トリエチルアルミニウム-塩化チタン(III)系触媒による プロピレンとスチレン誘導体との共重合†

(昭和40年1月8日受理)

林 郁 弥*

トリエチルアルミニウム-塩化チタン(III)系触媒によるプロピレンと、*p*-メチルスチレンならびに *p*-クロルスチレンとの共重合を行ない、生成ポリマーの溶剤抽出、赤外吸収スペクトル、熱酸化ならびに示差熱分析の結果から共重合体の生成を確認した。

共重合物をアセトン抽出分、*n*-ヘプタン抽出分、*n*-ヘプタン抽出残分の三つのフラクションに分け、各フラクションについて共重合組成曲線を求めた。*p*-メチルスチレン、*p*-クロルスチレンのいずれの場合も、アセトン抽出分は他のフラクションとは異なる組成曲線を示し、かなりの単独重合体が生成していることを示した。*n*-ヘプタン抽出残分の145°Cでの熱酸化の誘導期間と、ポリマー中のスチレン誘導体の含量との間には直線関係が成立する。*p*-メチルスチレンと *p*-クロルスチレンの酸化安定化への寄与を比較すると *p*-メチルスチレンの方が大きい。

1 緒 言

先に¹⁾、トリエチルアルミニウム-塩化チタン(III)系触媒によるプロピレンとスチレンとの共重合について報告し、熱酸化に対して安定な共重合体の生成することを報告した。しかし、共重合体の生成と同時に、*n*-ヘプタン抽出残分にアイソタクチックなスチレンのホモポリマーが生成し、共重合体との分離ができなかった。そのために、このフラクションの成型には困難があり、また、共重合体の本質を十分につかむことができなかった。

本報告では、さらに、プロピレンの共重合体についての知見をうるために、より分離の容易であると考えられるスチレン誘導体との共重合を行なった。スチレン誘導体としては、Natta ら²⁾によってチグラ触媒を用いて無定形ポリマーをあたえると報告されている *p*-メチルスチレンと *p*-クロルスチレンを選び、プロピレンとの共重合を行なった。

2 実 験

2.1 試 薬

実験に用いたプロピレン、*n*-ヘプタン、トリエチルアルミニウム、塩化チタン(III)は既報¹⁾と同一のもので、スチレン誘導体は実験室的に合成し、下記のものを使用した。

p-メチルスチレン：*p*-ブロムトルエンからグリニャール試薬をへて合成した³⁾。bp 77~78°C/33 mmHg, $n_D^{25}=1.5396$ 。

p-クロルスチレン：*p*-メチルスチレンと同様に *p*-ブロムクロルベンゼンから合成した。bp 59.0~59.6°C/9 mmHg, $n_D^{25}=1.5630$ 。

いずれの場合も赤外吸収スペクトルより異性体の混在しないことを確認した。

2.2 共重合ならびに後処理

† 本報を「プロピレンの共重合に関する研究(第5報)」とする。第4報：林，工化 67, 633 (1964)。

* Ikuya HAYASHI 東洋紡績繊維技術研究所：滋賀県滋賀郡堅田町本堅田。

1) 林，市川，工化 66, 1350 (1963)。

2) G. Natta, F. Danusso, D. Sianesi, *Makromol. Chem.* 28, 253 (1958)。

3) *Org. Syn.* 28, 28。

既報¹⁾の加圧下での共重合に従って行ない、同様な後処理を行なった。

2.3 共重合物の分析

溶剤抽出， $[\eta]$ ：既報¹⁾により求めた。

組成分析：炭素，水素ならびに塩素の元素分析値より求めた。*p*-メチルスチレン共重合物の抽出残分については、ホモポリマーの混合物から作成した検量線を用い、赤外吸収スペクトルで求めた。

熱酸化，示差熱分析：*n*-ヘプタン抽出残分の一部の試料については既報¹⁾に従い、熱酸化と示差熱分析を行ない、酸化安定性とスチレン誘導体の結合量を求めた。

3 実験結果ならびに考察

3.1 プロピレンと *p*-メチルスチレンとの共重合

プロピレンと *p*-メチルスチレンとの共重合の結果を表1に示す。

仕込みの *p*-メチルスチレンの増加とともに、アセトン抽出分が増加し、それに反し、*n*-ヘプタン抽出残分が減少している。*p*-メチルスチレンの単独重合体では、この条件で大部分がアセトン可溶性である。しかるに、共重合物の *n*-ヘプタン抽出分にも比較的少量の *p*-メチルスチレンを含有していること(表1，図1)，また、後述するごとく *n*-ヘプタン抽出残分が熱酸化に対してポリプロピレンよりかなり安定であることより、共重合体の生成を確認することができる。

表1の結果から既報⁴⁾と同様な取り扱いを行ない、粗ポリマーならびに各フラクションについての共重合組成曲線を求めた(図2)。アセトン抽出分が他のフラクションと異なる組成曲線を示し、*p*-メチルスチレンの含量が非常に大きい。これは、共重合の際に低温から、60°Cに昇温する間に一部 *p*-メチルスチレンの塩化チタン(III)単独、あるいは生成触媒のカチオンの活性種による単独重合が起こったためと考えられる。

生成ポリマーが単一なランダム共重合体でないで、真の値を示すものではないが、全体について、モノマーの反応性比をFineman-Rossのslope intersection method⁵⁾により求め、図

4) 林，工化 66, 1356 (1963)。

5) M. Fineman, S. D. Ross, *J. Polymer Sci.* 5, 269 (1950)。

表1 プロピレン-*p*-メチルスチレン共重合共重合条件: $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_3=1.5$ (モル比), TiCl_3 8×10^{-3} mol, 全モノマー 0.3 mol, *n*-ヘプタン 50 ml, 60°C

実 験 No.	仕 込 Pr/ p-MeSt (mol比)	重合時間 (min)	重合圧力 (kg/cm ²) (ゲージ)		粗ポリマー			アセトン抽出分			n-ヘプタン抽出分			抽 出 残 分				DTA** (mol%)
			初圧	終 圧	収 率 (%)	[η]	p-MeSt 含 量 (mol%)	抽 出 (wt%)	[η]	p-MeSt 含 量 (mol%)	抽 出 (wt%)	[η]	p-MeSt 含 量 (mol%)	残 分 (wt%)	[η]	p-MeSt 含 量 (mol%)		
H-3992	90/10	15	10.5	9.1	17.9	3.27	2.1	4.8	—	60.1	18.5	1.02	9.3	76.7	3.80	1.1	—	
H-3994	80/20	5	8.0	5.5	49.3	2.70	4.9	4.8	0.11	60.1	27.7	0.62	5.4	67.5	3.50	2.2	—	
H-3996	70/30	4.5	9.3	8.2	26.0	2.90	5.2	5.3	0.15	62.7	33.0	1.00	11.1	61.7	3.80	3.6	—	
H-3998	60/40	3.5	6.6	5.8	23.5	2.45	8.5	13.0	0.10	69.7	30.2	0.83	8.7	56.8	3.78	2.6	(1.4)	
H-4000	50/50	3	4.9	4.1	17.3	2.25	12.2	19.4	0.14	79.9	27.9	0.82	13.7	52.7	3.75	3.0	—	
H-4002	35/65	6.5	4.8	4.0	10.6	1.98	23.7	27.6	0.15	86.3	22.0	0.84	12.2	50.4	3.36	5.8	(4.1)	
H-4004	29/71	9	3.7	3.0	9.7	1.85	22.3	34.2	0.14	89.1	20.4	0.93	19.3	45.4	3.39	6.4	(2.8)	
H-3836*	0/100	420	常圧	常圧	26.5	0.12	—	98.5	0.12	99.6	0.7	—	—	0.8	—	—	—	

* 重合条件: $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_3=1.5$, $\text{TiCl}_3=2 \times 10^{-3}$ mol, *p*-MeSt 8×10^{-2} mol, *n*-ヘプタン 15 ml, 70°C

** 示差熱分析の結果からの計算値

図1 ポリ *p*-メチルスチレンおよび共重合物の赤外吸収スペクトル

- (1): ポリ *p*-メチルスチレンアセトン抽出分
 (2): 共重合物 *n*-ヘプタン抽出分 (*p*-MeSt 含量 17.0 mol%)
 (3): 共重合物 *n*-ヘプタン抽出残分 (*p*-MeSt 含量 2.7 mol%)

2に示す反応性比をえた。

3.2 プロピレンと *p*-クロルスチレンとの共重合 プロピレンと *p*-クロルスチレンとの共重合の結果を表2に示す。共重合の条件は *p*-メチルスチレンとの共重合の場合と同一である。

p-クロルスチレン単重合体では *n*-ヘプタン抽出分はこん跡しか存在しない。しかるに、共重合物の *n*-ヘプタン抽出分に *p*-クロルスチレンを含有していること(表2, 図3), また, 後述する *n*-ヘプタン抽出残分の耐酸化性より, 共重合体の生成を確認することができる。

表2の結果から, *p*-メチルスチレンの場合と同様に, 共重合組成曲線ならびにモノマー反応性比を求めた(図4)。この系でもアセトン抽出分は他のフラクションとは異なる組成曲線を示してい

図2 プロピレン-*p*-メチルスチレン共重合組成曲線

$r_1=7.7$, $r_2=0.1$, $\triangle$ —: 粗ポリマー(M_1 =プロピレン, M_2 =*p*-メチルスチレン), $\square$ —: アセトン抽出分 $\bullet$ —: *n*-ヘプタン抽出分, $\circ$ —: 抽出残分

る。これも *p*-クロルスチレンの単重合によるものと考えられる。

また, *n*-ヘプタン抽出分と抽出残分の組成曲線とを比較したとき, 共重合によりポリプロピレンの立体規則性の乱されることを考えると, 当然, *n*-ヘプタン抽出分の方が *p*-クロルスチレンの含量が多いのが妥当であるが, 実験結果では *p*-クロルスチレンの仕込みの多いところで, 抽出残分の方が *p*-クロルスチレン含量が多い。これは *p*-クロルスチレンの仕込みの多いところで, *n*-ヘプタン不溶性の *p*-クロルスチレンのホモポリマーが一部生成していることを示す。

3.3 プロピレン-スチレン誘導体共重合物の熱酸化

プロピレン-*p*-メチルスチレン共重合物ならびにプロピレン-*p*-クロルスチレン共重合物の *n*-ヘプタン抽出残分の酸素吸収曲線

表2 プロピレン-*p*-クロルスチレン共重合

共重合条件: 表1の条件と同一

実 験 No.	仕 込 Pr/ <i>p</i> -ClSt (mol比)	重合時間 (min)	重合圧力 (kg/cm ² 「ゲージ」)		粗ポリマー			アセトン抽出分			<i>n</i> -ヘプタン抽出分			抽 出 残 分			
			初圧	終圧	収 率 (%)	[η]	<i>p</i> -ClSt 含 量 (mol%)	抽 出 (wt%)	[η]	<i>p</i> -ClSt 含 量 (mol%)	抽 出 (wt%)	[η]	<i>p</i> -ClSt 含 量 (mol%)	残 分 (wt%)	[η]	<i>p</i> -ClSt 含 量 (mol%)	DTA (mol%)
H-4006	90/10	2.5	8.5	7.5	25.7	2.22	2.6	3.2	—	45.7	34.8	0.84	2.6	62.0	2.91	0.7	—
H-4008	80/20	5	8.0	—	35.5	1.57	3.9	7.8	0.11	46.4	43.5	0.68	1.4	48.6	2.72	3.8	—
H-4010	70/30	3.5	7.8	7.0	18.5	2.05	5.2	13.2	0.10	65.8	29.8	0.71	3.2	57.0	2.90	1.6	—
H-4014	60/40	3.5	7.2	6.5	11.9	1.95	7.3	12.4	0.11	77.1	24.6	0.67	2.7	63.0	2.65	2.3	(1.4)
H-4026	50/50	10	3.9	3.2	10.7	1.93	6.6	12.3	0.10	81.4	28.3	0.64	4.0	59.4	2.74	4.1	(3.4)
H-4018	35/65	5.5	3.8	2.5	10.0	1.60	11.7	16.6	0.13	75.7	23.8	0.61	4.0	59.6	2.39	6.6	(3.4)
H-4020	20/80	15	3.0	2.8	2.9	0.73	54.7	62.0	0.11	86.5	6.2	—	8.1	31.8	1.90	20.7	(7.4)
H-4130	0/100	10	常圧	常圧	2.1	—	—	74.0	—	—	trace	—	—	26.0	—	—	—

図3 ポリ *p*-クロルスチレンおよび共重合物の赤外吸収スペクトル

- (1): ポリ *p*-クロルスチレンアセトン抽出分
 (2): 共重合物 *n*-ヘプタン抽出分 (*p*-ClSt 含量 5.3 mol%)
 (3): 共重合物 *n*-ヘプタン抽出残分 (*p*-ClSt 含量 2.5 mol%)

図4 プロピレン-*p*-クロルスチレン共重合組成曲線

$r_2=0.1$, $-\Delta-$: 粗ポリマー $r_1=8.8$, (M_1 =プロピレン, M_2 =*p*-クロルスチレン), $-\square-$: アセトン抽出分 $-\bullet-$: *n*-ヘプタン抽出分 $-\circ-$: 抽出残分

図5 プロピレン-*p*-メチルスチレン共重合物の熱酸化

- (1): *p*-MeSt 含量 1.1 mol% (H-3992-H-r)
 (2): *p*-MeSt 含量 2.2 mol% (H-3994-H-r)
 (3): *p*-MeSt 含量 2.6 mol% (H-3998-H-r)
 (4): *p*-MeSt 含量 5.8 mol% (H-4002-H-r)
 (5): *p*-MeSt 含量 6.4 mol% (H-4004-H-r)

酸化条件 145°C, 酸素圧 740 mmHg

図6 プロピレン *p*-クロルスチレン共重合物の熱酸化

- (1): *p*-ClSt 含量 0.7 mol% (H-4006-H-r)
 (2): *p*-ClSt 含量 2.3 mol% (H-4014-H-r)
 (3): *p*-ClSt 含量 6.6 mol% (H-4018-H-r)
 (4): *p*-ClSt 含量 4.1 mol% (H-4026-H-r)
 (5): *p*-ClSt 含量 3.8 mol% (H-4008-H-r)

酸化条件 145°C, 酸素圧 740 mmHg

を図5, 図6に示す。共重合物中のスチレン誘導体の含量の増加とともに酸素吸収の始まるまでの時間は長く, 酸素吸収速度はおそくなる。これらの結果は既報¹⁾で示したように, これら共重合物にはプロピレンのホモポリマーはごく僅かしか存在しないことを示す。つぎに, この曲線の直線部分より酸化の誘導期間を求め, 共重合物中のスチレン誘導体の含量との関係をプロットした(図7)。スチレン誘導体の含量と酸化の誘導期間との間には, ほぼ直線関係が成立する。*p*-クロルスチレン共重合物では前述のごとく, *p*-クロルスチレンのホモポリマーが存在しているから厳密な比較はできないが, プロピレン-*p*-メチルスチレン共重合物と, プロピレン-*p*-クロルスチレン共重合物の両者の間には明らかに差が認められ, プロピレン-*p*-メチルスチレン共重合物の方が熱

図7 プロピレン-スチレン誘導体共重合物のスチレン誘導体の含量と酸化の誘導期間との関係

- $-\bullet-$: プロピレン-*p*-メチルスチレン共重合物
 $-\circ-$: プロピレン-*p*-クロルスチレン共重合物

酸化に対して, より安定である。

3・4 プロピレン-スチレン誘導体共重合物の示差熱分析

共重合物の一部の試料について示差熱分析を行ない, 融点の降下量から既報¹⁾と同様にスチレン誘導体の結合量を求めた(表1, 表2)。この値と 3・3 で求めた酸化の誘導期間との関係を示したのが図8である。ここにプロピレン-スチレン共重合物の結果もいっしょに示した。プロピレン-スチレン共重合物で結合量が 5~6 mol% から急激に酸化の誘導期間が長くなっているのは, 結合量の増加とともにブロック性が増大し, 融点降下への寄与が小さくなったことを示す。

以上の実験結果を総括すると, トリエチルアルミニウム-塩化チタン(Ⅲ)系触媒によるプロピレンと, *n*-メチルスチレンならびに *n*-クロルスチレンとの共重合により共重合体が生成すること, しかし, いずれの場合も一部スチレン誘導体のホモポリマーが生成する。また, 共重合体はそのスチレン誘導体の結合量に比例して熱酸化に対して安定であることが明らかになった。

(昭和 39 年 4 月 3 日, 日本化学会第 17 年会講演)

この研究の発表を許可された東洋紡績繊維技術研究所長森本佐一取締役, ならびに研究の指導をいただいた研究室長山本 晃博士に深謝します。また実験に協力された大野国芳氏に感謝します。

図8 DTA から求めた結合スチレン (誘導体) 量と酸化の誘導期間との関係

△: プロピレン-スチレン共重合物, ●: プロピレン-*n*-メチルスチレン共重合物, ○: プロピレン-*n*-クロルスチレン共重合物

ビシクロ [2,2,2] オクタンカルボン酸ビニルの合成と重合

(昭和 39 年 12 月 3 日 受理)

高 田 純・大 津 隆 行・井 本 稔*

ビニル重合におよぼす置換基効果を考察するため, バルキーな置換基であるビシクロ [2,2,2] オクタン環を持つビニル化合物, すなわちビシクロ [2,2,2] オクタンカルボン酸ビニル (VBOC) を 1,3-シクロヘキサジエンとアクリル酸との Diels-Alder 反応, 水添, 酢酸ビニルとのビニル交換反応によって合成し bp 75~76.5°C/4.5 mmHg のものを得た。ついでアゾビスイソブチロニトリルを開始剤として重合をおこない, その結果から活性化エネルギー 27.5 kcal/mol, $R_p = K[M]^{1.81}[AIBN]^{0.84}$ と得られた。この値はビシクロ [2,2,1] ヘプタンカルボン酸ビニル (VBHC) の活性化エネルギー $E = 26.6 \sim 8$ kcal/mol, $R_p = K[M]^{1.8}[AIBN]^{0.82}$ と酷似し, 立体的な効果はほとんど差が認められなかった。また, そのポリマーのケン化によって得られたポリビニルアルコールの粘度からの分子量も小さく, ビシクロ環特有の破壊的連鎖移動が起きていると推定された。

1 緒 言

著者らは現在までビニル重合におよぼす置換基の効果, とくに立体効果について検討をかさねてきた。研究の方法として, メチル基, あるいはクロル基などが, トランス, シスで置換したときの重合性の違いを考察するのとビシクロ [2,2,1] 環のごとく立体的に大きな置換基がある場合の重合性を検討する場合の二法をとってきた。前者の例としてはプロペニルクロリド異性体¹⁾, プテン

異性体²⁾などの重合性の比較検討があり, 後者の例としてはメタクリル酸ボルニルならびにイソボルニル³⁾, ビシクロ [2,2,1]ヘプタンカルボン酸ビニル⁴⁾ (VBHC) などのビニルエステル, または 5-シアノビシクロ [2,2,1]ヘプテン-2⁵⁾, ビシクロ [2,2,1]ヘプタン-2-ビニル⁶⁾などの重合性の検討がある。今回は VBHC の重合性に対し, ビシクロ [2,2,2]オクタンカルボン酸ビニル (VBOC) の重合性を比較検討し, それらのラジカル重合性におよぼすビシクロ [2,2,1]とビシクロ [2,2,2]環のちがいのついて考察を加えた。

ビシクロ [2,2,1]に対し, ビシクロ [2,2,2]では二重結合が飽和された場合 *endo*, *exo* の立体異性体はなく, その重合性はた

† 本研究を「ビニル重合 (第 106 報)」とする。

* Atsumu TAKATA, Takayuki OTSU, Minoru IMOTO
大阪市立大学工学部: 大阪市住吉区杉本町。

1) 清水, 大津, 工化 67, 112 (1964)。

2) 清水, 大津, 井本, Bull. Soc. Chem. Japan 投稿中, 日化第 17 年会発表。

3) 井本, 大津, 津田, 伊藤, 工化 66, 988, 992 (1963)。

4) 井本, 大津, 福田, 工化 66, 832 (1963)。

5) 井本, 大津, 伊藤, 工化 67, 961 (1964)。

6) 井本, 大津, 高田, 工化 68, 369 (1965)。