塩化チタン(III)-エチルアルミニウムセスキクロリド-第三成分系触媒によるプロピレン重合における触媒原料組成の影響*

(昭和40年3月29日受理)

池上 裕夫・久村 寛治・町田 和夫*

塩化チタン(III)-エチルアルミニウムセスキクロリド(EASC)-ジ-*n*-ブチルエーテル(BE) 触媒によるプロピレン重合について研究した。結果は BE/EASC モル比によって最もよく整理された。重合速度は BE/EASC $\approx$ 1.5, ポリマーの立体特異性は 0.75 $\sim$ 1.0 にて最大となり, ポリマーの平均分子量は BE/EASC とともに増大した。その他の EASC 三元触媒も BE 系と同様に整理された。本触媒の機構について考察し, BE/EASC $\leq$ 1.0 の領域では, $2\text{AlEt}_2\text{Cl} + 2\text{n-Bu}_2\text{O} \longrightarrow (\text{AlEt}_2\text{Cl})_2 + 2(\text{AlEtCl}_2 \cdot \text{n-Bu}_2\text{O})$ によって生成するジエチルアルミニウムモノクロリドが活性化剤として, 残存する EASC が禁止剤として作用すること, 1.0 $<$ BE/EASC の領域では, $(\text{AlEt}_2\text{Cl})_2 + \text{n-Bu}_2\text{O} \longrightarrow 1/2(\text{AlEt}_3)_2 + (\text{AlEtCl}_2 \cdot \text{n-Bu}_2\text{O})$ によってトリエチルアルミニウムが生成していることなどを推定した。

1 緒 言

低級 α -オレフィンの立体特異性重合に関しては, 内外において既に多数の報文, 特許が発表されており¹⁾, プロピレンの場合にかぎっても, 提案された触媒の種類はおびただしい数にのぼっている。現在プロピレンの立体特異性重合に実用されている触媒は, 塩化チタン(III) (特に塩化チタン(IV))をアルミニウムで還元し, かつ活性化処理をほどこした, たとえば米国 Stauffer 社製塩化チタン(III) AA) とジエチルアルミニウムモノクロリドを主体としたものといわれているが, 近年, プロピレン重合能のない塩化チタン(III)-エチルアルミニウムジクロリド系, あるいは重合能が低く 実用に適さない塩化チタン(III)-エチルアルミニウムセスキクロリド系に, 第三成分としてエーテル, アミンなどのような電子供与体, 第四級アンモニウム塩, またはアルカリ金属ハライド等を添加することによって, 実用に十分な重合活性を有し, かつ立体特異性の点でも優れた触媒を得ようとする試みが多数提案されている²⁾。

これらのいわゆる三元触媒のうち, アルキルアルミニウムジハライドを用いた触媒については, いくつかの報文があり, Natta ら³⁾ は立体特異性の極めて高いポリプロピレンが得られると述べ, Zambelli ら⁴⁾ は, $2(\text{AlRX}_2)_2 + 2\text{D} \rightarrow 2(\text{AlX}_3 \cdot \text{D}) + (\text{AlR}_2\text{X})_2$ (Dは添加第三成分)なる反応により生ずるジアルキルアルミニウムモノハライドが触媒の有効成分であるとし, Coover ら⁵⁾ は, 重合活性ならびにポリマーの立体特異性が第三成分/ AlRX_2 モル

比に依存し, 最適モル比は 0.5 $\sim$ 0.7 にあること, 第三成分の塩基性が増大するほど重合活性が大きいこと, 重合速度は $\text{AlRX}_2/\text{TiCl}_3 > 0.5$ ではモノマーおよび三塩化チタン濃度について一次であり, 重合の見掛けの活性化エネルギーは 8.7 kcal/mol, 連鎖移動のそれは約 14 kcal/mol であることなどを明らかにし, Hirooka ら⁶⁾ は得られるポリプロピレンの分子量分布が広いと述べている。

この他に, 電子供与体を第三成分に用いた触媒については, 中野ら⁷⁾, 児玉ら⁸⁾, Vesely ら⁹⁾の塩化チタン(III)-トリエチルアルミニウム系によるプロピレンの重合, Boor¹⁰⁾の塩化チタン(III)-ジエチル亜鉛系によるプロピレンの重合, 村橋ら¹¹⁾の塩化チタン(III)-トリエチルアルミニウムまたはジエチルアルミニウム系によるスチレンの重合, 山本ら¹²⁾の塩化チタン(IV)-トリエチルアルミニウム系によるブタジエンの重合などの報告があるが, アルミニウムセスキハライドを用いた三元触媒については, 特許以外に未だ発表された研究報告はない。本報では, 種々第三成分を変えたエチルアルミニウムセスキクロリド三元触媒の, プロピレン重合における各触媒原料組成の影響について検討し, さらに本触媒の作用機構について考察を加えた。

2 実 験

2.1 原料と試薬

塩化チタン(III) AA : 米国 Stauffer 社製。

エチルアルミニウムセスキクロリド (EASC) : 米国 Texas Alkyls 社製。ヘプタンにて 1.68 mmol/ml に希釈して用いた。

ジ-*n*-ブチルエーテル (BE) : 市販特級品をモレキュラー・シーブス 5 Å にて脱水して用いた。

ジエチルアミノジクロロホスフィンオキシド (DADCPO) : 富士化成(株)製。

テトラキスジエチルアミノチタン (TDAT) : D. C. Bradley

6) M. Hirooka, H. Kanda, K. Nakaguchi, *Polymer Letter*, 1, 701 (1963).

7) 中野, 松村, 佐々木, 第9回高分子討論会要旨集, A-26, A-32, A-35 (1960).

8) 児玉, 新, 工化, 64, 1140 (1961).

9) K. Vesely, J. Ambroz, et al., *J. Polymer Sci.*, 55, 25 (1961).

10) J. Boor, Jr., *J. Polymer Sci.*, C 1, 257 (1963).

11) 村橋, 結城, 畑田, 第11回高分子討論会要旨集, 97(1962).

12) 山本, 尾本, 他, 工化, 68, 362 (1965).

*1 本報告を「アルミニウムセスキクロリド三元触媒による α -オレフィンの重合 (第1報)」とする。

*2 Hiroo Ikegami, Hiroharu Kumura, Kazuo Machida 徳山曹達株式会社, 徳山市大字徳山。

1) 最近の総説としては, 鍵谷, 有機合成協会誌 22, 785 (1964).

2) たとえば, 特公昭 36-20743, 同 36-20898, 同 37-17148, 同 38-1145.

3) G. Natta, I. Pasquon, et al., *J. Polymer Sci.*, 51, 392 (1961).

4) A. Zambelli, J. Dipietro, G. Gatti, *J. Polymer Sci.*, A 1, 403 (1963).

5) H. W. Coover, Jr., F. B. Joyner, et al., Symposium on metal alkylcatalyzed polymerizations, 145th ACS Meeting, Sept. 1963, New York または H. W. Coover, Jr., *J. Polymer Sci.* C 4, 1511 (1963).

ら¹³⁾の方法に従って合成した。

エビクロルヒドリン (ECH), 1,4-ジオキサン (DOX), ジグライム (DG), ビペリジン (PPD): 市販特級品。

プロピレン: 米国 Sinclair Refining 社製 PP グレード。純度 99.2 mol % (他はプロパン)。

ヘプタン: 米国 American Mineral Spirit 社製 PP グレード。*n*-ヘプタン 48 vol %, イソヘプタン 45 vol %, *C*₇ ナフテン 7 vol % よりなる。精留して用いた。

メタノール: 市販 1 級品。

テトラリン: 市販特級品を金属ナトリウムで脱水後真空蒸留して精製した。

室素: 市販品を、常法により還元銅にて脱酸素後、モレキュラー・シーブス 5 A にて脱水して用いた。

2.2 重合装置および操作

重合装置の概略を図 1 に示す。

図 1 重合装置

1: 真空ポンプ, 2: 水素, 3: プロピレン, 4: 窒素, 5: 減圧弁, 6: 試料導入口, 7: ガス導入口, 8: ガス排出口, 9: 電磁かきまぜ機, 10: 温度計管, 11: 温度記録計, 12: 電気ヒーター, 13: 圧力計, 14: ガス排出口, 15: ヘプタン貯槽

重合槽は内容積 1,300 ml のステンレス製オートクレーブであり、電磁かきまぜ機 (回転数 300 rpm), 試料導入口, ガス導入口, ガス排出口, 温度計管, 圧力計を有する。温度測定はクロメル-アロメル熱電対により、温度記録計に記録される。

重合槽を室素置換して、60~80°C で真空に 30 分保持して内部を十分に乾燥した後放冷する。室素を流しながら試料口からヘプタン 500 ml, 塩化チタン(III) AA 2.52 mmol^{*3}, 第三成分, EASC の順序に導入する。塩化チタン(III) AA はガラスの小アンプルに秤量しておき、第三成分および EASC はいずれも注射器にて所定量を取った。

触媒原料導入後、かきまぜ、加熱を開始し、20 分間で 70°C に上昇せしめ、ついでプロピレンを分圧 3.7 kg/cm² に達するまで導入して重合を開始し、以後プロピレンをたえず導入してプロピレン分圧 (3.7 kg/cm²) および温度 (70°C) を一定に保ちながら重合させ、2.5 時間後にプロピレンの導入を止め、重合槽内の残留プロピレンを排出し、雰囲気気を室素に置換するとともにかきまぜを止め、重合槽を冷却する。

2.3 ポリマーの処理回収操作

冷却した重合槽内内容を 1 l ビーカーに移し、メタノール 200~300 ml を加えて触媒を溶解させ生成ポリマーをロ別する。ロ液はヘプタンとメタノールの 2 層よりなり、ヘプタン層には無定

形ポリマー、メタノール層には触媒が溶解している。ヘプタン層から溶媒を蒸発させて得られるポリマーは、メタノールが飽和している冷ヘプタンに可溶性のポリマー (cold Heptane Soluble Polymer) であり、以後 cHSP と略記する。ロ過残留物はメタノールが飽和している冷ヘプタンに不溶性のポリマー (cold Heptane Insoluble Polymer) であって、以後 cHIP と略記する。cHIP はメタノール約 500 ml に一夜浸漬した後、ロ過、乾燥した。

cHIP について二、三の物性値を測定した。ヘプタン抽出はソックスレー抽出器にて 10 時間抽出を行なった。以後抽出ポリマーを hHSP (hot Heptane Soluble Polymer), 抽出残留物ポリマーを hHIP (hot Heptane Insoluble Polymer) と略記する。極限粘度はテトラリン溶液とし 135°C で測定した。熔融粘度指数 (MI と略記) は ASTM D-1238-57 T に従い、230°C, 2.16 kg 荷重にて測定した。

2.4 結果の表示

重合速度は、得られたポリマーの収量より消費されたモノマー量を求め、塩化チタン(III) 1 mol 当り、重合時間 1 時間当りのモノマー消費量 (mol C₃H₆/mol TiCl₃・hr) で表わした。したがって重合時間 2.5 時間の平均速度を示している。一般に塩化チタン(III) 複合触媒によるプロピレン重合においては、重合速度は時間の経過とともに変化する^{14,15)}。EASC 三元触媒において、重合速度がどのような経時変化をするか、その詳細は未だ明らかでないが、本報では触媒原料組成以外の条件が同一であるので、重合時間 2.5 時間の平均重合速度で結果を整理した。 $\bar{r}$ は全固形ポリマー (total Polymer = cHSP + cHIP, tP と略記) についての値であり、 $\bar{r}_{cHIP}$ は cHIP についての値である。

ポリマーの立体特異性は全固形ポリマーに対する熱ヘプタン不溶性ポリマーの割合 (hHIP/tP) × 100 (wt %) で示した。ただし、ECH, DG, DOX, PPD 系では cHSP を回収していないので (hHIP/cHIP) × 100 を用いた。

ポリマーの平均分子量の尺度としては、135°C のテトラリン溶液の極限粘度 [η] (dl/g) を用いた。粘度を測定しなかった場合は熔融粘度指数 MI を用いた。

3 結 果

3.1 第三成分としてジ-*n*-ブチルエーテルを用いた触媒

塩化チタン(III) AA-EASC-BE 系 (以下 BE 系と略記) について、触媒原料組成の影響を詳しく検討した。すなわち塩化チタン(III) AA 使用量を一定 (2.52 mmol) とし、EASC 使用量^{*4}を EASC/TiCl₃ モル比 (以下 EASC/Ti と略記) = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 と変え、さらに各系列にて BE/EASC モル比を変化させた。実験結果は重合速度、立体特異性、極限粘度ともに EASC 使用量のいかによらず、同一 BE/EASC ではほぼ同じ値であり、したがってこれらは BE/EASC との関係によって最もよく整理されるものであった。

重合速度 $\bar{r}$ は図 2 に示したように、BE/EASC ≈ 1.5 にて最大値 330~370 mol C₃H₆/mol TiCl₃・hr となり、ポリマーの立体特

13) D. C. Bradley, I. M. Thomas, *J. Chem. Soc.*, 1960, 3857 (1960).

*3 塩化チタン(III) AA は TiCl₃・1/3 AlCl₃ なる組成のものとして計算した。

14) G. Natta, I. Pasquon, *Advance in Catalysis*, 11, 1 (1959).

15) 慶伊, 高木, 他, 触媒, 5, 243 (1963).

*4 EASC は Al₂Et₃Cl₃ として計算した。

図2 BE系触媒の重合特性：重合速度とBE/EASCの関係

図3 BE系触媒の重合特性：立体特異性および極限粘度とBE/EASCの関係

図4 その他の第三成分を用いた触媒(1)
●: DADCPO ○: TDAT

異性 (hHIP/tP) × 100 は図3に示したように、BE/EASC ≈ 0.75 ~ 1.0 にて最大值 90~95% を示した。ポリマーの極限粘度 $[\eta]$ は図3に示したように、BE/EASC の増大とともに、漸次増大した。

3.2 その他の第三成分を用いた触媒

BE 以外の第三成分を加えた系については、EASC/Ti=1.0 の場合についてのみの検討した。第三成分として多価アミド、多価エーテルを用いた場合には、アミド結合またはエーテル結合の当量と EASC のモル数の比を用いると、BE の場合と同様に実験結果が最もよく整理され、図4および図5^{*5}に示されているように、重合速度、ポリマーの立体特異性および極限粘度 (または MI) と官能基当量/EASC モルの関係は BE 系触媒の場合と全く同じ傾向であった。すなわち、重合速度はアミド、アミノまたはエーテル結合/EASC ≈ 1.5 にて最大值を示し、立体特異性はアミド、アミノまたは、エーテル結合/EASC ≈ 1.0 にて最大值を示した。また平均分子量はアミド、アミノまたはエーテル結合/EASC の増大とともに増大した。

図5 その他の第三成分を用いた触媒(2)
●: ECH, ○: DOX, △: DG, □: PPD

TDAT, DOX, DG を用いた各触媒が、それ自身と EASC とのモル比ではなくて、アミド結合またはエーテル結合当量/EASC モルをとることによって、その他の第三成分を用いた系と同様に整理されたことは、これら第三成分がアルミニウム有機金属化合物と、それぞれのもっている官能基の数に応じて、1:4, 1:2, 1:3 のコンプレックスを生成することを示している。さらに、ここに扱った第三成分系が総て BE 系触媒の場合と全く同一の傾向を示したことは、アルミニウムセスキクロリドを用いる三元触媒の代表としてどれか一つの触媒、たとえば BE 系触媒について詳しく検討すれば、他はこれと同様に考えて差支えないことを示している。

4 考 察

BE 系触媒を代表として、EASC 三元触媒の機構について考察する。

hHIP, hHSP および cHSP 生成反応の成長速度が、温度およびモノマー濃度が一定の条件において等しいとすれば、 $\bar{r}$ は全活性点数に、そして $\bar{r}_{hHIP}$, $\bar{r}_{hHSP}$ および $\bar{r}_{cHSP}$ はそれぞれ hHIP, hHSP および cHSP 生成反応の活性点数に比例する。ここで定

*5 図5の ECH, DOX, DG, PPD 各系触媒において、立体特異性が第三成分/EASC によってあまり変化していないのは、(hHIP/cHIP) × 100 を代用したためであって、BE 系においても (hHIP/cHIP) × 100 の値は同じ傾向を示した。

義により, $\bar{r}_{hHIP}$, $\bar{r}_{hHSP}$ および $\bar{r}_{cHSP}$ は次式で表わされる。

$$\bar{r} = \bar{r}_{hHIP} + \bar{r}_{hHSP} + \bar{r}_{cHSP} \quad (1)$$

$$\bar{r}_{hHIP} = \bar{r} \times \frac{hHIP}{tP} \quad (2)$$

$$\bar{r}_{hHSP} = \bar{r} \times \frac{hHSP}{tP} \quad (3)$$

$$\bar{r}_{cHSP} = \bar{r} \times \frac{cHSP}{tP} \quad (4)$$

ここに, hHIP, hHSP, cHSP, tP は一定条件におけるそれぞれの収量を表わす。

これらを図6に示した。

図6 BE 系触媒の重合特性：各種ポリマーの生成速度と BE/EASC の関係

● : EASC/Ti=0.5 ○ : EASC/Ti=1.0
△ : EASC/Ti=1.5 □ : EASC/Ti=2.0

図6より, hHIP 生成反応の活性点は BE/EASC $\approx$ 1.5 にて最大値を示し, hHSP および cHSP 生成反応の活性点とともに, BE/EASC $<$ 1.0 の領域では BE/EASC の増大にともなう微増し, 1.0 を越えると急増し, 1.5 $\sim$ 2.0 にて最大値を示す。そしてこれらの総和として, 図2の $\bar{r}$ すなわち, 全活性点数が BE/EASC $\approx$ 1.5 にて最大値を示すこととなる。

一般に, 塩化チタン(Ⅲ)-有機アルミニウム化合物系触媒において, 活性点の形成は塩化チタン表面上の特異点へ溶液中の有機アルミニウム化合物が活性化剤として吸着し, コンプレックスを形成することによっておこなわれると考えられている^{14-18,*6}。本報では, 使用した塩化チタン(Ⅲ)の種類, 量は一定であるから, 塩化チタン(Ⅲ)表面上の特異点濃度は一定と考えてよく, したがって実験結果を説明するためには, 活性化剤の質的, 量的変化を検討しなければならない。ところで, 図2に明らかなように, EASC 使用量あるいは BE 使用量が異なっても, BE/EASC が等しければほぼ等しい重合速度が得られるという現象は, 活性

化剤の変化だけでは説明することができない。塩化チタン(Ⅲ)表面上の特異点へ作用し, その活性化を禁止する禁止剤をも考慮し, これと活性化剤との塩化チタン(Ⅲ)表面上の特異点に対する作用の競合を考えなければならない。

いま, 塩化チタン(Ⅲ)表面上の特異点を S, 活性化剤を A, 禁止剤を I で表わし, 活性化反応, 禁止反応は平衡反応であると仮定して, それらの平衡定数を K_a , K_i とすれば, 活性化反応および禁止反応は (5) 式および (6) 式で表わされる。

いま, $[S]_0 \ll [A]_0$, $[I]_0$ と仮定すれば, 活性点濃度 $[SA]$ は (7) 式で表わされる。

$$[SA] = [S]_0 \frac{K_a[A]_0}{1 + K_a[A]_0 + K_i[I]_0} \quad (7)$$

ただし, $[S]_0$, $[A]_0$ および $[I]_0$ は活性点生成反応前の全特異点, A および I の濃度を表わす。したがって, 本報では触媒原料組成以外の条件はすべて一定であるから, 重合速度 $\bar{r}$ は (8) 式で表わされる。

$$\bar{r} = \text{const.} [SA] = C \frac{K_a[A]_0}{1 + K_a[A]_0 + K_i[I]_0} \quad (8)$$

ここに C は定数を表わす。

このように, 重合速度は (8) 式, すなわち $[A]_0$ および $[I]_0$ によって決定されるのであって, 実験結果が BE/EASC によってよく整理できたことは, A および I の質的, 量的変化の傾向が, BE/EASC によって決定されることを示している。なお, EASC 使用量あるいは BE 使用量が異なっても, BE/EASC が等しければ, ほぼ等しい重合速度が得られたことから, 行なった実験条件においては,

$$1 \ll K_a[A]_0 + K_i[I]_0 \quad (9)$$

すなわち, $\bar{r}$ は次式で表わされるものと推定される。

$$\bar{r} = C \frac{1}{1 + (K_i/K_a)([I]_0/[A]_0)} \quad (10)$$

あるいはこれを変形して,

$$\frac{1}{\bar{r}} = \frac{1}{C} + \frac{K_i}{CK_a} \cdot \frac{[I]_0}{[A]_0} \quad (11)$$

次に, BE/EASC の変化によって, 溶液中の活性化剤 A および禁止剤 I がどのような質的, 量的変化をするかを検討する。

種々の有機アルミニウム化合物が, BE のような電子供与体と安定なコンプレックスを形成することはよく知られており^{4,8,18,19}, コンプレックスの安定性が, トリエチルアルミニウム (TEA と略記する) < ジエチルアルミニウムモノクロリド (DEA と略記する) < モノエチルアルミニウムジクロリド (MEA と略記する) であることも知られている^{4,18}。溶液中において, EASC は (12) 式の解離平衡にあるので^{18,20},

ここに BE が添加されれば, BE は MEA と安定なコンプレックスを形成し, (12) 式の平衡は右へ片寄ると考えられる。

すなわち, BE/EASC $\leq$ 1.0 の領域においては, EASC と BE

16) J. C. W. Chien, *J. Polymer Sci.*, A 1, 425 (1963).

17) 武上, 鈴木, 他, 日化第 17 年会要旨集, 409 (1964).

18) A. D. Caunt, *J. Polymer Sci.*, C 4, 49 (1963).

*6 本報では, モノマー濃度が一定であるから, 活性点生成反応へのモノマーの影響は考慮しなくてよい。

19) K. Ziegler, "Organometallic Chemistry", H. Zeiss, Ed., Reinhold, New York (1960), p. 194.

20) J. Brandt, E. G. Hoffmann, *Brennstoff-Chem.*, 45, 202 (1964).

との反応は (13) 式にしたがうと推定される。

いま, BE がいない場合の EASC の解離を無視し, また, 反応 (13) が定量的に進行するものと仮定すれば, $\text{BE}/\text{EASC} \leq 1.0$ の領域においては, 残存 EASC, DEA および $\text{MEA} \cdot \text{BE}$ コンプレックスの3種が溶液中に存在する。ここで EASC 自身に活性化作用の殆んどないことは明らかであり, $\text{MEA} \cdot \text{BE}$ コンプレックスに活性化作用のないことは, Zambelli ら⁴⁾, Coover, ⁵⁾ によって明らかであるので, 当然のことながら, DEA が活性化剤 A であると考えられる。このことは, この領域において, BE 使用量の増大にともない重合速度が増大する, 生成ポリマーの立体特異性がすぐれているという実験結果と, よく一致するものである。

次に禁止剤 I であるが, DEA は活性化剤であるから, 禁止的に作用するのは残存 EASC か $\text{MEA} \cdot \text{BE}$ コンプレックスのいずれかである。(13) 式によれば, DEA (AlEt_2Cl として計算する) および $\text{MEA} \cdot \text{BE}$ コンプレックスは常に同モル数生成する。いま禁止剤を $\text{MEA} \cdot \text{BE}$ コンプレックスと仮定すれば, (11) 式において, $[\text{I}]_0/[\text{A}]_0 = 1$ となり右辺は常に一定値となり, 従って $\bar{r}$ も常に一定値をとることになってしまう。これは明らかに実験結果に反しており, $\text{MEA} \cdot \text{BE}$ コンプレックスを禁止剤と考えたことが誤りであることを示している。一方, 禁止剤を残存 EASC と考え, (13) 式の反応が定量的に進行するものと仮定すると, $\text{BE}/\text{EASC} \leq 1.0$ の領域における (11) 式は次のように変形される。

$$\frac{1}{\bar{r}} = \left(\frac{1}{C} - \frac{K_1}{CK_a} \right) + \frac{K_1}{CK_a} \cdot \frac{[\text{EASC}]_0}{[\text{BE}]_0} \quad (14)$$

ここに $[\text{EASC}]_0$ および $[\text{BE}]_0$ は仕込んだ EASC および BE の濃度である。(14) 式の実験結果に対する適合性を調べるために, $1/\bar{r}$ を $[\text{EASC}]_0/[\text{BE}]_0$ に対して点綴すると図7を得る。図7は (14) 式が $[\text{EASC}]_0$ および $[\text{BE}]_0$ に無関係に成立することを示している。この直線の勾配と切片から $K_1/K_a = 0.68$ が得られた。

図7 BE系触媒の重合特性: (14) 式の適合性

●: EASC/Ti=0.5 ○: EASC/Ti=1.0
△: EASC/Ti=1.5 □: EASC/Ti=2.0

これらの事実は, $\text{BE}/\text{EASC} \leq 1.0$ の領域において, (13) 式がほぼ定量的に進行すること, 活性化剤 A は DEA, 禁止剤 I は残存する EASC であること, 少なくともこの領域においては, (11) 式が正しく成立することなどを示している。

このように, 有機アルミニウム化合物が禁止剤として働く例については, Schnecko ら²¹⁾ が塩化チタン(III)-TEA 触媒によるプロピレンの重合において, DEA, EASC あるいは MEA を加えると重合速度が低下すると述べ, Caunt¹⁸⁾ も, 塩化チタン(III)-DEA 触媒によるプロピレンの重合において, 生成する MEA が禁止剤として働くことを述べている。

次に $1.0 < \text{BE}/\text{EASC}$ の領域について検討する。

(13) 式がほぼ定量的に進行することから, この領域においては, (13) 式で生成した DEA, $\text{MEA} \cdot \text{BE}$ コンプレックスおよび過剰の BE の相互作用を考えねばならない。このうち, $\text{MEA} \cdot \text{BE}$ コンプレックスにさらに DEA あるいは BE が作用するとは考えにくいので, DEA と BE との相互作用を考慮すればよいと考えられる。DEA と BE との反応として, まず考えられるのは, (15) 式の $\text{DEA} \cdot \text{BE}$ コンプレックス生成反応である。

しかしながら, DEA と BE が単に (15) 式の反応にのみ従うものとすれば, BE 使用量の増加にともなって活性化剤 DEA の濃度が減少するのであるから, $1.0 < \text{BE}/\text{EASC} < 1.5$ の領域において重合速度が増加するという実験結果を説明できない。また, $\text{DEA} \cdot \text{BE}$ コンプレックスは後に述べるように, 実際には活性化作用はないのであるが, 仮にこれを DEA よりも強力な活性化剤としても, その時は重合速度の最大は, $\text{BE}/\text{EASC} \approx 2.0$ 付近に表われるべきであって, 実験結果に反する。従って実験結果は, (15) 式以外の反応も生じし, DEA よりも強力な活性化剤が生成していることを示唆している。さらに, 既に述べたように, $\text{BE}/\text{EASC} \approx 1.0$ を境いに cHSP および hHSP の活性点が急増し, 生成ポリマーの立体特異性が低下するが, このことも $\text{BE}/\text{EASC} \approx 1.0$ の点を境いに活性化剤に質的变化が起きていることを示唆している。これらのことから, DEA よりも強力であるが, 生成ポリマーの立体特異性が悪い活性化剤, すなわち TEA が生成していると推定される。

一般に, DEA あるいは MEA の不均化反応が起こり難いことはよく知られている¹⁹⁾。しかしながら, 電子供与体が存在する場合, MEA の不均化反応が進行することが, Zambelli らによって報告されている⁴⁾。従って, DEA の不均化反応に関する報文はまだないけれども, 本報の場合, DEA と BE の相互作用として, (15) 式による $\text{DEA} \cdot \text{BE}$ コンプレックス生成反応の他に, (16) 式の DEA 不均化反応が進行し, TEA が生成するものと推定した。

さらに過剰の BE が加われれば, (17) 式によって遊離の TEA は減少すると考えられる。

なお, $\text{TEA} \cdot \text{BE}$ コンプレックスは, 共存する $\text{MEA} \cdot \text{BE}$ コンプレックスと作用し, 結局は $\text{DEA} \cdot \text{BE}$ コンプレックスの形にな

21) H. Schnecko, K. Weirauch, et al., *Makromol. Chem.*, 77, 159 (1964).

ると考えられる。

ところで、(15) 式および (17) 式が定量的に進行するものとすれば、BE/EASC=2.0 にて溶液中の遊離の DEA および TEA はなくなるはずである。一方実験結果によれば、BE/EASC=2.0 ではまだ活性が残っており、2.5~3.0 で初めて活性が殆んどなくなる。この点について以下検討する。

Danusso²²⁾ は、塩化チタン(III)-TEA-電子供与体触媒によるプロピレン重合の実験結果について述べ、TEA と電子供与体(D と略記する)とのコンプレックスには活性化作用がなく、ただ電子供与体のコンプレックス形成能が弱くて、(19) 式が完全に右へ片寄らない場合には、

遊離の TEA によってプロピレン重合能が生ずると説明している。児玉ら⁸⁾、Vesely ら⁹⁾ の塩化チタン(III)-TEA-電子供与体触媒を用いたプロピレン重合における、D/TEA=1.0 付近の実験

22) F. Danusso, *J. Polymer Sci.*, C 4, 1497 (1963).

結果もこの考え方を支持している。これらの結果に基づき、本報の場合も BE/EASC=2.0 では (15) 式および (17) 式の反応が完結せず、未反応の DEA および TEA のためになお活性が残存し、さらに過剰の BE の添加によって初めて活性がなくなるものと考えられる。このことは、トリエチルアミンあるいはジエチルアミンのような、コンプレックス形成能の強い第三成分を用いた EASC 三元触媒あるいは DEA 三元触媒においては、それぞれアミン/EASC=2.0、アミン/DEA=1.0 で活性が殆んどなくなるという事実^{*7)}からもうなづけるところである。

生成ポリマーの分子量変化についても、有機アルミニウム化合物と BE とのコンプレックスへは、連鎖移動が起こり難いことを考えれば、(13) 式、(15) 式、(17) 式にしたがって、BE 使用量とともに溶液中の遊離の有機アルミニウム化合物の濃度が減少することによって、一応説明することができる。

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、ならびに本研究の発表を許可された徳山曹達株式会社取締役研究部長三好千八氏に深く感謝します。

*7 未発表データ、工化誌投稿予定。

塩化チタン(III)-エチルアルミニウムセスキクロリド-ジ-*n*-ブチルエーテル触媒によるプロピレン重合の速度論的研究^{*1)}

(昭和 40 年 4 月 17 日 受理)

池 上 裕 夫・久 村 寛 治・町 田 和 夫^{*2)}

塩化チタン(III)-エチルアルミニウムセスキクロリド-ジ-*n*-ブチルエーテル触媒 (1:1:1 モル比) によるプロピレン重合を行なってプロピレン濃度および重合温度の影響を検討し、他の典型的な触媒と比較した。得られた結果から、本研究における三元触媒が、典型的な触媒とほぼ同様の速度論的挙動を示すことが確認された。

1 緒 言

著者らは前報¹⁾で塩化チタン(III)-エチルアルミニウムセスキクロリド (EASC)-第三成分系触媒について触媒原料組成の影響を検討し、その作用機構を考察した結果、本触媒においては EASC と第三成分との反応によって生ずるジエチルアルミニウムモノクロリド (DEA)、あるいはトリエチルアルミニウム (TEA) が活性化剤として働いていると推定した。このように EASC を一成分とする三元触媒が塩化チタン(III)-TEA 系あるいは塩化チタン(III)-DEA 系触媒 (ナッタ触媒と略称する) と深い関連があることが明らかになったので、前報の推定をさらに確認する意味でも、本触媒によるプロピレン重合をナッタ触媒によるそれと、速度論的に比較検討することは意義あることと考える。ところで、ナッタ触媒である塩化チタン(III)-TEA 触媒、塩化チタン(III)-DEA 触媒によるプロピレン重合の速度論的研究は、Natta ら²⁾

以来数多くの研究者によってなされているが³⁾、塩化チタン(III)-EASC-第三成分触媒については未だ発表されたものはない。

本報では第三成分としてジ-*n*-ブチルエーテル (BE) を用いた EASC を一成分とする三元触媒をとり上げ、触媒原料組成は固定してプロピレン濃度、重合温度の影響について研究し、ナッタ触媒についてすでに得られている結果と比較検討した。

2 実 験

2.1 実験原料と試薬

塩化チタン(III)：米国 Stauffer 社製 AA グレード。

エチルアルミニウムセスキクロリド (EASC)：米国 Texas Alkyls 社製、ヘプタンにて 1.68 mmol/ml に希釈して用いた。

ジ-*n*-ブチルエーテル (BE)：市販特級品、モレキュラー・シーブス 5A にて脱水して用いた。

プロピレン：米国 Sinclair Refining 社製 PP グレード。純度 99.2 mol % (他はプロパン)。

ヘプタン：米国 American Mineral Spirit 社製 PP グレー

*1 本報告を「アルミニウムセスキクロリド三元触媒による α-オレフィンの重合 (第 2 報)」とする。

*2 Hiroo Ikegami, Hiroharu Kumura, Kazuo Machida
徳山曹達株式会社：徳山市大字徳山。

1) 池上、久村、町田、工化、69, 321 (1966)。

2) G. Natta, I. Pasquon, *Advance in Catalysis*, 11, 1(1959)。

3) 最近の総説として、鎌谷、有機合成協会誌、22, 785(1964)。