有機マグネシウム化合物-ハロゲン化チタン系触媒によるブタジエンの重合

(昭和 41 年 1 月 20 日 受 理)

山 路

功*

有機マグネシウム化合物とハロゲン化チタン系触媒によるブタジエンの重合については既にいくつかの報告¹⁻³⁾ および特許⁴⁾ があるが、これらはいずれも通常の方法に従いエーテルを溶剤として合成したグリーニヤ溶液を、高沸点炭化水素中にそのふっとう下に加えることによりエーテルを除去し、あるいは Bryce-Smith の方法⁵⁾ に従って、初めから高沸点炭化水素を溶剤として合成することにより得た有機マグネシウム化合物を触媒成分として使用している。著者は還流加熱下のハロゲン化ベンゼンと金属マグネシウムの無溶剤下における直接反応によって合成した有機マグネシウム化合物の溶液は、そのままできわめて便利にジエン炭化水素類の重合触媒の成分として使用できることを認めた。この触媒系によるブタジエンの重合結果の一部を表 1 に示す。

表 1 からわかるように、 $Mg/Ti=1\sim 1.5$ においてはいずれの場合も重合体の収率はきわめて低く、生成物は白色不溶性の粉末である。赤外吸収スペクトルの測定結果によれば、これらの重合体中には環化構造を有する部分と直鎖状の部分とが共存するものと思われた。 $Mg/Ti \geq 2$ においては収率は急激に向上し、 $TiCl_4$ を用いる系では、ほとんどシス-1,4 結合のみからなるベンゼン可溶性の軟質ゴム状重合体を得られる。 $TiCl_4$ を用いる系では、シス-1,4 結合 55~60%，トランス-1,4 結合 35~40%，1,2 結合 5~10% からなる、溶剤から分離した塊状の重合体を得られる。この重合体の赤外スペクトル(図 1)には、Binder⁶⁾ が高トランス-1,4 ポリブタジエンの結晶性バンドとして帰属した 1053 cm^{-1} および 775 cm^{-1} における強い吸収が存在し、またその X 線回折によっても多少の結晶性を有していることが認められ、さらに示差熱分析においても、ブロードではあるが 60 および 140°C に極大を有する吸熱ピークが見られる。表 1 にみるように、この重合体は、熱ベンゼン可溶分は比較的少ないが、ふっとうキシレン中では大部分が溶解する。この熱キシレン溶液を放冷すると粉末状の

図 1 $RMgX-TiCl_4$ ($Mg/Ti=3$) 系によるポリブタジエンの赤外スペクトル

沈殿が生ずる。これを遠心分離して溶液をメタノール中に滴下すれば軟かいゴム状の重合体を得る。このようにして $Mg/Ti=3$ の重合体を分別し、各区分のマイクロ構造を測定した結果を表 2 に、

表 2 $RMgX-TiCl_4$ 系によるポリブタジエン ($Mg/Ti=3$) の分別

試料区分	重量分率* (%)	マイクロ構造 (%)			状 態	結 晶 性
		シス-1,4	トランス-1,4	1, 2		
原試料	100	56.0	38.8	5.2	ゴム状、硬	中
I	6.6	59.3	33.3	7.4	ゲル状	無
II	55.5	73.4	21.8	4.8	ゴム状、軟	ほとんど無し
III	7.6	50.6	45.2	4.2	ゴム状、軟	小
IV	23.4	—	94.3	5.7	粉末	高

* 分別操作中における損失のため、I, II, III, IV 区分の和は 100% に達しない。

表 1 $RMgCl-TiX_4$ 系触媒によるブタジエンの重合

実験番号	TiX_4 (mmol)	R-Mg (mmol)	収率 (%)	熱ベンゼン 不溶部 (%)	熱キシレン 不溶部 (%)	全重合体のマイクロ構造			重合物の 状 態
						シス-1,4 (%)	トランス-1,4 (%)	1, 2 (%)	
1	1	1	1.9	>90	>70	57.8	31.3	10.9	粉 末
2	1	1.5	2.3	>85	>70	59.4	31.5	9.1	〃
3	1	2	39.9	75.1	7.0	59.7	35.0	5.0	硬く非弾性的
4	1	3	61.1	65.0	5.9	56.9	39.0	4.1	〃
5	1	1	微少	—	—	63.5	24.9	11.6	粉 末
6	1	1.5	1.0	—	—	71.6	21.7	6.7	〃
7	1	2	94.4	1.6	—	91.1	3.0	5.9	軟質ゴム
8	1	3	91.0	3.1	—	91.2	2.8	6.0	〃

ブタジエン使用量約 0.3 mol; 濃度約 6 mol/l, 溶剤ベンゼン重合温度 0°C (浴温), 重合時間 2 hr ハロゲン化ベンゼンとしてブロムベンゼンを使用した場合も、ほぼ類似する結果を得る。

* Isao YAMAJI 工業技術院東京工業試験所：東京都渋谷区本町。

- 古川, 鶴田, 三枝, 大西, 川崎, 笛野, 藤井, 林, 工化, 61, 1353 (1958).
- B. L. Erusalimskii, Wang Fo-Sung, A. P. Kavunenko, *J. Polymer Sci.*, 53, 27 (1961).

3) N. G. Gaylord, I. Kössler, M. Stolka, J. Vodehnal, *J. Polymer Sci.*, A 2, 3969 (1964).

4) たとえば特公昭 37-12943, 40-5503.

5) O. Bryce-Smith, G. F. Cox, *J. Chem. Soc.* 1961, 1175.

6) J. L. Binder, *J. Polymer Sci.*, A 1, 47 (1963).

図 2 RMgX-TiCl₄ (Mg/Ti=3) 系による
ポリブタジエン分別物の X 線回折図

原試料、フラクション II および IV のフィルムの X 線回折図（フラクション IV は粉末として取得されるが、熱可塑性であって熱プレスによって成形すれば硬いフィルム状となる）を図 2 に示した。またフラクション IV の示差熱分析結果はトランス 1,4-ポリブタジエンの固相転移点に相当する 57°C および一次転移点に相当する 140°C に明瞭な吸熱ピークを示した。これらの結果から TiCl₄ を用いる系における Mg/Ti ≥ 2 の重合体は、ほとんどトランス-1,4 結合のみから成る結晶性の重合体と、比較的にシス-1,4 結合に富む無定形の軟質ゴム状重合体との混合物であることがわかる（少量の熱キシレン不溶性部分は無定形ゴム状部分が二次的な橋かけによって不溶化した部分であろう）。トランス-1,4 結合から成るフラクションは高度に結晶性であるために、沸点が比較的低いベンゼンには溶解しないが、トランス-1,4 ポリブタジエンの融点よりも高い沸点を有するキシレンによって結晶の融解が生じて可溶化し、次いでこの溶液を放冷すると再結晶して析出するものと思われる。なおベンゼンによる溶解分が、キシレンによる分別における無定形ゴム状部分（フラクション II + III）の分率よりもかなり低いのは、ベンゼンに不溶の結晶性トランス-1,4 重合体と可溶性の無定形ゴム状部分との、原試料中における連鎖のからみ合いによって、ある程度後者の不溶化が生じているためであろう。このように著しくマイクロ構造の異なる成分からなる重合体混合物が生成するという事は、この複合触媒系上における活性点の不均一性を示すものであろう。

実 験

使用原料

ブタジエン：Phillips 社製，Rubber Gradel，3-ブタジエンを活性アルミナ充填塔を通じて乾燥した後使用した。

クロルベンゼンおよびブロムベンゼン：市販品を常法に従い精製および乾燥したものを、最後に五酸化リン上で精留して使用し

た。

使用溶剤類：いずれも常法に従って精製したものを使用した。

マグネシウム：電解法によって製造したマグネシウムインゴット（JIS 標準試験亜鉛を一次標準とし EDTA 法によって定量した純度は 99.9%）をフライス盤でけずり、糸くず状としたものを使用した。

四塩化チタン：市販特級品を少量の銅粉の存在下に窒素気流中で蒸留し、ベンゼンに溶解して 0.5 mol/l 溶液として使用した。

四ヨウ化チタン：Brauer の方法⁷⁾に従って合成した塊状のヨウ化チタンを使用直前にドライボックス中で粉碎し秤量した。

有機マグネシウム化合物の調製

マグネシウム 0.5 g およびクロルベンゼンまたはブロムベンゼン 30 ml を三口フラスコに入れ、窒素気流下にかきまぜながら、前者では 1 時間、後者では約 1/2 時間加熱還流させる。冷却後高速で遠心分離し、上澄液の一部を取り、Gilman 法により活性を定量する。この溶液は常に 0.55 mol/l 前後のほぼ一定の活性有機マグネシウム化合物濃度を有するから、そのまま触媒成分として使用できる。

重合反応

窒素置換したガラス製耐圧反応装置中に所定量の有機マグネシウム化合物溶液、ハロゲン化チタン、ベンゼンをこの順序で入れ、室温で 10 分間かきまぜた後、装置を氷浴中に入れブタジエンを蒸留により仕込む。一定時間の反応後、内容物をメタノール中に入れて重合体を凝固させ、これを十分に洗浄および乾燥する。

マイクロ構造の決定

可溶性部分については、二硫化炭素溶液として島津 IR 27 型赤外分光器によって赤外吸収スペクトルを求め、Morero らの吸光係数⁸⁾を用いてシス-1,4、トランス-1,4 および 1,2-結合の比率を求めた。不溶性の部分については KBr 錠剤法を用いて同じく Morero の吸光係数によって各結合の比率を計算した。

結晶性の測定

一部の重合体を、130°C に加熱した電熱プレスにより加圧成形してフィルム状とし、理学電気製自記 X 線回折装置を用いて X 線回折図を求め、また島津 DT-10 型示差熱分析装置による示差熱曲線を求めて結晶性の有無を調べた。

ベンゼン（キシレン）不溶分

乾燥した重合体をベンゼン（キシレン）中に入れ室温で一晩放置した後、還流下に 1 時間加熱し、遠心分離して求めた不溶部分の乾燥重量を熱ベンゼン（キシレン）不溶分とした。

7) G. Brauer, "Handbuch der Präparativen anorganischen Chemie" E. Enke Verlag, Stuttgart (1954) p. 899.

8) D. Morero, A. Santambrogio, F. Giandelli, *Chem. & Ind.* 41, 758 (1959).