塩化チタン(III)-ナトリウム-水素-ビスシクロペンタジエニルチタニウム ジクロリド系触媒のプロピレン重合特性およびその合成反応の検討^{*1}

(昭和 41 年 8 月 20 日 受理)

町田 和夫・小川 晶・清利 忠弘^{*2}

塩化チタン(III)-ナトリウム-水素系のプロピレン重合触媒は、使用する塩化チタン(III)の製造法が異なると、その触媒活性に大きな差が認められたが¹⁾、ビスシクロペンタジエニルチタニウムジクロリドを添加すると触媒活性が向上し、また得られるポリプロピレンの結晶性も向上した。この場合は使用する塩化チタン(III)の製造法が異なっても触媒活性とポリマーの結晶性には影響がなく、得られた触媒の活性は安定していた。この新触媒系を合成する場合の雰囲気ガス、合成温度および原料成分配合比の影響を実験し再現性の良い結果を得た。

さらにこの触媒系の合成時に生起する反応について検討し、触媒に吸収された水素の一部がナトリウムと反応して水素化ナトリウムとなるが、この水素化ナトリウムはプロピレンの重合活性に関しなら有効な働きをしないこと、またナトリウムはシクロペンタジエニルナトリウムまたはアルキルナトリウムのような化合物に変化し塩化チタン(III)との組合せによって触媒を形成するようなことはないことを確かめた。

1 緒 言

塩化チタン(III)-ナトリウム-水素系の触媒はプロピレンの重合活性をもつが、使用する塩化チタン(III)の製法によって、その重合活性に大きな差が生ずること、そして活性が強く安定しているのは塩化アルミニウムを含有する塩化チタン(III)であることを前報¹⁾で明らかにした。

アルミニウム原子を含まないポリプロピレン製造用触媒を開発する目的で、種々の添加剤を検討し、ビスシクロペンタジエニルチタニウムジクロリド(BCPT)の添加が有効であることを知った。そしてこの系の触媒の合成条件の検討と合成時に生ずると思われる反応についての検討とを行なった。

2 実 験

2.1 試 料

TiCl₃: Stauffer Chem. Co. 製, HA グレード (TiCl₃^{HA} と略記す)。前報¹⁾の方法で塩化チタン(IV)を水素で還元 (TiCl₃^H と略記す)。塩化チタン(IV)をアルミニウムで還元 (TiCl₃^{Al} と略記す)。

NaH: Metal Hydride 社製, 純度 98.4%。

ビスシクロペンタジエニルチタニウムジクロリド(BCPT と略記す): Union Carbide 社製。

シクロペンタジエニルナトリウム(CpNa と略記す): ドライアイス, メタノール浴中のフラスコに乾燥アンモニアを集めこれにナトリウムを溶解する。ジシクロペンタジエンを熱分解して得たシクロペンタジエンをかきまぜながら青色のナトリウム溶液の色が消失するまで滴下する。フラスコを浴から取り出して大部分のアンモニアを駆逐し, 減圧下に乾燥して CpNa 粉末を得る。純度 98.8%。

エチルナトリウム: エチル第二水銀から合成²⁻⁵⁾, 分析値⁷⁾は,

C₂H₅Na 79.6%, Na 4.2%。

n-プロピルナトリウム: *n*-プロピル第二水銀から合成, 分析値は, *n*-C₃H₇Na 95.8%, Na 1.57%。

溶媒: 重合実験には *n*-ヘプタン, ベンゼンまたはキシレンを用い前報同様に精製した。水素化ナトリウムの生成反応の検討には特に蒸気圧の低い溶媒を必要としたので, 沸点 250~300°C の炭化水素を濃硫酸, カセイソーダ溶液で洗浄しナトリウム上で減圧精留して用いた。

その他の試料はプロピレン, ナトリウム, 水素など前報と同様のものを用いた。

2.2 実験装置および 実験操作

2.2.1 触媒成分配合比の検討に用いた重合装置 触媒成分配合比を検討する場合のみ特別の重合装置を用いた。重合工程において触媒の変質するのを防ぐために, 触媒成分間の反応が起こらないようにするのが目的である。まず鋼球の存在するふりまぜ式オートクレーブで触媒を合成し, これを回転かきまぜ式のオートクレーブに移し溶媒を追加し, 触媒粒子や触媒原料粒子相互間の反応が起こり難い状態として

図 1 触媒成分配合比の検討に用いた重合装置

a) 触媒合成槽	g) アルゴンポンプ
b) 重合槽	h) プロピレンポンプ
c) 脱酸素塔	i) 圧力記録計
d) 脱水塔	j) 温度記録計
e) 精製ヘプタン貯槽	k) 窒素ポンプ
f) 水素ポンプ	

*1 この報文を「ポリプロピレンの製造研究(第2報)」とする。

*2 Kazuo MACHIDA, Akira OGAWA, Tadahiro KIYOTOSHI
徳山曹達株式会社: 徳山市字徳山。

1) 町田和夫, 工化, 69, 2189 (1966)

2) C. S. Marvel, H. O. Calvery, *J. Am. Chem. Soc.*, 45, 820 (1923)

3) H. Gilman, R. E. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 928 (1929).

4) H. Gilman, R. E. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 3314 (1930).

5) H. Gilman, A. L. Jacoly, H. Ludeman, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 2336 (1938).

6) J. L. R. Williams, J. Van Den Berghe, K. R. Dunham, W. J. Dulmage, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 1716 (1957).

重合を行なう。装置のフローシートを図1に示す。

a) 触媒合成槽 内容積 220 ml, ステンレススチール製, 20 kg/cm² 耐圧, 電気加熱式, 鋼球入りふりまぜ式オートクレーブ。ヘプタン貯槽および重合槽とはフレキシブルパイプで連結し, ふりながらヘプタンを触媒合成槽経由で触媒を洗いながら重合槽へ送ることができる。TiCl₃^H 1.5 g, ナトリウムと BCPT および *n*-ヘプタン 100 ml を入れ, 水素を 10 kg/cm² まで圧入, 所定温度に保って所定時間ふりまぜる。放冷後水素を放出し, ふりまぜつつヘプタン貯槽から *n*-ヘプタン 800 ml を送って合成した触媒を重合槽へ洗い出す。

b) 重合槽 内容 2 l, ステンレススチール製, 20 kg/cm² 耐圧, 回転かきまぜ式, 外部ジャケットに温水を通じて加熱。触媒合成槽から溶媒とともに触媒が送られてくると, 回転翼をまわし室温で 5 kg/cm² までプロピレンを圧入する。70°C に保って 1 時間重合を行ない, 終了後槽底のバルブから内容物を抜きとり, これにメタノールを加え触媒を分解除去し, 乾燥秤量して試料ポリプロピレンを得る。なおこの重合槽は触媒成分配合比の検討以外にも, 触媒合成槽と切り離して単独でアルキルナトリウムを使用する触媒の重合実験にも用いた。

2・2・2 ふりまぜ式オートクレーブ 前報¹⁾で構造と使用法を詳述したオートクレーブで, 本報で使用したのは, 内容 280 ml, 450 ml および 1 l の 3 種のステンレススチール製のものであり, すべて鋼球を入れて用いた。触媒の合成法, 重合法も, また得られた重合物の後処理法も前報どおりである。

2・2・3 水素化ナトリウムの合成 内容 1 l のふりまぜ式オートクレーブを用い, 高沸点炭化水素, ナトリウムおよび水素を入れ, ふりまぜつつ所定温度に保って, オートクレーブ圧の低下を測定して反応水素量を求めた。

2・2・4 X線回折による触媒の分析 450 ml のオートクレーブを用いて触媒を製造し, 窒素気中で丸底フラスコに移し真空乾燥する。これを図2に示す特殊試料容器に入れて測定に供した。この容器は触媒と空気との接触を防ぐため工夫されたものである。測定は理学電機製ガイガーフレックス (CuK α) によった。

図2 X線回折用試料容器
A: マイラー膜

2・2・5 触媒中の未反応ナトリウムの分析 1 l のふりまぜ式オートクレーブ中で触媒を製造し, 水銀を加え, 触媒製造時と同一雰囲気とし, 室温で数時間ふる。水銀と触媒とを取り出し別して, 水銀中に溶解したナトリウム量を滴定により求めて未反応ナトリウム量とした。

3 結 果

3・1 触媒の合成条件

3・1・1 BCPT 添加量の影響 BCPT 配合比と触媒合成時の水

素吸収量, 触媒のプロピレン重合活性および得られた重合物の結晶性 (ヘプタン抽出残分) との関係を検討した。280 ml ふりまぜ式オートクレーブ, TiCl₃^H および出光興産製プロパン (プロピレン 54%) 使用。結果を表1および図3に示す。

表1 BCPT 配合比と重合活性

触 媒 合 成			重 合 結 果				
BCPT (g)			時間 (hr)	プロパン (g)	ポリマー収量 ^{a)} (g)	平均重合速度 ^{b)} (g/g·hr)	ヘプタン残分 (%)
TiCl ₃ / TiCl ₃ (モル比)							
吸収 H ₂ (mol/mol TiCl ₃)							
0.1	0.04	0.9	0.5	50	17.5	21.8	72.0
0.1	0.04	0.9	0.46	50	16.0	20.6	—
0.05	0.02	0.45	1.0	40	2.8	1.8	86.2
0.07	0.03	0.63	2.7	40	16.0	3.7	63.5
0.2	0.08	1.0	0.5	40	16.0	20.0	—

a) 固体ポリマーの収量

b) 全重合時間中の平均重合速度 ポリマー(g)/TiCl₃(g), 重合時間(hr)

図3 BCPT 配合比と水素吸収量および重合速度

…△…: 水素吸収量 —○—: 平均重合速度

図3で明らかなように, 触媒合成時に吸収される水素量とプロピレン重合活性との間には, 関連性のあることが認められるが, 重合物のヘプタン抽出残分量との間には特別の関係が認められない。これはおそらく触媒汚染の影響と思われる, さらにより注意深い実験によって確かめることにする。

この実験で得た平均重合速度は, 前報において TiCl₃^{A1} を用いて得られた最高の値と同一で, 今回使用した装置, 実験条件を考慮すると BCPT 添加効果は顕著である。

3・1・2 雰囲気ガスの影響 水素, プロピレンおよび窒素ガスの雰囲気下で触媒を合成し, その活性を調べた。280 ml ふりまぜ式オートクレーブ, TiCl₃^H および Sinclair Refining Co. 製プロピレン (プロピレン 95%) 使用。

重合の進行状態を知るため, 10 分間隔で装置内のガスを分析し, プロピレン濃度の減少からその反応率を求めた。結果は図4に示す。

水素およびプロピレンの場合は, 重合操作開始直後反応が起きているが, 窒素の場合は1時間以上の誘導期を経て反応が開始する。これは窒素雰囲気の場合, 触媒合成操作において活性な触媒が生成せず, 次のプロピレンを添加する重合工程で改めてプロピレン雰囲気下で触媒が合成され, ついで重合が開始したものと

図 8 反応時間と水素化ナトリウム生成率

A: 245°C B: 200°C C: 175°C D: 150°C

その他, 130, 100, 90, 80 および 60°C は 10 hr までまったく反応せず

で開始すると述べられ、Gmelin⁸⁾によると、ナトリウムの融点以下でも反応するが、ナトリウム表面での皮膜の形成により反応速度は著しく遅くなり、80°C では 50 日でナトリウムの 1/5 が反応したという。鋼球の入ったふりまぜ式オートクレーブを使用する場合は、その摩砕作用により 80°C でも反応が滑らかに進行するかも知れない。結果を表 2 および図 8 に示す。

触媒合成実験に使用したなかで最も摩砕力の大きい 1 l ふりまぜ式オートクレーブを用いて実験したが、130°C 以下では水素化ナトリウムは生成せず、これに対し実際の触媒合成では 80~90°C で多量の水素が吸収されるのであるから、触媒に吸収された水素が水素化ナトリウムになっているとは考え難い。

3.3 水素化ナトリウムを一成分とする触媒による重合

前実験により、触媒合成の条件下で水素はナトリウムと反応し難いことを確かめたが、水素化ナトリウムは Ziegler-Natta 触媒として、金属アルキルの代りに使用し得ると述べられているので⁹⁾、ナトリウムと水素とを使用する場合と水素化ナトリウムを使用する場合の触媒活性を比較した。なお BCPT を添加すると

図 9 ナトリウム量を変化した触媒の活性

—□—: Na+NaH 含量を 0.6 g とした場合

—○—: NaH を加えず, Na のみを使用した場合

触媒合成: TiCl_3HA 1.6 g, BCPT 0.2 g, n -ヘプタン 200 ml, H_2 10 kg/cm², 80°C, 1.5 hr

重 合: プロパン 80~90 g, 80°C, 1 hr

表 3 塩化チタン(III)-水素化ナトリウム系触媒

触 媒 合 成					重 合		結 果 (g)
TiCl ₃ HA (g)	NaH (g)	BCPT (g)	溫度 (°C)	時間 (hr)	溫度 (°C)	時間 (hr)	
3.2	1.4	0.4	145	1.0	80	1.0	9.2

触媒活性が安定するので少量を添加して実験した。450 ml ふりまぜ式オートクレーブ、 TiCl_3HA および出光興産製プロパン(プロピレン 54%)を使用。つぎの 4 種の実験を行った。

a) Na と NaH とを使用, その含量を一定とし比率を変化した。

b) NaH を使用せず, Na のみを a) の Na と同量使用。

c) Na 量を一定とし, 種々異なる量の NaH を添加。

d) Na を使用せず, NaH のみで高温長時間の触媒合成。

結果は図 9, 図 10 と表 3 に示す。

図 9 と図 10 に示したように、この触媒合成条件下では水素化ナトリウムはまったく作用していない。塩化チタン(III)との反応性において水素化ナトリウムはナトリウムより劣るものと思われる。触媒合成条件を変え 145°C, 1 時間の場合を試みたところ表 3 に示すようにプロピレン重合活性が現われ、少量ながらポリプロピレンが得られた。水素化ナトリウムを使用する場合は相当な高温で触媒を合成する必要がある。

3.4 X線回折による触媒の分析

原料成分配合比を変えた種々の触媒を合成しX線回折によって分析した。触媒原料の配合比を表 4, 得られたX線回折角の値を表 5, 触媒中に認められた物質を表 6 に示す。

表 5 の結果を判断する場合、 AlCl_3 , TiCl_3 および TiCl_2 の回折角がほとんど一致しているのでこれらを区別できない。そこで 63.8° の回折は TiCl_2 かも知れないが一応 TiCl_3 であるとし、その他 Ti は 40.45°, Na は 29.5°, NaH は 36.8°, NaCl は 45.3°, Al は 44.65° の回折によって識別することとした。この方法で触媒中に認められた物質を表 6 に示す。

BCPT の存在しない場合の標準配合の触媒(試料 6)には、水素化ナトリウムは認められず、塩化ナトリウムとアルミニウムとが認められる。また BCPT が存在しなくてもナトリウム配合の非常に多い場合(試料 2)は水素化ナトリウムが生成している。これに対して BCPT の存在する系では多量の水素化ナトリウムの生成が認められ、水素化ナトリウムの生成反応に対して BCPT が触媒作用をもつものと考えられる。さらにこの系では、塩化チ

表 4 X線回折用試料の原料配合比

試料 番号	TiCl_3 種別	Na/ TiCl_3 (モル比)	BCPT/ TiCl_3 (重量比)	雰 囲 気
1	—	1	0.1*	H_2 (10 kg/cm ² G)
2	TiCl_3H	6	—	H_2 (")
3	"	3	0.1	H_2 (")
4	"	3	0.1	N_2 (3 kg/cm ² G)
5	"	12	0.1	H_2 (10 kg/cm ² G)
6	TiCl_3Al	3	—	H_2 (")
7	"	5.7	—	H_2 (")
8	"	5.7	—	N_2 (3 kg/cm ² G)

* BCPT/Na 重量比である。

8) "Gmelins Handbuch der anorg. Chem., Vol. 21", p. 159.

9) 日特公, 昭 32-10596.

表 5 触媒の X 線回折角 (2θ)

試料 1	試料 2	試料 3	試料 4	試料 5	試料 6	試料 7	試料 8
66.2w	65.7w			66.0w	65.0m	67.8w	
						65.4w	
63.0m	62.8m	63.0m	63.0m	62.8s		64.8w	64.8m
			62.0w			62.9w	
					56.4w		
		55.2m	55.4m				
			53.6w				
52.9m	52.6m	52.8w		52.7s		52.7m	
52.1w							
		51.1m	51.1m				
50.4m	50.2s	50.3m	50.2s	50.0s	50.2s	50.2s	50.2m
		45.2w	45.1m	45.0w	45.2s	45.0w	45.2w
	44.6m				44.6s	44.4m	44.5m
43.2m	43.0s	43.2s	43.2s	42.9s	43.0s	43.1s	43.0m
42.0w		42.2m	42.3s				
				40.5w			
37.7s			38.0m		38.4s	38.0m	38.2m
	36.4m	36.4m		36.4s		36.4m	
31.6s	31.3s	32.6s	32.6s				
		31.5s	31.4s	31.3s	31.6s	31.4s	31.4m
29.3m		30.2m	30.1s				
28.4w			29.1m	29.0m		29.0w	29.2m

表 6 触媒中に認められた物質

試料 番号	検 出 物					
	Na	NaCl	NaH	Al	TiCl ₃	Ti
1	○		○			
2		○	○			
3		○	○		○	
4	○	○			○	
5	○	○	○			○
6		○		○		
7	○	○	○	○		
8	○	○		○		

タン (Ⅲ) が未反応で存在するのが認められるが、ナトリウムが水素と反応するために、塩化チタン (Ⅲ) との反応割合が減少するのであろう。

その他、TiCl₃^{Al} を用いた場合は常にアルミニウムが存在し、塩化アルミニウムはナトリウムによって容易に還元されることが、極端にナトリウム配合の多い場合は、チタンの存在が認められ、塩化チタン (Ⅲ) の還元が、過度になっていることが知られた。

3.5 触媒中の未反応ナトリウムの分析

X 線回折法による触媒の分析によりナトリウムは種々の他成分と反応して、塩化ナトリウムと水素化ナトリウムを生成していることが確認された。それと同時に未反応ナトリウムの存在する場合もあることがわかったので、この量を定量分析することを試みた。触媒を合成後水銀とふりまぜ、未反応ナトリウムを水銀で抽出して定量する方法である。この分析法に誤差を与えるものとし

表 7 触媒中の未反応ナトリウム

触媒合成: H₂ 10 kg/cm², N₂ 3 kg/cm², ベンゼン 200 ml, 80°C, 2 hr

触 媒 合 成				抽 出		未反応 消費 消 費		
TiCl ₃ ^H (g)	Na (g)	Na/TiCl ₃ (モル比)	雰囲気	Hg (g)	時間 (hr)	Na (g)	Na (g)	Na/TiCl ₃ ^{a)} (モル比)
TiCl ₃ ^H 5.2	2.3	3.0	N ₂	500	1	0.9	1.4	1.8
TiCl ₃ ^H 5.2	2.4	3.0	H ₂	500	1	0.9	1.5	1.9
TiCl ₃ ^{Al} 8.6	2.3	2.9	N ₂	500	1	0.2	2.1	2.6
TiCl ₃ ^{Al} 8.6	2.3	2.9	H ₂	500	1	0.0	2.3	2.9
TiCl ₃ ^{Al} 9.2	4.9	5.7	H ₂	800	4.5	2.0	2.9	3.4
TiCl ₃ ^{Al} 9.2	4.9	5.7	N ₂	1,500	3	2.3	2.6	3.0
TiCl ₃ ^H 4.9	4.4	6.0	H ₂	816	3	2.7	1.7	2.3
TiCl ₃ ^H 5.6	5.0	6.0	N ₂	2,015	2	2.3	1.7	2.0

a) TiCl₃^{Al} の場合は 1/3 AlCl₃ を除き、TiCl₃ に対するモル比

て、チタン、アルミニウムおよび水素化ナトリウムの存在が考えられるが、若干の予備実験により大きな誤差の原因とはならないことを確かめた。結果を表 7 に示す。

この結果をまとめると

1) ナトリウム消費量

TiCl₃^H の場合 Na/TiCl₃ モル比, 約 2

TiCl₃^{Al} の場合 Na/TiCl₃ モル比, 約 3

TiCl₃^{Al} の場合に TiCl₃^H よりもナトリウム消費量が約 1 mol 多いのは、含有される塩化アルミニウムとの反応に消費されるためであるが、TiCl₃^H の場合にナトリウムが 2 mol 消費される意味はわからない。

2) 水素化ナトリウム生成量

水素ガス雰囲気では窒素の場合よりも常にナトリウム消費量が多い。この差は、水素化ナトリウムの生成によるものと考えられる。この量は塩化チタン (Ⅲ) に対して 1/10~3/10 mol であって、触媒合成時に塩化チタン (Ⅲ) とほぼ等モル量吸収される水素の一部が水素化ナトリウムとなっていることは明らかとなったものの、その大部分については不明である。

3) ナトリウム配合比の影響

ナトリウム配合の多い場合は消費されるナトリウムが多い。これは塩化チタン (Ⅲ) の還元が過度に進行したり、水素化ナトリウムの生成量が多くなったりするため、Na/TiCl₃ モル比 6 の場合は常に金属状チタンの存在が認められた。

3.6 シクロペンタジエニルナトリウムを一成分とする触媒

触媒に配合したナトリウムの挙動について不明の点が多いが、BCPT を配合した触媒の場合は Ziegler-Natta 系触媒から類推して、まず BCPT とナトリウムとから CpNa が生成し、これが Ziegler-Natta 系触媒の金属アルキルに相当する成分として働き、触媒を活性化しているとも考えられる。これを確かめるために実験し、結果を表 8 に示す。450 ml ふりまぜ式オートクレーブ使用。

表 8 塩化チタン (Ⅲ)-CpNa 系触媒の活性

触媒合成: TiCl₃^H 1.6 g, CpNa 0.8~4.8 g, H₂ 10 kg/cm², N₂ 0.5 kg/cm², n-ヘプタン 150 ml, 80~150°C
重 合: プロパン (プロピレン 54%) 10 kg/cm², 80°C, 3.5~7 hr

触 媒 合 成			重 合 結 果			
TiCl ₃ ^H (g)	CpNa (g)	CpNa/TiCl ₃ (モル比)	温度 (°C)	雰囲気	温度 (°C)	ポリマー 収量 (g)
1.6	0.8	1	80	N ₂	80	ナシ
"	2.4	3	80	"	"	"
"	4.9	6	80	"	"	"
"	0.8	1	110	"	"	"
"	2.4	3	110	H ₂	"	"
"	4.8	6	110	N ₂	"	"
"	0.8	1	150	H ₂	"	"
"	2.4	3	150	N ₂	"	"

いろいろな条件で実験したがまったくプロピレンの重合活性はない。

3.7 アルキルナトリウムを一成分とする触媒

触媒合成時に水素化ナトリウムの生成が認められたので、この水素化ナトリウムとプロピレンとの反応によるプロピルナトリウムの生成、そしてアルキルアルミニウムとの類似性から、プロピルナトリウムと塩化チタン (Ⅲ) との組合せによるプロピレン重合触媒の形成が考えられる。しかしアルキルアルミニウムが主として液状で炭化水素系溶媒に可溶性であるのに対して、プロピルナトリウムはこれら溶媒に不溶性の固体であるから、同じく固体

である塩化チタン(Ⅲ)と組み合わせても相互作用は考え難く、したがって活性な触媒は得難いとも考えられる。この相互作用の点を重視して、摩砕作用の強いふりまぜ式オートクレーブに鋼球を入れた実験装置の場合と、回転かきまぜ式オートクレーブの場合の双方について実験した。

3・7・1 ふりまぜ式オートクレーブによる場合 結果を表9と表10に示す。

表9 塩化チタン(Ⅲ)-エチルナトリウム系触媒の活性

装置：450 ml ふりまぜ式オートクレーブ
重合：*n*-ヘプタン 150 ml, プロパン(プロピレン 54%) 100 g, 80°C, 2~5 hr

触 媒 組 成				重 合 結 果			
TiCl ₃ H (g)	C ₂ H ₅ Na (g)	BCPT (g)	C ₂ H ₅ Na /TiCl ₃ (モル比)	温度 (°C)	時間 (hr)	ポリマ ー収量 (g)	平均重合速度 (g/g・hr)
1.6	0.05	0.2	0.1	80	3.0	—	—
"	0.06	"	0.1	"	3.0	—	—
"	0.10	"	0.2	"	5.0	—	—
"	0.16	"	0.3	"	3.0	—	—
"	0.22	"	0.4	"	4.0	—	—
"	0.32	"	0.6	"	3.0	—	—
"	0.40	"	0.8	"	2.0	15	5
"	0.51	"	1.0	"	2.0	43	13

表10 塩化チタン(Ⅲ)-プロピルナトリウム系触媒の活性

装置、重合条件とも前実験同様

触 媒 合 成				重 合 結 果			
TiCl ₃ H (g)	<i>n</i> -C ₃ H ₇ Na (g)	BCPT (g)	<i>n</i> -C ₃ H ₇ Na /TiCl ₃ (モル比)	温度 (°C)	時間 (hr)	ポリマ ー収量 (g)	平均重 合速度 (g/g・hr)
1.6	0.07	0.2	0.1	80	3.0	—	—
"	0.08	"	0.1	"	3.0	—	—
"	0.15	"	0.2	"	4.0	—	—
"	0.20	"	0.3	"	4.0	—	—
"	0.26	"	0.4	"	3.0	—	—
"	0.33	"	0.5	"	4.0	—	—
"	0.40	"	0.6	"	4.0	—	—
"	0.52	"	0.8	"	2.0	7	2

この結果によると、塩化チタン(Ⅲ)-アルキルナトリウム系触媒の場合、最も好ましいと思われる鋼球入りのふりまぜ式オートクレーブを用いても、アルキルナトリウムを塩化チタン(Ⅲ)の0.8 mol 以上添加しないとプロピレンの重合は起こらない。

3・7・2 回転かきまぜ式オートクレーブによる場合 3・1・4 に結果を述べたように本研究において報告する触媒は、回転かきまぜ式オートクレーブ中でもプロピレンの重合活性をもっている。そこで塩化チタン(Ⅲ)-アルキルナトリウム系触媒が本研究の触媒と同一であるか否かを判断するために回転かきまぜ式オートクレーブで重合実験を行なった。2 l 回転かきまぜ式オートクレーブ、TiCl₃H 1.6 g, C₂H₅Na および *n*-C₃H₇Na はそれぞれ TiCl₃H の1~3 mol, BCPT 0.2 g, *n*-ヘプタン 800 ml, プロパン(プロピレン 54%) 150 g, 80°C, 5 hr。

その結果、この条件下ではポリマーはまったく得られなかった。

4 考 察

前報の触媒ではアルミニウム原子が必要であったが、BCPT を添加することによってアルミニウム原子の存在しない触媒系が得られた。BCPT 添加触媒は最適合成温度が低下したが、難溶性ながらも微量溶媒に溶解した BCPT とナトリウムとの反応生成物が溶媒に易溶性であるため、この BCPT 反応生成物が塩化チタン(Ⅲ)と反応して触媒合成反応が容易に進行するのであろう。触媒成分の配合比に関する実験において、ナトリウム配合の少ない場合は BCPT 配合も比較的少ない領域で活性の強い触媒が得

られるのに、ナトリウム配合の多い場合は BCPT の配合を多くしないと、活性な触媒が得られない。このことも、ナトリウムと BCPT との間になんらかの反応が生じていることを推測させる。また重合物の結晶性はナトリウム配合の多い方が悪く、BCPT を多く配合すると良くなるが、この結果も BCPT とナトリウムとの反応を考えると説明しやすい。

触媒合成反応の検討としては、触媒の主要原料である水素とナトリウムの挙動について研究し、合成反応の一部の姿を知ることができた。この研究で明らかにした事実を要約すると、

① BCPT を添加しない TiCl₃H-Na-H₂ 系触媒の場合に、その最適触媒合成条件下では水素とナトリウムとの間に反応は起こらないし、塩化チタン(Ⅲ)と水素化ナトリウムとを組合わせてもプロピレン重合に活性な触媒はできないので、吸収された水素の主要な反応は水素化ナトリウムを生成する反応ではない。

② X線回折法によって、触媒中に存在する成分を調べたところ、BCPT の存在する系では水素化ナトリウムが存在し、BCPT が水素化ナトリウム生成反応に対し触媒作用をもつらしいこと、また BCPT が存在しなくても非常に多量のナトリウムを配合すると水素化ナトリウムが生成することが認められ、この場合には金属状チタンも生成していることがわかった。TiCl₃A¹ 中に存在する塩化アルミニウムはほとんど完全に還元されてアルミニウムとなっていた。さらに特に注目されるのは、BCPT の存在する場合に塩化チタン(Ⅲ)の還元反応がゆるやかに進行することである。触媒活性は塩化チタン(Ⅲ)が適度に還元された場合に最高となり、還元過度の場合に悪影響があることを考えると、BCPT 添加触媒の活性が安定していることと塩化チタン(Ⅲ)の還元が徐々に進行することとは多少の関連があるものと思われる。

③ 触媒合成において未反応で存在するナトリウムを水銀で抽出して分析したところ、ナトリウム反応量は、

であり、BCPT が存在しない場合に生成する水素化ナトリウム量は塩化チタン(Ⅲ)に対し 1/10~3/10 mol であった。TiCl₃A¹ の場合に TiCl₃H の場合よりもナトリウム反応量が 1 mol 多いのは、1/3 mol 存在する塩化アルミニウムと完全に反応するためであるとして説明されるが、TiCl₃H に対して 2 mol 反応するナトリウムについては、1/10~3/10 が水素化ナトリウムになるとして残りの 1.9~1.7 mol が全部塩化チタン(Ⅲ)と反応するのであろうか。その場合の生成物としては塩化チタン(Ⅱ)と金属状チタンを考える必要があるが、金属状のチタンに活性があるとは考え難い。また水素については、

であって、塩化チタン(Ⅲ)と、ほぼ等モルの水素が吸収されるが、水素化ナトリウムの生成に僅少量使用された以外の水素についてはその挙動がわからない。

④ BCPT の存在する触媒系の場合、ナトリウムが BCPT と反応して CpNa を生成し、これが塩化チタン(Ⅲ)と組合わさって触媒活性を現わす機構も考えられるとして、その組合わせ触媒についてプロピレン重合能を検討したが、全然重合活性は見られなかった。

⑤ ナトリウムが水素と反応して水素化ナトリウムとなり、ついでプロピレンと反応してプロピルナトリウムとなり、これが塩

化チタン(Ⅲ)と組合わさって触媒となる機構を想定して、その重合実験を行なったが、摩砕力のある装置を使用した場合でも、プロピルナトリウムが塩化チタン(Ⅲ)の 0.8 mol 以上存在する場合に、はじめて重合活性が現われ、摩砕力のない装置の場合は、3 mol でも重合活性はない。③で述べたように触媒中に存在する水素化ナトリウムは塩化チタン(Ⅲ)の 1/10~3/10 mol 程度であるから、プロピルナトリウムもこれ以上存在するはずがな

い。したがって触媒が重合活性を示す機構はプロピルナトリウムと無関係のものであろう。

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。

本報は京都大学学位請求論文の一部である。

塩化パラジウム錯体によるフェニルアセチレンの重合反応

(昭和 41 年 9 月 16 日 受理)

大 島 昭 雄^{*1}

塩化パラジウム-ジメチルスルホキシド錯体またはベンゾニトリル錯体の共存下、フェニルアセチレンは 20~80°C で収率よく重合した。重合物は暗褐色の分子量 400~700 のもろい固体でその性状は熱または塩化(Ⅳ)スズによる重合物の性状と類似しており、その構造は赤外吸収スペクトル、NMR および水素添加などより、鎖状ポリフェニルアセチレン構造であろうと推定せられた。本反応を ESR で追跡観測したところ、微細構造をもった ESR 吸収スペクトルが反応時間とともに変化することが認められた。

1 緒 言

フェニルアセチレンは反応条件によって各種の重合物を生ずることが知られている。たとえば還元パラジウム触媒による 1-フェニルナフタリンの生成¹⁾、鉄カルボニル触媒によるシクロブタジエン誘導体の生成²⁾、三フッ化ホウ素³⁾あるいはチーグラー触媒⁴⁾による 1,3,5-トリフェニルベンゼンの生成、熱⁵⁾または放射線⁶⁾による鎖状重合物の生成、塩化アルミニウム⁷⁾または、塩化スズ(Ⅳ)触媒⁸⁾等による鎖状重合物の生成およびトリエチルアルミニウム/メタルアセチルアセトン触媒⁹⁾による重合物の生成などが報告されている。

塩化パラジウム-ベンゾニトリル錯体 ($\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{BN}$) によるアセチレン類の反応もまた報告されている。たとえば Blomquist および Maitlis¹⁰⁾ はジフェニルアセチレンが $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{BN}$ により環化重合し、高収率でヘキサフェニルベンゼンを生じることを報告している。同様の反応がフェニルアセチレンで起こるとすれば 1,2,4-トリフェニルベンゼンが高収率で得られるのではないかとの類推の下に実験を行なったが、結果は予期に反し得られた重合物は暗褐色の固体のもろい樹脂状物であった。塩化パラジウム-ジメチルスルホキシド錯体 ($\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{DMSO}$)*² 触媒を使用した場合も結果は同様であった。ここに得られた重合物の性状を調べたところ、Berlin ら^{5a)} および東浦ら^{5c)} が熱重合によって得たものの性状、あるいは Lee ら⁸⁾ が塩化スズ(Ⅳ)を用いカチオン重合によって得たものの性状と酷似していることを認め、また本反応を ESR で追跡観測したところ、微細構造をもった ESR 吸収スペクトルの時間的消長を認めたので、これらの知見について報告する。

2 実 験

2.1 試 料

フェニルアセチレン：市販品を減圧蒸留し 84°C/16 mmHg の留分を使用した。 $n_D^{20}=1.5486$ (文献値¹¹⁾ $n_D=1.5485$)。

2.1.1 フェニル-d-アセチレンの合成

9) H. Noguchi, S. Kambara, *Polymer Letters*, 1, 553 (1963).

10) A. T. Blomquist, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 2329 (1962).

11) K. N. Campbell, M. J. O'connor, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 2897 (1939).

*2 $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{DMSO}$ をジメチルスルホキシドに溶解し、常圧下 80~130°C でアセチレンを吹込むと黒褐色の重合物がかなりの量析出した。

*1 Akio OSHIMA 鐘淵化学工業株式会社研究所：神戸市兵庫区吉田町。

1) D. Bryce-Smith, *Chem. Ind. (London)*, 1964, 239.

2) W. Hübel, C. Hoogzand, *Chem. Ber.*, 93, 103 (1960).

3) V. D. Asatyon, *Dokl. Akad. Nauk. Arm. SSR.*, 27, 371 (1958).

4) B. Franzus, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 1514 (1959); E. F. Lutz, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 2551 (1961); 東浦浩, 横道正良, 大岩正芳, 工化, 66, 379 (1963).

5 a) A. A. Berlin, L. A. Blumenfeld, M. I. Tscherkachin, A. F. Calmanson, O. G. Selskaija, *Vysokomolekul. Soedin.*, 1, 1361, 1871 (1959); A. A. Berlin, *J. Polymer Sci.*, 55, 621 (1961).

5 b) Y. Okamoto, A. Gordon, F. Movsovicus, H. Hellman, W. Bernner, *Chem. Ind. (London)*, 1961, 2004.

5 c) 東浦 浩, 谷本かよみ, 浜地南海生, 大岩正芳, 工化, 66, 374 (1963).

6) 岡村誠三, 林 晃一郎, 山本正夫, 中村洋子, 工化, 65, 728 (1962).

7) S. Kambara, H. Noguchi, *Makromol. Chem.*, 73, 244 (1964).

8) B. E. Lee, A. M. North, *Makromol. Chem.*, 79, 135 (1964).