. S. P. 3,037,971 (1962); *Chem. Abst.* 58, 2618 (1963).

※1 塩化チタン(Ⅲ)とアルキルチタンハライドの系によるエチレンの重合については, C. Beerman ら (*Angew. Chem.* 71, 618 (1959)) の研究がある。

5) U. S. P. 2,992,212 (1961); *Chem. Abst.* 55, 26541 (1961).

図1 重合装置略図

A: プロピレンポンプ, B: モレキュラーシーブ塔, C: 耐圧ビン,
D: 定温浴, E: ゲージ, F: 重合槽, G: 加熱筒, H: 熱電対系

2.2 重合装置ならびに操作

装置を図1に示した。プロピレンは室温、2 atm にてモレキュラーシーブ塔を通し、ドライアイス-メタノールで冷却したガラス製耐圧ビン (内容 250 ml) に凝縮させた。ついで、耐圧ビンを室温にし、減圧弁で所定圧に調製して重合槽に一定圧のプロピレンを供給した。重合槽は温度計、圧力計をつけた内容 500 ml のステンレス鋼製電磁かきまぜ式オートクレーブで、触媒投入口を有し、その周りに自由に上下できる加熱筒を有している。重合の激しいときには、加熱筒をとり去り水槽で冷却した。重合槽を真空ポンプで引きながら 100°C 以上に約 1 時間加熱乾燥した後、室温に冷却し、重合槽内にアルゴンを満し、触媒投入口から *n*-ヘプタン、塩化チタン (III)、BCMT の順に投入した。塩化チタン (III) および BCMT はアルゴン置換したアンプルに分取しておき、アンプルを切ってただちに内容物を重合槽内に投入し、投入前後のアンプルの重量差から投入したそれぞれの物質の重量を求めた。ついでアルゴン雰囲気下 40°C で 1 時間かきまぜて前処理した。アルゴンをプロピレンで十分置換した後、加熱を始め約 20 分で所定温度に到達させ、またプロピレン圧を調製して所定圧とした。耐圧ビン中の液化プロピレンの減少量から重合速度を次のようにして求めた。耐圧ビンは常に $20 \pm 3^\circ\text{C}$ に保ち、あらかじめ実測しておいた使用プロピレンの 20°C における比重 0.527

を乗じて減少プロピレンすなわち生成ポリプロピレンとし、重合開始後 10 分毎に消費プロピレン $\text{g/TiCl}_3 \cdot \text{g}/10 \text{ min}$ を計算した。このようにして求めた消費プロピレンと実際に生成したポリプロピレンとはよい一致を示した。

重合の初期段階における実験の再現性がとくによくなかったが、これはこの触媒系では、Natta 触媒におけるアルキルアルミニウムのような触媒毒と考えられる微量の酸素、水分などを除去しうる成分が存在していないので、不純物の影響を受けやすいためであろうと考えられる。この再現性の問題については、あ

※3 あらかじめ、加圧下でのプロピレンの *n*-ヘプタンに対する溶解度を各温度で求めて関係図をつくっておき、その図から求めた。

はじめ 40°C で 1 時間前処理を行なうことにより比較的良好な結果がえられるようになった。

生成ポリプロピレンは、約 500 ml のメタノール中に投入し、ろ過後、さらにメタノール-塩酸を加えて数時間かきまぜ、水洗、メタノール洗をくりかえした後ろ別し、風乾した。

3 結果および考察

3.1 プロピレン濃度の影響

触媒の量、組成ならびに重合温度を一定にして、プロピレン圧を 2.1~6.1 atm に変えて重合速度を測定した。図2は重合量と重合時間の関係、図3は重合開始後一定時間経過した後における重合速度とプロピレン濃度^{※3}の関係を示したものである。重合時間 60 分以後の緩慢な重合の段階では、重合速度はプロピレン濃度にほぼ比例しているが、重合初期段階 (開始後 30 分) では重合速度はプロピレン濃度に対してよい直線性を示さない。おそらく、不純物のため初期速度にばらつきがあったものと考えられる。重合速度は重合時間の経過にしたがって減少し、その減少割合は一定でなかった。

3.2 重合温度の影響

プロピレン圧一定およびプロピレン濃度一定下で重合温度を変

図2 プロピレン圧の影響

OR-9: 6.1 atm, OR-22: 2.1 atm, OR-24: 3.6 atm, OR-26: 1.1 atm

表1 塩化チタン (III)-ビスシクロペンタジエニルジメチルチタニウム系触媒によるプロピレンの重合^{a)}

実験番号	TiCl ₃ (mmol)	BCMT (mmol)	BCMT TiCl ₃ (mol比)	プロピレン 圧 (atm)	プロピレン 濃度 (液相中プロ ピレン モル分率)	重合温度 (°C)	重合時間 (min)	重合物収量 (g)
OR-8	3.98	4.10	1.08	6.1	0.180	75	65	72
-9b)	2.61	3.10	1.18	"	"	"	120	63
-10c)	2.50	2.79	1.11	"	"	"	160	62.5
-19	3.06	3.50	1.14	7.1	0.265	65	180	75
-20	2.99	3.24	1.08	"	0.318	55	160	80
-21	3.22	2.95	0.92	"	0.427	40	185	64
-22	3.51	3.24	0.92	3.1	0.074	75	220	35.5
-24	3.00	3.49	1.16	4.6	0.127	"	170	61.5
-26	6.53	7.60	1.16	2.1	0.039	"	150	25
-31	3.14	3.32	1.06	6.1	0.224	67	105	90
-32	3.09	3.21	1.04	4.6	0.265	38	180	20
-33	3.13	3.03	0.97	5.1	0.233	50	195	55
-36	2.67	4.22	1.58	6.0	0.205	67	170	75
-37	1.33	2.73	2.05	"	"	"	150	29
-38	2.63	2.92	1.11	"	"	"	225	85
-39	2.42	2.00	0.83	"	"	"	195	62
-41	2.53	0.72	0.28	"	"	"	175	30

a) *n*-ヘプタン 200 ml, 前処理 40°C, 1 時間, 重合温度 $\pm 2.5^\circ\text{C}$, プロピレン圧 $\pm 0.05 \text{ atm}$

b) 前処理 2.5 時間

c) 前処理なし

図3 一定時間後の重合速度とプロピレン分圧の関係

---○---: 30 min 後, ---□---: 60 min 後, ---△---: 90 min 後,
---●---: 120 分後

えて実験を行なった。図4はプロピレン圧一定、図5はプロピレン濃度一定の下での結果である。重合速度（開始後10分平均、30分、60分、90分および120分後）の対数と $1/T$ の間には図6、図7に示したように直線関係が認められなかった。BCMTは濃度が高い場合には n -ヘプタン溶液中で60~65°Cで容易に分

図4 重合温度の影響Ⅰ（プロピレン圧一定、7.1 atm）

OR-19: 65°C, OR-20: 55°C, OR-21: 40°C

図5 重合温度の影響Ⅱ（プロピレン濃度一定、
モル分率 0.224）

OR-31: 67°C, OR-32: 38°C, OR-33: 50°C

図6 $\log v_p - 1/T$ 関係図Ⅱ

プロピレン濃度一定（モル分率 0.224）の場合

A: 初期 10 min 平均, B: 30 min 後, C: 60 min 後,
D: 90 min 後, E: 120 min 後

図7 $\log v_p - 1/T$ 関係図Ⅰ

プロピレン圧一定（7.1 atm）の場合

A: 初期 10 min 平均, B: 30 min 後, C: 60 min 後,
D: 90 min 後, E: 120 min 後

解をおこすので、重合温度が高い場合には触媒が熱変質をうけることになり、アレニウスプロットからはずれた結果がえられたものと思われる。事実 60°C 以上の温度で重合を行なわせたときには生成ポリマーが緑色に着色していることがあり、このような場合は明らかに BCMT の一部が分解をおこしているといえる。

プロピレン圧一定の重合では重合速度に対する温度の影響が小さいが、これは温度低下による重合速度の低下がプロピレン濃度の増大によって補われるためであり、図4のOR-19とOR-20にみられるように重合温度55°Cと65°Cではほぼ同じ程度のポリマーが生成している。

$v_p = kx_p$ (x_p : 溶液中のプロピレンモル分率, k : 定数) と仮定して、プロピレンモル分率 $x_p = 0.224$ での重合速度を算出し、 $\log v_p$ を $1/T$ に対してプロットしたところ、図7にみられるように40°Cと55°Cの間では $\log v_p - 1/T$ の直線はほぼ一定の傾斜を示したので、40°Cと55°Cでの重合速度から計算した活性化エネルギーを表2に示した。このことは重合の活性化エネルギー

表2 プロピレン重合の活性化エネルギー

$v_p = kx_p$ を仮定し、図7の313°K, 328°Kの値から計算した。

	初期 10 min	30 min 後	60 min 後	90 min 後	120 min 後	平均
活性化エネルギー (kcal/mol)	7.5	8.6	7.2	7.3	9.6	8.1

が、重合開始後の時間の経過いかんにかかわらずほぼ一定であることを示している。このようにして計算された活性化エネルギーの平均値は 8.1 kcal/mol である (表 2)。

3.3 触媒組成と重合速度との関係

塩化チタン(Ⅲ)濃度を一定にして BCMT の濃度を变化させたときの重合速度を検討した。

BCMT/TiCl₃ mol 比を 0.3~2.05 の間で変化させて実験を行ない、結果を図 8 に示した。mol 比が約 0.8 までは mol 比の増大とともに重合速度が大きくなる

が、mol 比が約 0.8 以上になると重合速度はほぼ類似した値を示し、重合時間の経過による活性の変化にもあまり差がみられなくなる。

この触媒系では、BCMT の濃度が 5 g/l 以上になると必ずといってよいほど BCMT の分解がおこり、かえって重合速度が非常に低下するとともに生成ポリマーが緑色に着色した。また濃度が比較的低くても長時間重合させた場合には BCMT の分解が観察された。

図 8 触媒組成の影響

OR-36: BCMT/TiCl₃=1.58, OR-37: BCMT/TiCl₃=2.05
OR-38: " =1.11, OR-39: " =0.83
OR-41: " =0.28

3.4 BCMT の熱安定性

TiCl₃-BCMT 系触媒によるプロピレンの重合反応は、その一成分である BCMT の熱に対する不安定さのため著しく複雑なものとなっている。そこで、*n*-ヘプタン中での BCMT の熱的安定性について、BCMT 単独および塩化チタン(Ⅲ)共存の場合について検討を加えた。内容 100 ml の三口フラスコに BCMT の *n*-ヘプタン溶液を入れ、アルゴン雰囲気下一定温度でかきまぜながら反応させ、反応器にとりつけてあるガスビュレットで分解による発生ガス量を測定し、さらに反応終了後 10%-塩酸を加え分解発生ガスを測定した。またガスクロマトグラフィーにより分解ガス組成の分析を行なった。結果を表 3、表 4 に示した。分解ガ

※4 メタン生成に必要な水素がどこから供給されたかは不明である。

表 3 BCMT の熱分解^{a)}

実験番号	TiCl ₃ (mmol)	BCMT (mmol)	熱分解			10% 塩酸 分解発生ガス 量 (B) (ml)	A+B ^{b)} 理論値 (×100)	反応終了後 沈殿物性状
			温度 (℃)	時間 (hr)	ガス発生量 (A) (ml)			
1	—	2.5	25	5.5	6	—	—	黄色にごり
2	—	"	"	—	—	111	96.5	赤
4	3.0	3.0	"	3.0	10	124	91.8	"
5	"	"	"	"	7	126	91.3	黒緑色
6	—	2.5	50	2.3	10	—	—	黄色にごり
7	3.0	3.0	"	"	16	124	95.9	赤
9	—	2.5	63~65	2.0	102	41	124.3	黒緑色
10	—	"	"	"	98	37	117.4	"
11	3.0	3.0	"	"	121	40	110.2	"
12 ^{c)}	—	2.0	"	"	69	33	100.4	"
13 ^{c)}	—	1.8	"	3.0	24	60	95.0	黄色にごり

a) *n*-ヘプタン 40 ml

b) 理論値は次の式から求めた。(π-C₅H₅)₂Ti(CH₃)₂ → (π-C₅H₅)₂Ti + 2CH₄

c) *n*-ヘプタン 50 ml

表 4 BCMT の熱分解ガス組成^{a)}

実験番号 ^{b)}		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆
4	{ A	—	—	—	—	—
	{ B	99.9	0.1	—	—	—
5	{ A	99.9	—	—	—	—
	{ B	99.9	0.1	—	—	—
9	{ A	97.5	0.7	1.4	—	—
	{ B	96.3	0.8	2.2	—	—
10	{ A	95.9	0.6	2.8	—	—
	{ B	94.0	0.8	4.5	—	—
11	{ A	96.4	1.2	0.9	—	—
	{ B	95.0	3.0	1.1	—	—

a) ガスクロマトグラフィー操作条件 カラム DNP 3 m, 温度 25℃, キャリヤーガス ヘリウム 0.8 kg/cm²G, チャートスピード 300 cm/hr, 組成は重量 % で示した。水素炎イオン化検出器を用いて分析するといずれの場合にも炭素数 4 の異性体が認められたが、ごく微量であった。

b) A: 熱分解後発生ガス, B: 10% 塩酸分解後発生ガス

図 9 BCMT の熱分解 I BCMT 単独の場合

—: 熱分解, ---: 10% 塩酸分解
●: 64℃, ○: 25℃

スはメタンを主成分とし※4, 少量のエタンおよびエチレンを含んでいる。

BCMT 単独のときの分解ガス量と反応時間の関係は図 9 に示したようであり、常温および 50℃ では分解はほとんどおこらず、*n*-ヘプタン溶液はややにごりを生じる程度で黄橙色のままであるが、64℃ では時間の経過とともに褐色を増していき 60 分以内の誘導期間の後急にガスを発生し、液は黒褐色になり黒緑色の沈殿を生じた。続いてこの系に 10% 塩酸を加えるとさらにガスが発生し、全体の発生ガス量は BCMT が完全にメタンになるとして計算した値よりもさらに大きくなることもあるが、これは生成したビスシクロペンタジエニルチタニウム (π-C₅H₅)₂Ti が塩酸と反応して水素を発生したためであると考えられる。塩酸分解発生ガス中に水素が含まれていることは、ガスクロマトグラフィー

図 10 BCMT の熱分解Ⅱ BCMT および TiCl_3 共存の場合

—: 熱分解, ---: 10% 塩酸分解
●: 常温, ○: 50°C, ⊙: 64°C

分析で定性的にはあるが確認した。

塩化チタン(Ⅲ)が共存する場合、すなわち本触媒系では図 10 に示したように BCMT 単独のときにくらべて分解がおこるまでの誘導期が長く、この期間中徐々にガスの発生があり、その後急激なガス発生がみられる。常温、50°C の場合には急激な分解はみられない。また濃度が小さいときも急激な分解反応は長時間みとめられない。これらの結果を総合して、重合温度が高い場合あるいは触媒濃度の大きい場合に観察された重合時間の経過にともなう重合速度の急激な低下は BCMT の熱的不安定性によるものであると結論される。

3.5 重合活性の持続性

塩化チタン(Ⅲ)と BCMT をアルゴン雰囲気であらかじめかきまぜた後、雰囲気水を素に換えると溶液中に存在する BCMT は次式のように水素添加分解を受けて $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$ に還元される^{6)※5)}。

表 5 重合活性の持続性

実験番号	BCMT (mmol)	触媒調整 ^{a)}		水素処理 ^{a)}		重合 ^{b)}	
		時間 (min)	発生ガス (ml)	時間 (min)	分解発生ガス (ml) (%)	時間 (min)	重合物 (g)
2	3.0	90	7	3	60 89.8	120	15
3	"	"	19	60	57 100.2	"	9
4 ^{c)}	"	"	12	30	58 93.8	100 145	53
8 ^{d)}	"	"	10	"	62 96.4	120 135	37
B-2 ^{e)}	1.0	120	—	—	—	120 25	58
-3 ^{f)}	"	"	—	—	—	120 125	55
-4 ^{g)}	"	"	—	—	—	200	24
-5 ^{g)}	"	"	—	—	—	135	26

※5 水素添加分解で生成する $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$ は A. F. Fischer ら (*J. Inorg. Nuclear Chem.* 2, 149 (1956)) の、 TiCl_2 から合成した $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$ と若干物理的性質が異なっている。

図 11 重合活性の持続性

○: BCMT 1 mmol 添加, △: $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 1.7 mmol 添加,
□: BCMT 0.75 mmol 添加

このようなアルキル基を持たないと考えられる系を用いて重合反応を行なわせると、初めは活性があるが短時間の後に重合速度は完全に零になってしまう。このような現象は塩化チタン(Ⅲ)に対して BCMT を少量使用したときにも認められる。触媒活性が零になった時点で新しくアルキル基を有する適当な有機金属化合物として BCMT またはジエチル亜鉛を添加すると再び重合がはじまる。以上の結果を表 5 にまとめて示した。また重合量と重合時間の関係を図 11 に示した。ジエチル亜鉛を加えた場合若干メルトインデックスの増大がみられるが、これは Natta 触媒における分子量低下の作用と類似のものと考えられる⁷⁾。BCMT/ TiCl_3 モル比が大きすぎる場合に BCMT の分解がおこり重合速度が急激に低下したという事実も重合活性の持続に BCMT の適当量の存在が必要であることを示しているものといえよう。

3.6 生成ポリプロピレンの物理的性質

生成ポリマーの物理的性質を表 6 にまとめて示した。ポリマーは結晶化度約 70% であって、Natta 触媒の場合とほぼ同じ程度の結晶性ポリマーであるといえる。Natta 触媒では、プロピレンおよびアルキルアルミニウムへの連鎖移動が分子量および他の物

表 6 ポリプロピレンの物理的性質

実験番号	メルトインデックス ^{a)}	比重 ^{b)} d_4^{20}	結晶化度 ^{c)} (%)	降伏力 (kg/cm ²)	n-ヘプタン抽出残分 ^{d)} (%)
OR-19	0.01	0.9091	67	259	—
-20	0.02	.9087	"	251	—
-21	"	.9095	68	254	—
-22	"	.9133	73	279	—
-24	0.01	.9109	70	280	—
-26	0.08	.9172	77	287	—
-31	0.00	.9108	70	261	—
-32	"	.9118	71	277	—
-33	"	.9141	74	262	—
-36	"	.9130	72	253	—
-37	"	.9149	75	281	—
-38	0.01	.9113	70	243	—
-39	"	.9113	"	252	—
8	0.06	.9145	74	287	96.6
B-3	0.01	.9156	75	290	97.9
-4	0.50	.9163	76	—	93.7
-5	0.35	.9171	77	—	95.4

a) 230°C, 2.16 kg 荷重で測定した。

b) エタノール-水系密度勾配管で測定した。

c) 比重から Natta の式⁸⁾により求めた。

d) 沸騰 n-ヘプタンで 10 時間抽出した。

7) G. Natta, *J. Polymer Sci.* 34, 531 (1959).

8) G. Natta, F. Danusso, G. Moraglio, *Industr. Plast. Mod.* p. 40 (1958).

理的性質にも相当影響しているが、この触媒系では重合条件を相当変化させたにもかかわらず生成ポリマーのメルトインデックスは 0.02 以下ときわめて低く、上に述べたような連鎖移動はきわめて僅かであるといえよう。このことは連鎖移動剤であるジエチル亜鉛を最初から系に加えた 3・5 の実験でも明らかで、この場合に若干の分子量低下がみられるが Natta 触媒における ジエチル

亜鉛の分子量低下効果からみれば微々たるものである。シクロペンタジエニル-チタン結合を含んだ活性中心が、連鎖移動剤の攻撃を立体的に妨げているものではないかと推察される。

終りに、本研究を御指導いただいた京都大学工学部、武上善信教授、徳山曹達株式会社常務取締役、中沢治男氏、同じく取締役研究部長、三好千八氏に深く感謝します。

塩化チタン(Ⅲ)-ビスシクロペンタジエニルジメチルチタニウム系の重合触媒作用*

(昭和 39 年 8 月 13 日 受理)

四方 和夫・西野 耕治・東 敬一*

塩化チタン[Ⅲ][Ⅰ]-ビスシクロペンタジエニルジメチルチタニウム[Ⅱ]系のプロピレン重合触媒作用を検討した結果、(1) Ⅰとビスシクロペンタジエニルチタニウムでは、プロピレンは重合しない。(2) Ⅰ-ビスシクロペンタジエニルジフェニルチタニウムを触媒としてえられるポリプロピレン中には、フェニル基が存在する。(3) Ⅱはエーテル中Ⅰと反応してビスシクロペンタジエニルチタニウムジクロリドを与える。(4) Ⅱはエチレンと反応してプロピレンを与えるが、プロピレンからブテン類の生成はほとんどみられない。(5) Ⅰ-Ⅱ系において、過剰のⅡを水素で分解したものには重合活性はあるが活性の持続性はない。以上のことからこの触媒系においては、三塩化チタン上のチタン-メチル結合が重合の開始反応に寄与していると考えられる。

1 緒 言

一般に有機チタン化合物の熱安定性¹⁾は、 R_nTiX_{4-n} (X : ハロゲン, $n=1\sim4$) において、

であるといわれ、さらにトリメチルチタン、テトラメチルチタンなどは極低温下エーテル溶液として分離されているにすぎない²⁾。しかし、シクロペンタジエニル基が結合することにより、同一チタンのチタン-アルキル結合の熱安定性が增大するといわれ、ビスシクロペンタジエニルジメチルチタニウム (以後、BCMT と略す) に関しては、Clauss ら³⁾ が若干の化学的性質を明らかにしている。

一方、Vries⁵⁾、Bestian⁶⁾ らはメチルチタントリクロリド $TiCl_3(\text{CH}_3)$ によるエチレンの重合反応において、その開始反応が

† 本報を「塩化チタン(Ⅲ)ビスシクロペンタジエニルチタニウム誘導体系による α -オレフィンの重合(第 2 報)」とする。

* Kazuo SHIKATA, Koji NISHINO, Keiichi AZUMA 徳山曹達株式会社：山口県徳山市宇徳山。

1) D. F. Herman, W. K. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* 75, 3877 (1953).

2) K. Clauss, C. Beerman, *Angew. Chem.* 71, 627 (1959).

3) K. Clauss, H. Bestian, *Ann.* 8 (1962).

4) U. S. P. 3,021,349 (1962); *Chem. Abst.* 56, 15547 (1962).

5) H. D. Vries, *Rec. trav. chim.* 80, 866 (1961).

6) H. Bestian, K. Clauss, *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 704 (1963).

チタン-メチル結合へのオレフィンの付加によるものであることを指摘している。

著者らは前報⁷⁾において塩化チタン(Ⅲ)-BCMT 系触媒によるプロピレンの重合について研究した結果を報告したが、本報では上記触媒系の重合開始機構との関連において、塩化チタン(Ⅲ)-ビスシクロペンタジエニルジフェニルチタニウム (以後、BCPT と略す) 系について検討するとともに、BCMT と塩化チタン(Ⅲ)、オレフィンあるいは水素などの反応を行なって BCMT の化学的諸性質を明らかにし、さらに塩化チタン(Ⅲ)-BCMT 系触媒の重合活性点について検討した。

2 実 験

2・1 試 料

(a) 塩化チタン(Ⅲ) Stauffer Co. 製, HA, AA グレード。

(b) BCMT ビスシクロペンタジエニルチタニウムジクロリドとメチルリチウムより合成した。詳細は前報参照⁷⁾。

(c) BCPT⁸⁾ ビスシクロペンタジエニルチタニウムジクロリドとフェニルリチウムを 1 対 2 の割合でアルゴン雰囲気下乾燥エーテル中常温で反応させた。反応終了後黄橙色のエーテル溶液をろ過し、残分をジクロルメタンでよく洗浄し、ろ液と洗液を合せて濃縮すると生成物が黄橙色沈殿としてえられた。粗 BCPT を少量のジクロルメタンに溶解し、これに大量の石油エーテルを加えて再沈殿により精製した。黄橙色結晶。mp (分解) 145.5~148.5°C (文献値 146~148°C)。精製後の収率 60.2%。空気中で比較的長時間安定であるが念のためドライアイス中に保存した。

(d) ビスシクロペンタジエニルエチルチタニウムクロリド⁹⁾

7) 東, 四方, 大庭, 西野, 松村, 工化 68, 347 (1965)

8) L. Summers, R. H. Uloth, A. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 3604 (1955).

9) W. P. Long, D. S. Breslow, *ibid.* 82, 1953 (1960).