コバルトまたはニッケル有機化合物-三フッ化ホウ素・エーテラー ト-トリエチルアルミニウム系触媒によるイソプレンの高重合^{*1,2}

(昭和 44 年 3 月 27 日 受理)

案西司朗^{*3}・石塚雄三^{*3}・大西 章^{*3}・古川淳二^{*4}

可溶性 Co 有機化合物- $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ - $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 系触媒によりヘキサン溶媒中でイソプレンの重合を行なうと広い触媒組成において、高活性で、高分子量のそして 3,4 結合 40~50% 含有のゴム状ポリイソプレンが得られることを明らかにした。また、条件を選ぶことにより 1,4 結合/3,4 結合比が 1.0 に近いポリマーが得られた。重合速度は触媒濃度およびモノマー濃度にそれぞれ 1 次で、重合率の経時変化から、重合初期では停止反応は無視できるほど小さく、分子量の経時変化から、重合初期において開始反応回数に比べ、移動反応回数が少ないと考えられるが、重合後期においてはモノマーへの活性点移動反応を伴うことが推定され、また触媒組成の選択によっては連鎖移動定数はかなり小さくなり、リビング重合の挙動をとることがわかった。一方、Ni 系 3 成分触媒では特異なリガンドの Ni 錯塩を用いることにより、活性は小さいが高分子量で、シス 1,4 含量 50~65% のゴム状ポリマーが得られた。Co 系ポリイソプレンの加硫特性を検討し、耐熱老化性が良好であることなどを明らかにした。

1 緒 言

イソプレンの高重合に関してはチタン系 Ziegler 触媒、リチウム系触媒等がよく知られている。これら触媒により得られたシス 1,4 ポリイソプレンはタイヤ用合成ゴムとして、現在広く使用されていることも周知である。

著者らはⅧ族金属特にコバルトまたはニッケル化合物に着目して、これらを 1 成分とする触媒系により共役ジオレフィン類の重合を行ない、新しい触媒を数多く提出してきた。しかし、これら触媒系によるイソプレンの重合において、高活性で、しかも高分子量ゴム状ポリマーは得られなかった。

Ⅷ族金属化合物を用いたイソプレンの重合に関しては主としてコバルト化合物系触媒による重合について、特許¹⁾および報文²⁻⁵⁾が出されているが高活性、高分子量ポリマーを得た例はほとんど知られていない。著者らはすでに特許において高活性、高分子量ポリイソプレン触媒としてコバルト有機化合物-三フッ化ホウ素・エーテラー-トリエチルアルミニウム 3 成分系⁶⁾ (ヘキサン溶媒中) を提出しているが、本報告はこれを中心とした触媒系によるイソプレンの高分子量重合における各種重合条件の重合活性、ミクロ構造、分子量に及ぼす影響、重合の動力学的挙動および得

られた高分子量コバルト系ポリイソプレンの物性を中心に検討した結果について述べられている。

2 実 験

2.1 試薬類およびモノマー

2.1.1 溶媒 n -ヘキサンは市販一級試薬品を硫酸、水、アルカリ洗浄後、蒸留し、モレキュラーシーブで脱水した。トルエンは市販特級品をシリカゲルで乾燥後、蒸留し、モレキュラーシーブで脱水したものを用いた。ただし、実験番号 IR-001, 19, 20 で用いた n -ヘキサンは市販特級品をモレキュラーシーブで乾燥したのみである。

2.1.2 触媒成分 トリエチルアルミニウムおよび三フッ化ホウ素・エーテラーは市販品をそれぞれ蒸留精製した。コバルトナフテン酸塩、ニッケルナフテン酸塩、コバルトオクテン酸塩およびニッケルオクテン酸塩は市販品をトルエンまたは n -ヘキサン溶液として、モレキュラーシーブにより脱水乾燥した。コバルトおよびニッケルの定量はそれぞれ酸化還元滴定法および EDTA 法で行なった。コバルト (Ⅱ) およびニッケルアセチルアセトナートは金属の塩化物をアルカリで水酸化物とし、アセチルアセトンを反応させて合成した⁷⁾。コバルト (Ⅲ) アセチルアセトナートは炭酸コバルトとアセチルアセトンを反応させ、これに過酸化水素水を加えて得た⁸⁾。コバルトおよびニッケルサリチルアルデヒドは Tyson ら⁹⁾の方法に従って合成した。

2.1.3 イソプレン 市販品にナトリウムワイヤーを入れて還流後、蒸留したものを用いた。カール・フィッシャー水分定量法による含水値は 5 ppm 以下であった。ただし、実験番号 IR-001, 19, 20 では市販品を単に蒸留したのみのイソプレン (含水値 94~97 ppm) を使用した。

2.2 重合方法

通常の重合反応には容積約 100 ml の耐圧反応ビンを使用した。これに窒素ガス雰囲気下で、所定量の n -ヘキサン、コバルトまたはニッケル有機化合物および三フッ化ホウ素・エーテラー

7) 萩原, 日化, 73, 326 (1952).

8) "Inorganic Syntheses", Vol. V, Mc. Graw-Hill Book, Inc., New York (1957), p. 188.

9) G. N. Tyson, S. C. Adams, J. Am. Chem. Soc., 62, 1228 (1940).

*1 この報文を「Ⅷ族金属化合物系触媒によるオレフィン類の重合 (第 2 報)」とする。

*2 前報 (第 1 報), 案西, 大西, 三枝, 古川, 工化, 72, 2058 (1969).

*3 Shiro ANZAI, Yuzo ISHIZUKA, Akira ONISHI プリヂェストンタイヤ株式会社中央研究所: 東京都小平市小川東町.

*4 Junji Furukawa 京都大学工学部合成化学教室: 京都市左京区吉田.

1) Shell, Brit. P., 906055 (1962); U. S. P., 3067189 (1962), 昭 38-7137; Goodrich, Brit. P., 916383 (1963); Montecatini, Brit. P., 936061 (1963) 等.

2) E. I. Tinyakova et. al., Doklady Akad. Nauk SSSR, 129, 1068 (1959); J. Polymer Sci., 52, 159 (1961).

3) M. Stolka, J. Vodehnal, I. Kossler, Collection. Czech. Chem. Commun., 28, 1537 (1963) (Chem. Abst., 59, 5343 (1963)).

4) H. Weber, B. Schleimer, H. Winter, Makromol. Chem., 101, 320 (1967).

5) F. Dawans, P. H. Teyssie, Makromol. Chem., 109, 68 (1967).

6) Bridgestone, 日特公, 昭 41-7355.

表1 コバルトまたはニッケル有機化合物-三フッ化ホウ素・エーテラート-トリエチル
アルミニウム系触媒による重合：A成分の影響

実験番号	A 種 類	成 分 溶媒への 溶解性	濃 度 (mmol/l)	Al/A 成 分 (モル比)	Al/B (モル比)	イソブ レン (mol)	溶 媒 モノマー (容量比)	重合 時間 (hr)	重合率 (%)	ポ リ マ ー ミクロ構造 (%)					
										[η]				1,4 結合 3,4 結合	
										シス 1,4	トラン 1,4	3,4	ビニル	1,4 結合 3,4 結合	
N-70	Co-Naph ^{a)}	可溶	2.5	6.5	1.11	0.15	3.0	5.0	4.0	1.78	(66	35	1)	—	
-71	Co-Oct ^{b)}	"	"	"	"	"	"	"	17.0	2.92	(62	35	4)	—	
-66	Ni-Naph	"	"	"	"	"	"	"	trace	—	—	—	—	—	
-67	Ni-Oct	"	"	"	"	"	"	"	"	—	—	—	—	—	
KIP-2-2	Co(Acac) ₂ ^{c)}	"	1.0	10.5	0.9	0.10	4.0	6.0	80.0	3.54	38.2	14.1	45.6	2.1	1.15
-3-2	Co(Acac) ₃	"	"	"	"	"	"	"	64.7	3.41	40.6	16.0	41.4	2.1	1.37
-4-2	Ni(Acac) ₂	"	"	"	"	"	"	"	trace	—	—	—	—	—	—
-66-11	Co(Sal) ₂ ^{d)}	難溶	20.0	8.0	1.0	0.10	4.0	9.0	95.0	5.42	40.5	15.2	41.4	2.8	1.35
-63-5	Ni(Sal) ₂	"	27.8	"	"	0.15	3.0	24.0	16.9	3.31	56.1	19.0	23.1	1.7	3.25

a) Naph: ナフテン酸, b) Oct: オクテン酸, c) Acac: アセチルアセトン, d) Sal: サリチルアルデヒド

トを加えて、室温で10分間放置後、トリエチルアルミニウムを添加し、さらに10分間静置して触媒を熟成した。つぎに、イソプレンを注入して密栓した。ついで、この反応ビンに40°Cに保った恒温水槽で回転重合させた（特に断わらない限り、重合は上のような条件で行なったものとする）。所定時間重合後、内容物をフェニル-β-ナフチルアミンを含む大量のメタノール中で沈殿させた。このポリマーを減圧乾燥後、収率、極限粘度およびミクロ構造の測定に供した。重合反応の速度式の誘導はディラトメトリで行なった。また、分子量、ミクロ構造の経時変化の検討は耐圧ステンレス製25lまたは100lオートクレーブを使用し、サンプリング法で行なった。これら反応および後処理の条件は反応ビンを使用した場合と同様であった。

物性試験用サンプルは前記100lオートクレーブで合成した。ただし、このサンプルの脱溶剤は水蒸気処理で行なった。

2.3 構造解析

極限粘度 [η] はウベローデ型粘度計を使用し、トルエンを溶剤として測定し、分子量 $\bar{M}_p$ は粘度式¹⁰⁾ $[\eta] = 5.00 \times 10^{-4} \bar{M}_p^{0.67}$ から算出した。ゲル含量はポリマーの冷トルエン溶液を200メッシュの金網でろ過し、金網上の残留物を秤量して求めた。ミクロ構造はPerkin Elmer 21型または日本分光光度計を使用して、Binderの方法¹¹⁾に従って分析した。ガラス転移温度 (T_g) はDSC法で測定した。

2.4 物性試験

ムーニー粘度試験およびムーニー・スコッチ試験はJIS K-6300に、硬さ、引張、引裂、反バツ弾性および老化各試験は、JIS K-6301に、またクラックグロスおよびH.B.U.各試験はそれぞれASTM D 1052-55およびD 623-62に準拠して実施した。

3 実験結果および考察

3.1 コバルトまたはニッケル有機化合物-三フッ化ホウ素・エーテラート-トリエチルアルミニウム系触媒によるイソプレンの重合

3.1.1 コバルトまたはニッケル有機化合物の種類の影響 コバルトおよびニッケル有機化合物（以下A成分と略）として金属カルボン酸塩、金属（2価および3価）アセチルアセトナート、金属サリチルアルデヒドを用いて重合を行なった結果が表1に示

される。これらの結果から明らかなことはニッケル有機化合物に比べて、コバルト化合物の方が重合活性、分子量ともに大きい。ニッケル化合物ではサリチルアルデヒド錯塩使用の場合に、活性が割に大で、高分子量ポリマーを与える。ニッケル系触媒で高分子量ポリイソプレンが得られた例は知られていない。ポリマーが得られる場合、コバルト系とニッケル系のポリマーのミクロ構造はかなりの相違が認められ、特に1,4結合/3,4結合の比は前者が2より小であるのに対し後者は2以上である。ミクロ構造はかなりばつづが1,4結合/3,4結合の比はコバルト系の場合、条件を選べば、1.0に近づく傾向が見られる。ビニル結合はほとんど無視できる程度に小であるので、条件によっては、1,4結合と3,4結合とが交互に結合するような可能性がある。

後述のデータを含めて、3成分触媒中のA成分の種類と触媒有効係数¹²⁾の関係を整理したのが表2である。

表2 A成分の種類とその触媒有効係数の関係

重合条件：イソプレン濃度 2.0~2.5 mol/l 重合率<50%

A 成 分 種 類	溶媒への 溶解性	Al/A 成分 (モル比)		α_{Co} または α_{Ni} ^{a)}
		Al/A 成分 (モル比)	Al/B (モル比)	
Co-Oct	可 溶	6.5~10.0	0.6~1.4	0.6~1.6×10 ⁻¹
Co(Acac) ₂	"	6.5~10.0	1.0~2.0	0.4~3.6×10 ⁻¹
Co(Sal) ₂	難 溶	8.0	1.4	2.1×10 ⁻²
Ni(Sal) ₂	"	6.0~8.0	0.8~1.2	0.83~7.4×10 ⁻³

a) コバルトまたはニッケルの触媒有効係数

全重合鎖数を N_p で表わすと、

$$N_p = \frac{M_m \cdot [M]_1 \cdot x}{\bar{M}_p}$$

 M_m : イソプレンモノマーの分子量 $\bar{M}_p$: ポリイソプレンの分子量 $[M]_1$: モノマー初濃度 x : 重合率

で表わされる。重合初期においては重合鎖増加反応は無視できるから

$$N_p \approx \alpha [C]_1$$

 $[C]_1$: 触媒初濃度 α : 触媒有効係数（活性点数/触媒 mol）

で表現できる。重合率50%以下の場合に触媒をコバルト（またはニッケル）と仮定して $N_p/[Co]_1$ （または $[Ni]_1$ ）からコバルトまたはニッケルの有効係数 α_{Co} または α_{Ni} を求めると、この表から明らかなように、可溶性コバルト塩、難溶性コバルト塩、難溶性ニッケル塩の順に有効係数はほぼ1けたずつ低下している

12) 鍵谷、八田、福井、高分子化学, 20, 737 (1963)。

10) W.C. Carter, R.L. Scott, M. Magat, J. Am. Chem. Soc., 68, 1480 (1946).

11) J.L. Binder, Anal. Chem., 29, 503 (1957).

ことがわかる。この順に、活性点数が少なくなっていることを示すものと考えられる。各触媒はその組成によって、触媒種が異なっていることも考えられるから、活性点数の数が必ずしもそのまま重合活性を示すとはいえないが、定性的には活性点数の大きいほど、重合活性は大きくなっている。A成分と重合活性の関係を考える場合、A成分の還元状態を考慮に入れる必要があるように思われる。

3・1・2 溶媒の影響 前述のように、大きな活性を認めたコバルト (II および III) アセチルアセトナート触媒を用いて、溶媒の影響を検討した結果表 3 を得た。明らかに重合活性は、トルエンより *n*-ヘキサンの方が大となる。また分子量も *n*-ヘキサンを用いると容易に高くなることがわかる。溶媒による重合活性および分子量への影響のあらわれる重合素反応には、1) 活性点生成反応、2) 重合鎖増加反応および、3) 活性点失活反応が考えられるが、*n*-ヘキサンの場合、後述の動力学的考察等から 2) および 3) の反応はそれほど大きくないと推察される。

ミクロ構造に関しては溶媒の相違により、3,4 結合、ビニル結

表 3 コバルトアセチルアセトナート-三フッ化ホウ素・エーテラート-トリエチルアルミニウム系触媒による重合：溶媒の影響

重合条件：A成分濃度 1.0 mmol/l, Al/A 成分(モル比) 10.5, Al/B(モル比) 0.9, イソブレン 0.1 mol, 溶媒/イソブレン(容量比) 4.0, 重合時間 6.0 hr

実験番号	A成分の種類	溶媒の種類	重合率 (%)	[η]	ミクロ構造 (%)			
					シス 1,4	トランス 1,4	3,4	ビニル
KIP-2-1	Co(Acac) ₂	トルエン	14.7	1.16	31.8	20.9	44.9	2.4
-3-1	Co(Acac) ₃	"	trace	—	—	—	—	—
-2-2	Co(Acac) ₂	<i>n</i> -ヘキサン	80.0	3.54	38.2	14.1	45.6	2.1
-3-2	Co(Acac) ₃	"	64.7	3.41	40.6	16.0	41.4	2.1

図 1 Al/B モル比と重合率の関係

重合条件：表 4 と同じ

Al/Co(モル比) ○: 6.5, △: 10.0~10.5, ▽: 20.0, ●: 30.0, ▲: 40.0, ▼: 50.0

表 4 コバルトオクテン酸塩-三フッ化ホウ素・エーテラート-トリエチルアルミニウム系触媒による重合：触媒組成の影響
重合条件：コバルト濃度 1.0 mmol/l, イソブレン 2.0 mmol/l, 溶媒/モノマー(容量比) 4.0, 重合時間 6.0 hr

実験番号	Al/Co (モル比)	Al/B (モル比)	重合率 (%)	ポ リ マ ー						
				ゲル (%)	[η] ^{a)}	分子量 ^{b)} ×10 ⁻⁵	ミクロ構造 (%)			
							シス 1,4	トランス 1,4	3,4	ビニル
N-13-1~4	6.5	0.2~3.0	trace	—	—	—	—	—	—	—
-13-5	"	0.2	"	—	—	—	—	—	—	—
-13-6	"	0.6	20.0	0	3.27	4.95	50.7	46.4	2.9	1.09
I-1-1	"	1.0	95.9	37.8	1.74	—	40.9	20.6	36.4	2.2
N-13-7	"	1.4	27.8	1.2	2.48	3.28	45.1	12.5	39.6	2.8
I-1-5	"	2.0	7.6	37.6	0.82	—	54.1	21.2	23.5	1.2
N-13-8	"	3.0	3.5	0	—	—	—	—	—	—
-13-9	10.5	0.2	trace	—	—	—	—	—	—	—
-13-10	"	0.6	22.8	0	3.00	4.36	34.5	21.6	40.5	3.4
I-1-2	10.0	1.0	85.8	8.3	2.46	—	39.4	13.7	44.2	2.7
N-13-11	10.5	1.4	46.0	4.4	2.77	3.87	45.0	16.6	36.1	2.3
I-1-6	10.0	2.0	1.5	17.4	4.40	—	42.2	15.8	41.0	1.0
N-13-12	10.5	3.0	trace	—	—	—	—	—	—	—
-13-13	20.0	0.2	"	—	—	—	—	—	—	—
-13-14	"	0.6	61.6	0	2.52	3.36	46.8	14.2	36.9	2.1
I-1-3	"	1.0	93.4	0	3.17	4.73	41.6	13.3	42.5	2.6
N-13-15	"	1.4	37.2	2.5	—	—	41.0	21.1	36.7	1.2
I-1-7	"	2.0	trace	—	—	—	—	—	—	—
N-13-16	"	3.0	"	—	—	—	—	—	—	—
I-1-9	30.0	0.6	51.9	0	1.76	1.96	41.7	17.2	38.7	2.4
-1-4	"	1.0	92.3	0	3.22	4.84	39.2	15.0	43.0	2.8
-1-10	"	1.4	12.8	0	1.06	0.92	45.8	16.5	35.5	2.2
-1-8	"	2.0	trace	—	—	—	—	—	—	—
-1-14	40.0	0.6	34.5	0	1.28	1.22	35.1	22.2	40.6	2.0
-1-15	"	1.0	98.2	0	3.15	4.68	37.3	20.6	39.5	2.7
-1-16	"	1.4	7.2	0	0.71	0.51	43.1	17.0	37.7	2.2
-1-11	50.0	1.0	71.2	0	1.76	1.96	43.8	20.0	33.3	2.8

a) 冷トルエン可溶部

合は変化しないが、シス 1,4 結合およびトランス 1,4 結合の割合に多少の変化が見られる。

また、表 1 にも示したが、コバルトアセチルアセトナートは溶媒のいかにかわからず、3 価より 2 価を用いた触媒の方が重合活性の大きいことが明らかとなった。

3・1・3 触媒組成の影響

a) コバルトオクテン酸塩系 3 成分触媒による重合 3・1・1 および 3・1・2 から好ましい結果を与えることがわかったコバルト

図 2 触媒組成と重合率 (%) の等高線図
重合条件：表 4 と同じ

化合物および *n*-ヘキサン溶媒を用いて、触媒組成の影響を検討した結果が表4に示される。

触媒組成と重合活性 重合活性に及ぼすその影響を示したのが図1および2である。触媒各成分単独系あるいは2成分系では活性がないか、あっても非常に小であることなどから、本3成分がイソプレンの高重合触媒の形成に必須成分となっていることは間違いない。コバルト濃度を一定にして Al/Co, Al/B のモル比を変化せしめると、Al/Co (6.5~40) 一定の場合、このモル比に関係なく、Al/B が 1.0 付近で重合活性は最大値をとり、0.2 以下、2 以上で活性は著しく低下する。

また、Al/B (0.6~3.0) を一定にした場合、それぞれのモル比に応じて、Al/Co (または Al+B/Co) に活性最適モル比が存在する。すなわち、Al/B 2.0, 1.4, 0.6 となるにつれて、活性最適 Al/Co モル比は、それぞれ 6, 10, 20 付近にある。Al/B が 1.0 の場合、Al/Co 6.5 から 40 の広い範囲にわたって、ほとんど定量的に重合が進行したので、最適点が明らかでないが、上の関係から約 15 付近が最適のモル比と推定される。上のように、各触媒組成により、重合速度が異なることは明らかである。

試みとして、Al/Co の大きいモル比 20, 30 および 40 の場合、触媒組成と全重合鎖数 N_p を前述のように算出すると、表5のようになる。

表5 触媒組成と重合鎖数、触媒有効係数の関係

重合条件：表4と同じ。ただし、コバルト濃度 1.0 mmol/l 一定

実験番号	Al/B (モル比)	[Al+B] (mmol/l)	Al/Co (モル比)	重合率 (%)	$N_p^{(a)} \times 10^5$	α_{Co}
N-13-14	0.6	53.5	20.0	61.6	25.0	0.25
I-1-9	"	80.0	30.0	51.9	36.1	0.36
I-1-14	"	106.7	40.0	34.5	38.5	0.39
I-1-3	1.0	40.0	20.0	93.4	26.9	(0.27)
I-1-4	"	60.0	30.0	92.3	26.0	(0.26)
I-1-15	"	80.0	40.0	98.2	28.6	(0.29)
N-13-11	1.4	18.0	10.5	46.0	16.2	0.16
I-1-10	"	51.4	30.0	12.8	18.9	0.19
I-1-16	"	68.6	40.0	7.2	19.3	0.19

a) 重合鎖数

この結果から、Al/B が一定であれば (Al+B) 濃度すなわち Al/Co モル比に関係なく、ほぼ一定な N_p 値を与えるように思われる。Al/B 一定のとき、重合鎖増加反応が同じように起こるか (重合率大なる場合) あるいはほとんど起こらない (重合率小なる場合) とし、失活反応を無視すると N_p 値が一定であることは活性点数が一定であることを意味する。上のことから、Al/Co のモル比が大きい範囲においては Al/B, コバルト濃度が一定であれば Al/Co または {(Al+B) 濃度} に関係なく、一定の活性点数を示しているといえる。要するに、本触媒を構成する3成分のかなり広い組成において活性なコンプレックスが形成されることは間違いなく、その最適割合はおおよそ Co : B : Al = 1 : 15 : 15 (モル比) 付近であろうと推察される。

触媒組成とマイクロ構造 かなりデータのばらつきが見られるが、重合する範囲内において、触媒組成によってマイクロ構造はほとんど変化しないように思われる (図3~4)。このことは触媒組成が変化しても、モノマーの配位状態は変わらないことを示すものと考えられる。

触媒組成と分子量 触媒組成により分子量は変化するようであるが、重合速度も異なるので、正確な解析ができないが、かなり広い触媒範囲において、高分子量であり、実用に供し得る分子量

図3 Al/Co モル比とシス 1,4 結合含量の関係

重合条件：表4と同じ。コバルト (II) アセチルアセトナート系はコバルトオクテン酸塩系とまったく同条件。

Co-Oct 系 Al/B (モル比) Co(Acac)₂ 系
○ 0.6 ●
△ 1.0 ▲
▽ 1.4 ▼
□ 2.0 ■

図4 Al/Co モル比と 1,4 結合/3,4 結合の関係

重合条件：図3と同じ。

のレベルに到達せしめることは容易である。

b) コバルトアセチルアセトナート系3成分触媒による重合
コバルトアセチルアセトナート系触媒の場合も、コバルトオクテン酸塩系触媒とほとんど同じ傾向を示す。触媒組成と重合活性の関係を図5に示す。

図5 Al/B モル比と重合率の関係

重合条件：コバルトアセチルアセトナートを用いる以外、表4と同じ。

Al/Co (モル比) ○: 6.5, △: 10.0~10.5, ▽: 30.0, ●: 40.0, ▲: 50.0

また、触媒組成とマイクロ構造の関係もコバルトオクテン酸塩系と同じ図に付記したが、両触媒系間には大きな差異は認められない。

c) コバルトまたはニッケルサリチルアルデヒド系3成分触媒による重合 有機溶媒に難溶であるサリチルアルデヒド錯塩を用いた系による重合結果を図6および図7に示した。

可溶性コバルト塩系に比べると活性ははるかに低く、ニッケル系に至っては非常に小さい。しかし、両系とも分子量はかなり高いものが得られることがわかる。

触媒組成と重合活性、得られたポリマーの分子量およびマイクロ

図6 コバルトサリチルアルデヒド系3成分触媒による重合
重合条件: 表1, KIP-66-1と同じ。
○: 重合率, △: η

図7 ニッケルサリチルアルデヒド系3成分触媒による重合
重合条件: 表1, KIP-63-5と同じ。
Al/Ni (モル比)
○, △, ▽: 6.0 ●, ▲, ▼: 8.0

構造の関係は定性的傾向としてはコバルトサリチルアルデヒド系の場合、ほぼ、可溶性コバルト塩の場合と同様であるように思われる。

ニッケルサリチルアルデヒドの場合、Al/Bのモル比の増大とともに、分子量は上昇する。これはコバルトサリチルアルデヒド系とは逆の傾向である。すなわち、Al/Niが一定で三フッ化ホウ素・エーテラートの量が減少すると、つまり実質的にニッケル還元に関与すると思われるトリエチルアルミニウムの量が增大すると活性点数が減少してくる。これはコバルトの場合と異なり、ニッケルの還元状態があまり進行し過ぎると活性点形成上好ましくないことを示唆するものと考えられる。可溶性ニッケル塩系の場合、活性が小さい事実はこの考察を支持するものである。

3.1.4 不純物の影響 表6に示すように、イソプレンを市販品(含水値100ppm以上)のまま使用すると重合遅延現象が見られ、この重合のイオン重合機構を示唆するが、しかし予想以上の活性を示し、高分子量物が得られる。このことは従来からイソプレンの高シス1,4触媒として知られているリチウム系とは異なり、水分等の不純物に対し、かなり抵抗力を有し、また不純物との反応物が重合禁止作用をあまり示さないことを意味する。また、簡単な不純物除去操作を行えば、重合速度は急激に増加することもわかる。したがって、リチウム系の場合と同様の重合

表6 イソプレン精製度の影響

重合条件: 表4と同じ。ただし、Al/Co(モル比) 6.5, Al/B(モル比) 0.9

実験番号	イソプレンの精製度	重合率 (%)	ポリマー				
			ミクロ構造 (%)				
			シス 1,4	トランス 1,4	3,4	ビニル	
I-2-11	精製 ^{a)}	85.4	1.52	41.5	19.7	36.9	1.9
I-1-13	未精製 ^{b)}	30.5	4.96	39.2	13.4	45.3	2.1

a) 2.1.3 参照。含水値5ppm以下

b) 市販品のまま。含水値153~164ppm。

図8 $\ln(1/(1-\Delta r))$ と重合時間の関係

重合条件: 表7と同じ。

	[M] ₁ (mol/l)
KI-023	0.834
-022	1.250
-021	1.667
-025	2.084

原料の厳密な精製を行なえば、かなりの重合速度の増大が予想される。

3.1.5 動力学的考察 a) コバルトオクテン酸塩系3成分触媒を用いて、以下イソプレンの重合における動力学的挙動の検討を行なった。

重合の進行に伴うイソプレンの重合率(Δr)変化をディラトメトリーで求め、イソプレンの各時間における $\ln(1/(1-\Delta r))$ を時間に対しプロットすると図8を得る。

誘導期間が存在するとして、それを θ とすれば、上の結果から実験的に次式が成立することがわかった。

$$\ln(1/(1-\Delta r)) = \ln[M]_1/[M] = K(t-\theta)$$

[M]₁: モノマー初濃度 [M]: モノマー濃度

t: 重合反応時間 K: 見掛けの重合速度定数 (min⁻¹)

上式を微分すると次式を得る。

$$-dM/dt = K[M] \quad (1)$$

$-dM/dt$: モノマー消費速度 (mol/l. min)

すなわち、重合反応速度はモノマー濃度の1次である。

表7 触媒濃度、モノマー濃度と重合速度定数の関係

重合条件: 触媒系 コバルトオクテン酸塩-三フッ化ホウ素・エーテラート-トリエチルアルミニウム, Al/Co(モル比) 6.5, Al/B(モル比) 0.7, 全量 34.8 ml

実験番号	[C] ₁ ^{a)} (mmol/l)	[M] ₁ ^{b)} (mmol/l)	モノマー濃度 (mmol)	重合時間 (min)	重合率 (%)	K ^{c)} × 10 ² (min ⁻¹)	θ ^{d)} (min)
KI-025	27.977	2.084	72.5	140	41.434	0.412	9.42
-021	"	1.667	58.0	"	48.825	0.520	9.20
-022	"	1.250	43.5	"	64.449	0.799	6.03
-023	"	0.834	29.0	"	80.797	1.288	10.76
-027	41.965	1.667	58.0	135	81.480	1.260	12.00
-021	27.977	"	"	140	48.825	0.520	9.20
-028	20.983	"	"	135	0	—	—
-026	13.989	"	"	"	0	—	—

a) [C]₁: 触媒初濃度 b) [M]₁: モノマー初濃度

c) K: 見掛けの重合速度定数 d) θ : 誘導期間

図 9 $\log K$ と $\log [M]_1$ の関係重合条件：表 7 と同じ。 $[C]_1: 27.977 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$

図 8 から各モノマー濃度における K および θ を求めた結果その他を表 7 に示す。

見掛けの速度定数 K の対数とモノマー初濃度 $[M]_1$ の対数をプロットすると、図 9 が得られる。この結果は、実験の範囲において、次式が成立することを示す。

$$K = 1.03 \times 10^{-2} [M]_1^{-1.27} \quad (2)$$

$$[C]_1: 27.977 \times 10^{-3} \text{ mol/l} \quad [M]_1: 0.834 \sim 2.08 \text{ mol/l}$$

上の式は仕込みモノマー濃度が大きくなれば、重合速度が低下することを意味する。これは本精製法イソプレン中に含有される不純物等による触媒失活と考えられる。

図 10 は $[C]_1$ と K との関係プロットしたものである。この図から K はこの実験範囲において、触媒初濃度に 1 次であることがわかり、つぎの関係式を得る。

$$K = 0.529 ([C]_1 - 18.15 \times 10^{-3}) \quad (3)$$

$$[M]_1: 1.667 \text{ mol/l}$$

これは、本モノマー初濃度において、モノマー中の不純物等により $18.15 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ の触媒がモノマー添加と同時に失活を起こしたことを示すと考えられる。この失活触媒濃度はモノマー初

図 10 K と $[C]_1$ の関係重合条件：表 7 と同じ。 $[M]_1: 1.667 \text{ mol/l}$

濃度 $[M]_1$ に依存して変化すると思われる。

したがって、(1), (2), (3) 式から、本精製法モノマー使用の場合一般的に速度式は

$$-dM/dt = k_p ([C]_1 - [C]_D) [M]_1^{-n} [M]$$

$[C]_D$: 初期失活触媒濃度

で表わされるものと考えられる。

つぎにブタジエンのニッケル系触媒による重合速度と本コバルト系 3 成分触媒によるイソプレンの重合速度を見掛けの重合速度定数で比較したのが表 8 である。表からはコバルト系イソプレン重合の方がニッケル系ブタジエン重合より重合速度は約 1/3~1/4 ほど小さくなっている。しかし、比較に供した本コバルト系の場合、前記したように、最適触媒組成での重合ではなく、また、重合開始時期に添加した触媒の 2/3 が不純物等により失活していると推定されるので、厳密な重合速度の比較を行なえばニッケル系のブタジエン重合速度にかなり近づく可能性がある。

表 8 ニッケル系ブタジエン触媒とコバルト系
イソプレン触媒の比較

重合条件 イソプレンの重合：表 7 と同じ。ブタジエンの重合：触媒 ニッケルナフテン酸塩-三フッ化ホウ素・エーテラート-トリエチルアルミニウム、Al/Ni(モル比) 6.65, Al/B(モル比) 0.9, 重合温度 40℃

実験番号	モノマー	溶媒	触媒濃度 (mmol/l)	モノマー (mol/l)	$K \times 10^2$ (min ⁻¹)	θ (min)
KNP-7	ブタジエン	ベンゼン	30.21	1.18	2.90	16.5
KI-022	イソプレン	n-ヘキサン	27.98	1.25	0.799	6.0

b) 重合 (主として分子量) の経時変化を見る目的でコバルト化合物の種類および触媒組成の異なる三つの系で、サンプリング法により、以下検討を行なった。

図 11 は重合率の経時変化を示している。少なくとも重合初期においては直線関係があると考えられる。活性生長鎖数が重合時間とともに変化することはなく、時間に無関係に一定であるように思われる。したがって、重合初期では、重合速度は時間に無関係に一定となる。触媒の開始反応が短い間に完了しているようであるので、恐らく停止反応は無視できるほど小さいと考えられる。

分子量の経時変化を示したのが図 12 である。データが少ない

図 11 重合率の経時変化

重合条件：表 9 と同じ。 ○: IR-0019, △: IR-0020, ▽: IR-001

表 9 重合鎖数, 触媒有効係数および k_{tm}/k_p

重合条件: イソブレン濃度 2.0 mol/l, 溶媒/モノマー(容量比) 4.0

実験番号	A 成分		Al/Co (モル比)	Al/B (モル比)	重 合 初 期				重 合 中・後 期	
	種 類	濃 度 (mmol/l)			重合率 (%)	$N_p \times 10^5$ ($=\alpha[C]_I$)	α_{Co}	$\alpha_{TC} \times 10^3$	α'_{Co}	$k_{tm}/k_p \times 10^5$
IR-0019	Co-Oct	1.0	6.5	0.7	38.6	13.4	0.13	8.0	0.05	10.9
-0020	Co(Acac) ₂	0.91	6.5	0.9	16.7	11.9	0.13	5.7	0.06	8.9
001	Co-Oct	0.66	20	1.0	18.5	8.5	0.13	3.1	0.09	4.7

a) モノマーへの活性点移動反応速度定数/モノマー消費速度定数

が, この図から重合初期において, 分子量は重合率とともに直線的に上昇すると考えられる。すなわち, 開始反応回数に比べ, 移動反応回数が少ないことを示している。

以上のことはスチレンのアニオン重合(リビング重合を含む), エチレンオキシド¹³⁾あるいはテトラヒドロフラン¹⁴⁾のカチオン重合等に観測された結果に似ている。

図 12 分子量と重合率の関係

重合条件: 表 9 と同じ。○: IR-0019, △: IR-0020, ▽: IR-001

本系による重合をモノマーへの活性点移動反応¹²⁾が起こるとすれば, モノマー消費反応速度 R_p およびモノマーへの活性点移動反応速度 R_{tm} がつぎのように表わされると,

$$R_p = k_p [P^*] [M] \quad R_{tm} = k_{tm} [P^*] [M]$$

 k_p : モノマー消費反応速度定数 k_{tm} : モノマーへの活性点移動反応速度定数 $[P^*]$: 活性点濃度 $[M]$: モノマー濃度分子量 $\bar{M}_p$ は (4) 式また (5) は式で表わされる。

$$\bar{M}_p = \frac{M_m \cdot [M]_I \cdot x}{\alpha[C]_I + \frac{k_{tm}}{k_p} \cdot [M]_I \cdot x} \quad (4)$$

$$\frac{1}{\bar{M}_p} = \frac{k_{tm}}{M_m \cdot k_p} + \frac{\alpha[C]_I}{M_m \cdot [M]_I \cdot x} \quad (5)$$

そこで, 分子量の逆数と $[M]_I \cdot x$ の逆数をプロットしたのが図 13 である。かなり, データにばらつきが見られるため, 関係づけを行なうことに多少無理があるが, 一応直線関係があるよう

図 13 $1/\bar{M}_p$ と $1/[M]_I \cdot x$ の関係

重合条件: 表 9 と同じ。○: IR-0019, △: IR-0020, ▽: IR-001

に思われる。すなわち, モノマーへの活性点移動反応が起こっていると推定される。三つの実験において, 重合初期における α_{Co} (コバルトの有効触媒係数), α_{TC} (全触媒有効係数), および図 13 の勾配および切片より求めた重合中・後期における α'_{Co} および k_{tm}/k_p の値を表 9 に示した。3 者共 α_{Co} はまったく一致した値を示し, コバルトの約 1/10 が活性に関与しているようである。全触媒を考えると, その 3~8/1000 が有効であることがわかる。 α'_{Co} の値が α_{Co} と異なるのはデータのばらつきによるものか実際に失活が起こっているのかわからないが少なくとも実験番号 IR-001 においてはかなり近い値を示し, また k_{tm}/k_p も小さいことから, リビング重合に近い興味ある触媒系であることがわかる。IR-001 は他の IR-0019, 20 に比べて, かなり触媒組成が異なっていること等から重合形成が異なっていることも考えられる。

表 10 にマイクロ構造の経時変化の一例を示したが, ほとんどマイクロ構造に変化が認められない。このことは本ポリイソブレンがシス 1,4 結合, トランス 1,4 結合, 3,4 結合, ビニル結合の均一な分布を有するポリマーであることを示すものと考えられる。

表 10 重合率, 分子量およびマイクロ構造の経時変化

重合条件: 表 9 実験番号 IR-0020 と同じ。

実験番号	重合 時間 (hr)	重合 率 (%)	[η]	ポ リ マ ー				1,4 結合 3,4 結合
				ミクロ構造 (%)				
				シス 1,4	トラン ス 1,4	3,4	ビニ ル	
IR-0020-1	0.5	16.7	17.2	43.1	12.3	42.1	2.5	1.32
-2	1.5	40.1	—	38.4	14.1	45.1	2.4	1.16
-3	2.5	58.6	3.25	36.2	16.4	45.1	2.3	1.16
-4	3.5	71.4	—	38.0	13.9	45.7	2.4	1.15
-5	4.5	81.2	3.50	37.0	17.3	43.3	2.4	1.25
-6	5.5	84.7	—	38.6	14.8	44.3	2.3	1.21
-7	6.5	90.4	3.55	37.2	17.4	43.1	2.3	1.27
-8	8.0	91.3	—	38.3	14.1	45.2	2.4	1.16
-9	12.0	92.9	3.54	37.9	17.7	42.2	2.2	1.32
-10	20.0	94.5	3.90	35.8	18.2	43.6	2.4	1.24

13) G. Gee, W. C. E. Higginson, J. B. Jackson, *Polymer*, 3, 231 (1962).14) A. V. Tobolsky, *J. Polymer Sci.*, A 3, 326 (1965).

なお、前述したが、1,4 結合/3,4 結合の比が1に近い値を示していることは興味がある。

3.2 コバルトオクテン酸塩系ポリイソプレンの物性

市販の高シス 1,4 ポリイソプレン (ポリマー I, II) と対比しつつ、コバルトオクテン酸塩系触媒によるポリイソプレン (ポリマー III, IV) の物性の一例を示すと表 11 のようになる。これから、コバルト系ポリイソプレンの未加硫物に関しては、配合によるムーニー粘度の低下が認められ、大きな素練り効果が明らかである。これは配合時における、分子切断によると考えてよいが、それは残存触媒による場合、または物理的力に弱い特異な構造 (例えば分岐) による場合などが考えられる。天然ゴムにマンガンのような遷移金属が混入すると分子の切断が促進され、またチタン系ポリイソプレンは素練り効果が大きい等の事実は、触媒すなわちコバルト触媒による分子切断の可能性を示している。

コバルト系ポリイソプレンの加硫を行なうと、加硫速度は市販シス 1,4 ポリイソプレンに比し遅い。加硫特性を市販品のそれと比較すると、硬さおよびクラックグロスは同程度、300% モジュラスおよび引裂は同程度または小さく、伸びが大きく、引張強さが小さい。また発熱特性 (反撥弾性, HBU 等) がやや不良であるが耐熱老化性は著しく良好である。一方、天然ゴムとのブレンドにおいては、相溶性が良好で、引張強さ、300% モジュラスが大となり、クラックグロス、発熱特性が改良される。

Gibbs¹⁵⁾ らはポリイソプレンの純ゴム加硫物性と 3,4 結合量と関係づけているが、3,4 結合量が増大することにより影響を受ける最も顕著な性質の一つは粘着性 (tack) であり、3,4 結合の割合が 10% になると tack はほとんどなくなり、それ以上の割合になるとまったく tack が認められないと述べ、また、純ゴム配合物の加硫特性についても触れて、3,4 結合の増加とともにモジュラス、引張強さが極度に低下し、発熱が大きくなると報告し、以上の物性不良の原因はポリマー鎖が 3,4 結合で乱されるためであるとしている。しかし、本コバルト系ポリイソプレンは 3,4 結合量が約 40% 以上存在するにもかかわらず、粘着性は天然ゴムと同程度に認められ、加硫物性も定性的には Gibbs らの報告とほぼ一致しているが、それほどの不良性は認められない。

15) C. F. Gibbs, S. E. Horne, Jr., J. H. Macey, H. Tucker, *Rubber World*, 144, No. 1, 69 (1961).

表 11 コバルト系ポリイソプレンと市販品との物性比較

	ポリマー I ^{a)}	ポリマー II ^{a)}	ポリマー III ^{b)}	ポリマー IV ^{c)}
未配合物				
シス 1,4	9.26	88.1	40.9	—
トランス 1,4	3.7	2.7	13.1	—
3,4	3.7	9.2	43.5	—
ビニル	0	0	2.5	—
Tg (°C)	-71	-68	-44.5	—
極限粘度	4.24	6.43	4.46	—
ムーニー粘度 (ML-4, 100°C)	86.0	75.0	75.0	—
配合物 d)				
ムーニー粘度 (ML-4, 130°C)	72.5	71.0	62.0	68.0
ムーニー・スコッチ (min)	16.5	14.0	17.0	16.0
加硫物 d)				
硬さ (°)	54	53	54	56
老化前	54	51	60	61
老化後	670	665	770	690
伸び (%)	305	265	380	355
老化前	270	187	161	211
老化後	76	50	103	93
引張強さ (kg/cm ²)	78	58	54	76
300% モジュラス (kg/cm ²)	8.2	9.3	8.4	2.6
クラックグロス (m/m)	53.2	58.0	40.7	47.3
反撥弾性 (%)	61.4	65.3	61.8	59.5
室温	71	46	46	50
120°C	26	22	42	30
引裂 (kg/cm)	28.0	25.5	31.8	31.3
老化後				
HBU (°C)				
a) 市販ポリイソプレン				
b) コバルト系ポリイソプレン (前記 IR-001)				
c) ポリマー III/天然ゴム = 1/1 (w/w) ブレンド物				
d) 配合および加硫条件 ポリマー 100 部, ISAF カーボンブラック 50 部, パインター 10 部, ステアリン酸 2 部, 老化防止剤 1 部, 亜鉛華 5 部, 加硫促進剤 0.8 部 (ただし、ポリマー III 1.3 部 ポリマー IV 0.85 部), イオウ 1.5 部, 加硫条件 145°C × 45 min				
e) 共通老化条件 120°C × 24 hr				
f) Dunlop Resilience Tester で測定				
g) Goodrich Flexometer で測定				

このことは表 10 にも例示したように、3,4 結合が割に均一に分布し、1,4 結合との交互性 (に近い) のような立体規則性に関係があると考えられる。したがって、ポリイソプレンの物性と関連づける重要な構造要因としては分子量およびシス、トランス、3,4、ビニル各結合の割合 (組成) と同時にその組成分布を考慮に入れる必要があろう。

(昭和 42 年 4 月 3 日, 日本化学会第 20 年会講演発表)

本研究の発表を許可されたブリヂストンタイヤ株式会社, 有益な示唆を与えられた石川隆郎氏, 実験に協力された早川義紘, 片岡信幸, 和田準夫氏に感謝します。