メチルアセチレンの重合

(昭和40年8月10日受理)

河合 和三郎^{*1}

Ziegler-Natta 触媒によるアセチレンの重合は Natta により行なわれているが、本報ではメチルアセチレンを Natta 触媒（トリエチルアルミニウムと塩化チタン(Ⅲ)）で重合させたところ、橙色の無定形ポリマーと黒色のいくらか結晶性の認められるポリマーを得た。前者のポリマーは塩化チタン(Ⅲ)量の少ない場合に得られ、後者のポリマーは塩化チタン(Ⅲ)量を増すことによって得られた。このことから2種類のポリマーの生成の原因は塩化チタン(Ⅲ)量によって支配されると考えられた。さらに橙色ポリマーは酸化され易く経時的変化を伴い、赤外吸収スペクトル、元素分析値から確かめられた。黒色ポリマーはこれに反し、幾分酸化を受けているが、かなり安定なポリマーであった。

1 緒 言

アセチレンの重合については、Natta¹⁾ によりトリエチルアルミニウムと塩化チタン(Ⅲ)または塩化チタン(Ⅳ)を用いて常圧重合が行なわれ、黒色の粉末状ポリアセチレンの得られることが報告されており、篠野、神原²⁾ は遷移金属アセチルアセトナートとトリエチルアルミニウムを用いて、アセチレンからポリアセチレンを得ることを報告し、常磁性、電導性およびその構造について詳細に述べられている。二置換アセチレンのチーグラ触媒による3量化反応はまず Franzus ら³⁾ によって行なわれ、後 Lutz⁴⁾ によって種々の置換アセチレンのチーグラ触媒による3量化反応が研究されているが、いずれもベンゼン誘導体収率が高く、ポリマーへの変化率は低いものであった。

本報においては置換アセチレンの一つであるメチルアセチレンの重合を、トリエチルアルミニウムおよび塩化チタン(Ⅲ)を用いて行ない、無定形の橙色ポリマーといくらか結晶性を有する黒色ポリマーの得られることを見出し、その構造について知見を加えた。また前者のポリマーは空気中で経時的変化を伴い橙色から淡黄色に変化し、これは著しい酸化反応を受けているためであることがわかった。黒色ポリマーは経時的変化は少なく色調にはまったく変化はない。このポリマーとカーボンブラックと異なる所は、元素分析により水素が存在すること、赤外吸収スペクトルにより二重結合の存在すること、陽子磁気共鳴吸収を示すことから、重合反応過程において水素は完全に失われているものでないことがわかった。したがって重合反応がかなり活発に進行することによるポリメチルアセチレンの炭化は行なっていないことが確かめられた。しかし重合熱を制御できなかった反応では、元素分析値の水素に著しい低下があり、一部脱水素反応も起こっているものと考えられた。

2 実 験

2・1 メチルアセチレンの合成

メチルアセチレンの合成は Hurd⁵⁾ の方法に従いつぎのようにして行なった。

2・1・1 1,2-ジプロモプロパンの合成 500 g の臭素を 500 ml の四塩化炭素に溶解し、冷却器をとりつけた三つ口フラスコに入れ、ガス導入口より氷冷下にプロピレンを約 15 時間吹き込む。反応の終点は臭素の着色が消失し遂には淡い黄色になり、臭素の臭のなくなった点でわかる。反応後 10% のチオ硫酸ナトリウム水溶液を加えてよくかき混ぜ微量の臭素を除き、有機層を分離後水洗し、ついで塩化カルシウムで乾燥後常圧蒸留した。沸点 136~140°C の留分を好収率で得た（文献値⁵⁾ bp 142°C）。

2・1・2 1,2-ジプロモプロパンの脱臭素によるメチルアセチレンの合成 三つ口フラスコに水酸化カリウム 72 g、*n*-ブタノール 160 ml を加えて水酸化カリウムを加熱溶解させる。ついで油浴上または金網上でバーナーで加熱して反応器中の *n*-ブタノールを還流させながら、分液漏斗より 1,2-ジプロモプロパン 81 g を徐々に滴下する。泡立ちと共にメチルアセチレンが発生するから、あらかじめ冷却器の先端と接続した水冷下のトラップとドライアイス-メタノールバスで冷却したトラップ内に導く。臭化カリウムの沈殿が生成してくるにつれて、ドライアイス-メタノールバス中のトラップにメチルアセチレンを凝縮捕集する。重合実験を行なう前にこのようにしてメチルアセチレンを合成し、所定量を重合に使用した。

2・2 重合方法

内容積 40 ml のステンレス製オートクレーブを重合容器に用い、これをあらかじめドライアイス-メタノールバス中に冷却し、所定量の溶媒 (*n*-ヘキサン) と塩化チタン(Ⅲ)を入れ、またトリエチルアルミニウムの所定量を小さなガラスアンプル内に入れ、これをオートクレーブ内に沈める。ついでアンプル破壊用として小鋼球を入れる。冷却された液化メチルアセチレンの一定量を窒素気流でフラッシュしながらオートクレーブ内に注ぐ。直ちに蓋をして重量差により加えたメチルアセチレン量を秤量した。重合は室温に戻した後、トリエチルアルミニウム入りのアンプルを鋼球によって破壊することにより直ちに開始し発熱するが、無定形ポリマー生成の場合は重合は比較的緩慢であるが、黒色結晶性ポリマー生成の場合、とくにモノマー量の多い場合には重合熱は著

5) C. D. Hurd, R. N. Meinert, L. U. Spence, *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 1138 (1930).

*1 Wasaburo KAWAI 大阪工業技術試験所：大阪市大淀区大淀町北1丁目。

1) G. Natta, et al., *Ital P.* 530,753, July 15 (1955); *Chem. Abst.*, 52, 15128 (1958); *Idem. Atti. Acad. Nazl. Lincei. Rend. Classe Sci. fiz. mat. e nat.*, 25, 3 (1958); *Chem. Abst.*, 53, 13985 (1959); *Idem. Gazz. Chim. Ital.*, 89, 465 (1959); *Chem. Abst.*, 54, 11967 (1960).
2) 篠野、神原、*工化*, 65, 720 (1962); *工化*, 65, 716 (1962).
3) B. Franzus et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 1514 (1959).
4) E. F. Lutz, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 2551 (1961).

しく、直ちに水流中に冷却するか、あるいはあらかじめ水冷しながらアンブルを破壊した。したがって重合はいずれも初期においてかなり進んでいるものと思われる。

重合物はいずれも塩酸を含むメタノール中で数回還流することにより処理したが、触媒切片の除去はこの操作ではむずかしく、元素分析により灰分が検出された。

2.3 赤外吸収スペクトル および 陽子磁気共鳴吸収スペクトルの測定

黄色ポリマーは経時変化が顕著であるから、重合後なるべく短時間の中にスペクトルを測定する場合には、四塩化炭素とねることによりペースト状とし、これを直ちに食塩板にはさんで赤外吸収スペクトルを測定した。その他の場合にはいずれも臭化カリウム錠剤法により測定した。

陽子磁気共鳴吸収は日本電子製 (40 Mc) のものを使用し、プロードライン法により測定した。

3 結果と考察

トリエチルアルミニウムと塩化チタン(Ⅲ)によるメチルアセチレンの重合結果を表1に示す。

表1 メチルアセチレンの重合^{a)}

実験番号	モノ (g)	トリエチルアルミニウム (mol)	塩化チタン(Ⅲ) (mol)	温度 (°C)	重合時間 (hr)	ポリマー 変化率 (%)	色調	AlEt ₃ -TiCl ₃ (mol比)
2	6.9	8.6×10 ⁻³	1.29×10 ⁻³	室温	36	20.2	橙	6.65
3b)	18.5	8.6×10 ⁻³	2.58×10 ⁻³	室温	—	—	—	3.32
4	6.0	4.3×10 ⁻³	1.29×10 ⁻³	20	42.5	15.2	橙	3.32
5	7.6	8.6×10 ⁻³	1.29×10 ⁻³	20	67.0	21.0	橙	6.65
6	3.4	4.3×10 ⁻³	1.29×10 ⁻³	20	19.0	73.8	橙	3.32
7	5.4	8.6×10 ⁻³	1.84×10 ⁻³	20	67.0	70.5	橙	4.65
8	7.6	8.6×10 ⁻³	2.58×10 ⁻³	20	47.0	68.5	黒	3.32
9	7.4	4.3×10 ⁻³	1.29×10 ⁻³	20	18.0	21.6	橙	3.32
10	5.1	4.3×10 ⁻³	2.58×10 ⁻³	20	24.0	11.7	黒	1.68
11	11.8	8.6×10 ⁻³	2.58×10 ⁻³	20	1.0	72.0	黒	3.32
12	9.2	8.6×10 ⁻³	2.58×10 ⁻³	20	1.0	70.0	黒	3.32

a) 溶媒 (*n*-ヘキサン) は No.2 では 1 ml, No.4 では 10 ml, それ以外はすべて 5 ml を使用。

b) 本実験条件では著しい重合熱を伴い爆発。

表1からわかるように、2種類のポリマーの生成条件は、トリエチルアルミニウムと塩化チタン(Ⅲ)のモル比には依存しておらず、むしろ触媒量とくに塩化チタン(Ⅲ)量の大小に依存していることがわかる。そして黒色ポリマーが塩化チタン(Ⅲ)量を増すことによって得られることから、塩化チタン(Ⅲ)の表面にモノマーがより多く吸着されている状態、すなわち多分子吸着または生成ポリマーから金属切片を完全に除くことが困難で、灰分として相当量認められることから遷移金属であるチタンとトリエチルアルミニウムからのアルミニウムがメチルアセチレンと重合段階においてある種の結合を形成しているものと考えられる。さらに塩化チタン(Ⅲ)のみでは重合せず、トリエチルアルミニウムの共存下においてのみ重合を開始するのであるから、本触媒系によるメチルアセチレンの重合は配位重合機構で進むものと推察される。

ポリメチルアセチレンは黄色、黒色いずれも触媒切片を除去することは困難で、元素分析の結果灰分が認められ、また酸化による経時変化のためポリマー中に酸素量が存在し、これは特に黄色ポリマーにおいて顕著であり、図1に示すように重合直後のポリマーでは 1620~1690 cm⁻¹ に幅広い吸収が認められるが、経時変化を受けたポリマーでは 1725 cm⁻¹ 付近に強い吸収を示し、これは明らかにカルボニル基によるものであり、先の 1620~1690 cm⁻¹

図1 ポリメチルアセチレン (黄色) の赤外吸収スペクトル
---: No.7 黄色ポリマー (CCl₄ ペーストとして測定)
—: No.7 経時変化したポリマー (KBr 錠剤として測定)

図2 ポリメチルアセチレン (黒色) の赤外吸収スペクトル
の吸収は肩バンドとして認められるにすぎない。これに対し黒色ポリマーは経時変化を受けた後においてもカルボニル基の吸収は認められず、図2に示すように 1630 cm⁻¹ 付近にやや幅広い吸収を示し、二重結合が変化を受けていないことを示している。

一方、X線回折測定の結果黒色ポリマーには $2\theta=25.5^\circ$ に回折を示したに反し、黄色ポリマーではわずかに $2\theta=12^\circ$ 付近に幅広いなだらかなピークを示すのみで無定形と考えられた。また陽子磁気共鳴吸収スペクトルではこの両者の差異は顕著に現われ、黄色ポリマーではかなりの Narrowing が認められ、 $\Delta H_{msl}=0.43$ ガウスであるのに反し、黒色ポリマーでは $\Delta H_{msl}=1.34$ ガウス(試料 No. 8) および $\Delta H_{msl}=2.20$ ガウス(試料 No. 10) であり、先のX線回折の結果と併せ考え、黄色ポリマーは無定形ポリマーであり、黒色ポリマーは結晶性ポリマーであることがわかる。陽子磁気共鳴吸収スペクトルは図3に示す。

一般に高分子の固体状態での陽子磁気共鳴吸収の微分曲線において、その吸収幅の広いもの、吸収幅の狭いもの、前二者が重畳したものに大別される。つまり Crystalline 構造または架橋構造に由来するポリマーの rigid part のため、吸収幅の広がり (broadening) が起こる場合と amorphous 構造に基づく motional part (分子運動している部分) のため吸収幅の narrowing が生ずることが知られている。また rigid と motional の二つの部分が重な

表2 ポリメチルアセチレンの元素分析^{a)}

ポリマー	元素分析値 (%) ^{b)}				備考
	C	H	O	灰分	
番号 2	67.10	7.51	19.19	6.2	黄色ポリマー
番号 7	55.67	6.62	20.41	17.3	〃
番号 8	85.90	1.90	5.0	7.2	黒色ポリマー
番号 10	84.19	6.67	5.85	3.38	〃

a) 本分析値は1週間以上の経時変化を受けた試料についての値。

b) ポリメチルアセチレンの理論値は C: 90.0%, H: 10.0% である。

っている場合スペクトルはその二つの分の重ね合せのスペクトルが得られる。これらのことはポリエチレン⁶⁾, ポリ四フッ化エチレン⁶⁾, ポリプロピレン⁶⁾ についてすでに報告されている。しかし broadening なスペクトルを与える場合, 結晶構造に由来する部分と架橋構造に由来する部分をスペクトルから簡単に分離して決めることはむずかしい。

本報で得られた黒色ポリメチルアセチレンは黄色ポリマー

図3 ポリメチルアセチレンの陽子磁気共鳴吸収

A: 黄色ポリマー, B: 黒色ポリマー

に比しX線的に結晶性部分のあること ($2\theta = 25.5^\circ$ のピーク) から結晶構造を持っていると考えられ, またポリマー中に二重結合の存在が赤外吸収スペクトルにより認められることからひんぱんに架橋を起こしているとは考えにくい, トルエン, ベンゼン, キシレン, テトラリンなどのポリオレフィンの溶媒には溶けず, また他の溶媒も見当たらないので, この不溶性の原因は架橋反応が伴っているためとも考えられるが, 詳しくはわからない。また黄色ポリマー, 黒色ポリマーともに酸化される以前では共に明瞭に二重結合の吸収を示すが, 黄色ポリマーのみが酸化を受け易くカルボニル基に変化していく事実は, 黄色ポリマーが amorphous 構造に富み, motional part が多く, 黒色ポリマーは crystalline 構造に富むため rigid part が多いことにより, 黄色ポリマーでは酸素と反応し易く, 黒色ポリマーでは逆に困難になるためだと考えられる。その他, 黄色ポリマーと黒色ポリマーの赤外吸収スペクトルを $800 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 領域において比較すると図4に示すように黄色ポリマーの重合直後のものは $890, 1020 \text{ cm}^{-1}$ に2本の吸収がみられるが, 経時的変化によって 890 cm^{-1} の吸収はほ

図4 ポリメチルアセチレンの赤外吸収スペクトル

I: 黒色ポリマー (試料 No. 10), II: 橙色ポリマー (試料 No. 7, CCl_4 ベーストとして測定), III: 黄色ポリマー (試料 No. 7)

とんど消失したかのように平坦となり, 1020 cm^{-1} の吸収は幅広く $1000 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ に及ぶ。これはカルボニル基の吸収 $1700 \sim 1750 \text{ cm}^{-1}$ の出現と併せ考えると二重結合の酸化によるものと考えられる。一方, 黒色ポリマーは 870 cm^{-1} に吸収を示し, これは 1620 cm^{-1} の二重結合の吸収が経時変化を示さないのと同様

酸化を受けないと考えられ, 長時間放置後もスペクトルに変化を示さなかった。したがってこれら2種類のポリマーは構造の相違によって生ずるものと考えられるが, 上に示す推定構造のいずれかによるものと考えられる。

以上の結果から, メチルアセチレンをトリエチルアルミニウムと塩化チタン(III)の触媒によって無定形の橙色ポリマーおよび黒色の結晶性のあるポリマーが得られ, 前者は経時変化によって黄色となり, 赤外吸収スペクトルから酸化に基づくものであることが明らかとなり, 後者は塩化チタン(III)量を増すことによって得られることから, 塩化チタン(III)表面での多分子吸着またはトリエチルアルミニウムと塩化チタン(III)より生成する錯合体とメチルアセチレンと重合段階においてある種の結合を形成しているものと考えられる。しかも重合は立体規則性重合である。経時的な変化は橙色ポリマーにおいて著しく, 黒色ポリマーでは少なく, X線的には結晶性であり陽子磁気共鳴吸収においても橙色ポリマーと異なり, したがってメチルアセチレンのトリエチルアルミニウムと塩化チタン(III)による重合では, 塩化チタン(III)量の増減によって2種類のポリマーを生じる立体規則性重合である。しかし, 触媒切片のポリマーからの除去はむずかしく, また重合熱のため脱水素反応が起きていることを認め, そのためにポリメチルアセチレンの炭素, 水素元素分析値は理論値より少ないものと考えられる。

6) R. L. Collins, *J. Polymer Sci.*, 27, 67 (1958); D. W. McCall, W. P. Slichter, *J. Polymer Sci.*, 26, 171 (1957); W. P. Slichter, E. R. Mandell, *J. Phys. Chem.*, 62, 334 (1958); W. P. Slichter, D. W. McCall, *J. Polymer Sci.*, 25, 230 (1957).