図 2 熱 MEK 不溶ポリスチレンの X 線回折強度曲線
試料：表 10, ポリマー B

X 線回折強度曲線で見ると $2\theta = 15.9^\circ, 17.8^\circ, 21.3^\circ$ 近辺の鋭い反射が明らかに認められ、また、赤外吸収スペクトル図に結晶性バンドとして $984, 1054, 1080 \text{ cm}^{-1}$ 等に吸収が表われる。

これらのことから、ここに得られた熱 MEK 不溶のポリマーはイソタクチックポリマーであることが確認された。

ただ、融点、比重、X 線相対強度および赤外線図の相対吸収強

図 3 熱 MEK 不溶ポリスチレンの赤外吸収スペクトル
試料：表 10, ポリマー B

度がやや小さい（弱い）ことから、Natta 触媒等によるイソタクチックポリスチレンよりは、立体規則性が不良であると考えられる。

（昭和 42 年 4 月 1 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、実験に協力された石井基樹氏に感謝します。

ニッケルまたはコバルト化合物-ルイス酸-有機金属化合物系触媒 によるブタジエンとスチレンの共重合^{*1,2}

（昭和 44 年 4 月 1 日 受理）

案西 司朗^{*3}・伊良子光一^{*3}・大西 章^{*3}・古川 淳二^{*4}

首記触媒系、主として Ni -カルボン酸塩- $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ - $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 系によるブタジエン (BD) とスチレン (ST) の 1 段および 2 段共重合を 80°C 以下で行なった結果、1 段共重合では両モノマーの反応性は各単独重合に比し小さいこと、共重合曲線、相対反応性比 $r_1(\text{BD})=65, r_2(\text{ST})=2$ は BD に選択性のある配位型共重合の挙動を示すこと、共重合体の分子量は低いこと、共重合体中の ST の共重合している割合（＝共重合率）は ST 濃度の増大および重合時間とともに低下すること、この触媒系のビニルモノマーの単独重合性は負 e 値の大きいものほど大きいこと等を明らかにし、また 2 段共重合 (BD 重合後 ST の重合) では、第 2 段 ST の共重合速度は触媒濃度の 1 次、ST 濃度の 1 より大きい次数に比例すること、共重合率は一般に高くないが Ni/Al のモル比の選択により、重合初期にわずかのホモポリスチレンが生成するのみで約 90% 以上の高率となること等を示した。上記のいくつかの現象等から、この第 2 段 ST の重合はカチオン重合機構で進むと推定された。このゴム状高共重合率 2 段共重合体は ST の共重合分布が片寄っているが特異な加硫特性を示した。また、上記以外の他の触媒成分 (Co 化合物、ルイス酸および有機金属化合物) の種類により、ST の共重合活性および共重合率等が影響を受けた。

1 緒 言

著者らはⅧ族金属化合物を 1 成分とする触媒系でブタジエン¹⁾、イソブレン²⁻⁴⁾ およびスチレン⁴⁾ の単独重合反応の検討を行ってきたが、触媒の性質を明らかにし、また新規構造を有するゴム

状共重合体を得て、その物性を検討する目的でⅧ族金属化合物-ルイス酸-有機金属化合物系触媒を用いてブタジエンとスチレンの共重合反応により、高シス 1,4 SBR の合成研究を試みることにした。

*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 4 報)」とする。

*2 前報 (第 3 報)、案西、伊良子、大西、古川、工化、72、2076 (1969)。

*3 Shiro ANZAI, Koichi IRAKO, Akira ONISHI ブリヂ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) 植田、大西、吉本、細野、前田、松本、工化、66、1103 (1963)。

2) 案西、大西、三枝、古川、工化、72、2058 (1969)。

3) 案西、石塚、大西、古川、工化、72、2068 (1969)。

4) 案西、伊良子、大西、古川、工化、72、2076 (1969)。

従来、ブタジエンおよびスチレンの共重合に関しては触媒的に大別すると、ラジカル型、リチウム型、ナトリウム型、チタン型、フリーデル・クラフト型、固体酸型その他触媒に分類される。なかでもラジカル型、リチウム型およびナトリウム型触媒による低シス 1,4 SBR はすでにタイヤ用ゴム等として用いられている。

しかし、高シス 1,4 SBR についてはあまり知られていない。この合成には当然ブタジエンのシス 1,4 重合触媒である四ヨウ化チタン型、コバルト型、ニッケル型各触媒が考えられる。四ヨウ化チタン型触媒では共重合においてスチレンの重合はまったく起こらずホモポリブタジエンが生成し、スチレンは単に溶媒としての役割を果すに過ぎないと報告されている⁵⁾。コバルト型触媒による共重合に関しては Weber ら⁶⁾ が得られた共重合体の物性を中心として簡単に報告し、また一部特許⁷⁾に記載があるのみで、重合に関する詳細な報告はほとんどない。また、ニッケル系触媒による共重合はいまだ知られていない。

著者らは前記触媒系において、Ⅷ族金属化合物として、ニッケル化合物を用いた触媒系を中心に、ブタジエンおよびスチレンの 1 段および 2 段共重合を行ない、各種重合条件と重合活性および得られた重合体の構造の関係を検討し、またその物性に関しても実験を行ない、興味ある若干の知見を得たので報告する。

2 実 験

2.1 試薬類およびモノマー

2.1.1 溶媒 トルエンは市販品を常法にしたがって精製後、蒸留し、モレキュラーシーブで脱水した後、窒素フラッシュして用いた。ただし、CBS-0015~19 のような大型反応機による実験では市販特級品をモレキュラーシーブ脱水後、窒素フラッシュして用いた。ベンゼンはトルエンと同様に用いた。

2.1.2 触媒成分 ニッケルナフテン酸、コバルトナフテン酸、ニッケルオクテン酸およびニッケルイソオクテン酸は市販品をトルエンまたはベンゼン溶液としてモレキュラーシーブにより脱水乾燥した。ニッケル安息香酸はナトリウム安息香酸と塩化ニッケルより合成し、110°C、10 時間乾燥した。ニッケルアセチルアセトナート⁸⁾ およびニッケルアセト酢酸エチル⁹⁾ は萩原の方法にしたがって合成した。ニッケルサリチルアルデヒドは Tyson ら⁹⁾ の方法にしたがい、ニッケル 8-オキシキノリンは萩原の方法に準拠して合成した。ニッケルカルボニルは市販品を蒸留して用いた。コバルト (II) および (III) アセチルアセトナートは市販品を乾燥して用いた。塩化コバルト・ピリジンは Montecatini¹⁰⁾ の方法にしたがって合成した。

三フッ化ホウ素・エチルエーテラートは市販品を減圧蒸留して用いた。三フッ化ホウ素・イソアミルエーテラートはイソアミルエーテル中に市販三フッ化ホウ素ガスを吹きこみ、減圧蒸留し、

使用前にフッ化ホウ素の定量¹¹⁾を行なった。三フッ化ホウ素・フェノラートは市販品をそのまま用いた ($d_4^{20}=1.2440$)。三フッ化ホウ素・アニソールはアニソール中に三フッ化ホウ素の過剰を吹きこみ、三フッ化ホウ素の定量を行なって用いた。三塩化アルミニウムは市販品を昇華精製して使用した。四塩化チタンは市販品を蒸留して用いた。

トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリドおよびジエチル亜鉛はいずれも市販品を蒸留して用いた。*n*-ブチルリチウムは市販ヘキサン溶液を用いた。ジエチルアルミニウムエトキシドは Davidson¹²⁾ の方法に準拠して合成した。

ジエチルエーテル、その他のエーテル、アミン類は市販品を蒸留して用いた。

2.1.3 モノマー ブタジエンは市販品を水酸化カリウム水溶液、水酸化カリウムペレット、塩化カルシウム、活性アルミナ、モレキュラーシーブを通して、冷却凝縮させて用いた。スチレンは市販品をチオ硫酸ナトリウム、水酸化ナトリウムで洗浄し、シリカゲルで乾燥し、水素化カルシウムで還流後、減圧蒸留し、シリカゲルで乾燥して、使用前に窒素フラッシュして用いた。ただし、実験番号 CBS-0015~19 のような大型反応機による実験では市販品をシリカゲル処理後、窒素フラッシュして用いた。なお、結果に示されるスチレン中の水分はカールフィッシャー法で定量した。また、市販スチレン 18 l にシリカゲル 1 kg を加えて、1 時間窒素フラッシュし、所定時間放置後の *tert*-ブチルカテコール (TBC) の定量 (JIS K-6727 に準拠)を行なうと、0, 25, 50 および 100 時間で TBC の含量はそれぞれ 43.0, 23.5, 9.0 および 5.0 ppm であった。普通、放置は 25 時間以上行なっているため、スチレン中の TBC 量は 20 ppm 以下になっていると思われる。エチルビニルエーテル、酢酸ビニルおよび α -メチルスチレンは市販品を蒸留して用いた。*p*-クロルスチレンは *p*-ジクロロベンゼンのグリニャールを作り、アセトアルデヒドと反応させた後、加水分解してカルビノールとし、硫酸水素カリウムで脱水して合成した。使用前に水酸化カルシウム存在下で減圧蒸留した。アクリロニトリルは市販品を 5% 水酸化ナトリウム水溶液で洗浄し、水洗後、塩化カルシウム上で脱水し、窒素下で蒸留した。

2.2 重合方法

2.2.1 ブタジエンおよびスチレンの 1 段共重合 容積約 300 ml 耐圧反応管または 25 l かきまぜ型反応機を窒素置換後、溶媒、Ⅷ族金属化合物成分およびルイス酸成分を加え、20°C で 10 分間静置後、有機金属化合物成分を加え、さらに 10 分間静置すると触媒が調製される (結果に示される触媒濃度は溶媒およびブタジエンを基準とした mmol/l で表わしてある)。次に反応管または反応器を冷却した後、ブタジエンおよびスチレンの所定割合混合物を一定量仕込み、所定温度および時間、回転またはかきまぜ重合を行なった。以上の操作はすべて窒素下で行なう。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に注ぎ、ポリマーを沈殿させ、減圧乾燥した。重合の経時変

5) Phillips, 日特公, 昭 41-6917.

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

7) U. S. Rubber, 日特公, 昭 39-20826; Hüls, Belg. P., 657981, Belg. P., 657982 (1965).

8) 萩原, 日化, 73, 237, 326 (1952).

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

10) Montecatini, 日特公, 昭 37-1888.

11) H. S. Booth, D. R. Martin, "Boron, Trifluoride and its Derivatives", John Wiley & Sons, New York (1949), p. 232.

12) N. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 316 (1942).

化は 25 l 反応機によるサンプリング法で追跡した。

2・2・2 ブタジエンおよびスチレンの 2 段共重合 1 段共重合と同様に触媒調製後、反応容器を冷却してから所定量のブタジエン (実験番号 SB-35~38 のみスチレン) を加えて、所定温度および時間回転またはかきまぜながら重合を行なう (第 1 段重合)。次に、これを冷却後、スチレン (SB-35~38 のみブタジエン) の一定量を加えて、所定温度および時間回転またはかきまぜながら第 2 段重合を行なった (実験結果に示される触媒濃度は特に断わらない限り、第 1 段重合の触媒濃度で表わしてある)。以上の操作はすべて窒素下で行なう。重合後の処理は 1 段共重合のそれと同様である。ただし、25 l 反応機で合成した物性試験用サンプル (CBS-0015, 17, 19) の脱溶剤は水蒸気処理で行なった。

2・2・3 ビニルモノマーの単独重合 2・2・1 項 1 段共重合と同じようにして行なった。

2・3 共重合体の構造解析

2・3・1 極限粘度 $[\eta]$ ウペローデ型粘度計を使用し、トルエンを溶媒として、30°C で測定した。

2・3・2 ブタジエン部のマイクロ構造およびスチレン含量の測定 赤外吸収スペクトル法により、次のように行なった。

共重合体 80 mg を 10 ml の二硫化炭素に溶解し、溶液セルを用いて、スペクトルをとる。このスペクトルから次に示すようなトランス 1,4, ビニル, シス 1,4 およびフェニルの特性吸収バンド (Binder¹³⁾ の帰属にしたがったがシス 1,4 の吸収バンドのみ Morero¹⁴⁾ によった) の吸光度 (D) および共重合体の構成成分であるトランス 1,4, ビニル, シス 1,4 およびスチレンの各ポリマーを標準試料として、修正法により求めた吸光係数を用いて、各組成の濃度を算出した。

$$C_t = 42.92 D_{967} - 1.28 D_{911} - 4.26 D_{735} - 0.57 D_{700}$$

$$C_v = 37.48 D_{911} - 0.28 D_{735} - 0.86 D_{700}$$

$$C_c = 1.23 D_{911} + 179.63 D_{735} - 10.30 D_{700}$$

$$C_s = -1.19 D_{911} - 21.97 D_{735} + 44.52 D_{700}$$

ただし、 C_t , C_v , C_c および C_s はそれぞれブタジエン部のトランス 1,4, ビニル, シス 1,4 およびスチレン成分の濃度を示す。これより、ブタジエン部のマイクロ構造およびスチレン含量を次式にしたがって求めた。

$$\text{トランス 1,4 含量 (\%)} = C_t / (C_t + C_v + C_c)$$

$$\text{ビニル含量 (\%)} = C_v / (C_t + C_v + C_c)$$

$$\text{シス 1,4 含量 (\%)} = C_c / (C_t + C_v + C_c)$$

$$\text{スチレン含量 (\%)} = C_s / (C_t + C_v + C_c + C_s)$$

なお、赤外吸収スペクトルは日本分光 402-G 型赤外分光光度計を用いて測定した。測定条件: Gear 84:84, Resolution 3, Gain 7, Response 2, Suppression 0, Speed 7.

この測定法におけるスチレン含量は大きくなると誤差が大となるので、測定値 25% 以上の場合は、シス 1,4 ポリブタジエンとポリスチレンの各種割合既知のブレンド物のスチレン含量と赤外法スチレン含量との検量線から補正した。

2・3・3 共重合率 重合した全スチレンに対するブタジエンに共重合したスチレンの割合として定義したものである。したがって、共重合率 S_0 は次式のように表わせる。

$$S_0 = [(S_T - S_H) / S_T] \times 100$$

ただし、 S_T : 重合した全スチレン量, S_H : 生成したホモポリスチレン量

共重合率の測定は著者ら¹⁵⁾の方法にしたがって行なった。

2・3・4 長鎖率 共重合したスチレンに対する共重合した長鎖ポリスチレンの割合して定義したものである。ポリスチレンが, *tert*-ブチルヒドロペルオキシドと四酸化オスミウムによる Kolthoff 酸化分解法¹⁶⁾で分子量の低下がなく (分解されない), ほとんど定量的に回収され, またシス 1,4 ポリブタジエンおよび市販ランダム SBR の酸化分解ではまったく回収物がない (分解される) ことを表 1 のように確認してあるので, この共重合体の酸化分解後にメタノール不溶として回収 (ポリスチレンであることは確認してある) された全長鎖ポリスチレン (スチレンの 5 量体テロマーはメタノールに溶解するので分子量は約 500 より大であると推定される) 量を S_R とし, 共重合で生成したホモポリスチレン量を S_H とすると, 上の定義にしたがう長鎖率 S_L は次式で表わせる。

$$S_L = \frac{S_R - S_H}{S_T - S_H} \times 100$$

したがって、共重合率 S_0 が求められれば次式から S_L が算出される。

$$S_L = \frac{S_R - S_T(1 - S_0 \times 10^{-2})}{S_0 \cdot S_T} \times 10^4$$

表 1 各種ポリマーの酸化分解

サンプル	[η]	スチレン含量 (%)	共重合率 (%)	酸化分解	
				回収率 (%)	回収ポリスチレンの [η]
シス 1,4 ポリブタジエン ^{a)}	3.17	0	—	0	—
ポリスチレン ^{a)}	0.45	100	—	95.8	0.44
ランダム SBR ^{b)}	1.78	25.0	≈100	0	—
ブロック SBR ^{b,c)}	1.20	28.7	≈100	85.1	≈0.15
a) ニッケルナフテン酸-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ポリマー。					
b) リチウム系溶液重合 SBR (市販品)					
c) ブロック SBR と称しているが, tapered block になっているものと思われる。					
d) 著者らの方法による。					
e) サンプル中の全スチレン量に対する回収されたスチレン量の割合 (S_R/S_T)					

2・3・5 共重合体の分別 (表 15) ポリマー約 6 g を精秤し、これにジオキサン 180 ml を加え、マグネチックスターラーでかきまぜ、これを遠心分離機で可溶部 (A) と不溶部 (B) にまず分別した。次に、可溶部 (A) のジオキサン溶液にベンゼンを加えて約 300 ml とし、また不溶部 (B) にベンゼン 300 ml を加えた後、それぞれ別々に、かきまぜながら、メタノールを徐々に滴下し、沈殿したサンプルをそれぞれ分別物 A-1~5 および B-1~6 とした。

2・4 物性試験

ムーニー粘度およびムーニー・スコーチの各試験は JIS K-6300 に、硬さ、引張、引裂、反発弾性、老化および圧縮永久ヒズミの各試験は JIS K-6301 に、クラックグロス試験は ASTM D-1052-55 に準拠して実施した。また、摩耗インデックスはランボーン型摩耗試験機により、スリップ率が 2% と 7% の時の摩耗指数である。

15) K. Irako, S. Anzai, A. Onishi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, 501 (1968).

16) I. M. Kolthoff, T. S. Lee, C. W. Carr, *J. Polymer Sci.*, 1, 429 (1946).

13) J. L. Binder, *Anal. Chem.*, 26, 1877 (1954).

14) D. Morero, A. Sautambrogio, L. Porri, F. Ciampelli, *La Chimica e L'Industria*, 41, 758 (1959).

表 2 VIII族金属化合物-ルイス酸-トリエチルアルミニウム系触媒によるブタジエンとスチレンの1段共重合

重合条件: トルエン/ブタジエン (容量比) 3.0, スチレン/ブタジエン (モル比) 5/5

実験番号	触媒系					ブタジエン エン	共重合 温度×時間 (℃) (hr)	重合 率 (%)	共 重 合 体			
	Ⅷ族金属化合物		ル イ ス 酸		AlEt ₃ (mmol)				[η]	ブタジエン 部の シス 1,4 含量 (%)	スチレン含量 (%)	共重 合率 (%)
	種 類 ^{b)}	量 (mmol)	種 類 ^{b)}	量 (mmol)								
SB-106 ^{a)}	Ni-Naph	0.035	BF ₃ ・Et ₂ O	0.5	0.5	0.3	60×1	14.7	0.49	93.0	6.8	79.4
-398	Ni-Benz	0.2	"	1.5	1.35	0.25	40×5	14.4	0.49	94.4	8.0	—
-212 ^{b)}	Ni(Acac) ₂	0.2	"	2.2	2.0	0.4	40×24	44.7	0.23	89.9	25.9	41.3
-392	Ni(Aaet) ₂	0.1	"	11.1	1.0	0.25	40×5	28<	0.26	91.9	13.8	55.1
-394	Ni(Sal) ₂	0.2	"	1.11	1.0	0.25	"	32.0	0.30	92.0	15.0	87.3
-396	Ni(Oxq) ₂	0.1	"	1.11	1.0	0.25	"	15.4	0.44	94.3	8.8	—
-402	Ni(CO) ₄	0.2	"	2.22	2.0	0.25	"	29.4	0.20	87.8	13.1	82.4
-423	Co(Acac) ₂	0.14	"	1.54	1.38	0.25	"	8.1	1.22	71.1	4.5	51.2
-427	Ni(Acac) ₂	0.14	BF ₃ ・PhOH	1.46	1.46	0.25	"	15.9	1.0	93.2	7.4	—
-417	"	0.14	AlCl ₃	1.54	1.38	0.25	60×20	62.0	0.04	70.6	45.7	2.2
-419	"	0.14	TiCl ₄	1.54	"	0.25	"	50.5	0.06	74.5	33.9	60.5
-205 ^{c)}	Ni-Oct	0.32	"	0.6	0.4	0.2	40×25	21.8	0.33	83.9	5.2	86.5
H-678 ^{d)}	Co(Acac) ₃	0.027	Et ₃ Al ₂ Cl ₃	2.0	—	0.125	25×6	24.7	—	93.7	9.3	57.0
S-7 ^{e)}	Co-Naph	0.0072	AlEtCl ₂	0.672	AlEt ₂ Cl 0.288	0.25	20×6	37.7	—	94.0	68.8	10.3
M-9 ^{f)}	CoCl ₂ ・py	0.088	—	—	2.24	0.25	20×40	9.3	1.06	96.2	0	—
IT-13 ^{g)}	—	—	TiCl ₄	4.22	5.07	0.165	40×48	9.8	—	61.4	16.3	46.6

a) ベンゼン/ブタジエン(容量比) 2.2, b) 溶媒: ベンゼン, c) スチレン/ブタジエン(モル比) 2/8, d) ベンゼン/ブタジエン(容量比) 6.5, e) ベンゼン/ブタジエン(容量比) 4.0, f) ベンゼン/ブタジエン(容量比) 7.2, g) 触媒調製 Ti+Al 室温×60 min, トルエン/ブタジエン(容量比) 4.12, スチレン/ブタジエン(モル比) 3.4/6.6, h) Naph: ナフテン酸, Benz: 安息香酸, Acac: アセチルアセトン, Aaet: アセト酢酸エチル, Sal: サリチルアルデヒド, Oxq: オキシキノリン, Oct: オクテン酸, py: ピリジン, Et: エチル, Ph: フェニル.

3 実験結果および考察

3.1 ブタジエンおよびスチレンの1段共重合

3.1.1 VIII族金属化合物-ルイス酸-トリエチルアルミニウム系触媒による共重合 表2に各種ニッケル, またはコバルト化合物-ルイス酸-トリエチルアルミニウム3成分系触媒を用いた1段共重合例(実験番号SB)を示す。

この結果から明らかなように極限粘度はほぼ1.0以下であり, 粘着性半固体状で, 高分子量共重合体は得られない。このことは一部後述するが重合条件を変化させても同じである。コバルト系はニッケル系に比べて, やや高分子量物を与え易い傾向が見られたが十分ではない。

マイクロ構造は後述の2段共重合の結果からわかるように, ブタジエンの単独重合体のそれに比べて, シス1,4含量がやや低下の傾向を示すがほとんど差は認められない。

スチレンに対する活性はブタジエンに比べてかなり低いことがわかる。スチレンの重合活性は触媒の種類により影響を受け, 定性的には次の順で大きくなる。

1) Ni系>Co系

2) AlCl₃, TiCl₄>BF₃·Et₂O>BF₃·PhOH

共重合率に関してはほぼ50%以上の値を示すがあまり高くないのはこの触媒系がカチオン重合性が大きいであろうこと(カチオン重合では一般にモノマーへの連鎖移動の起こり易いことが知られている)および多活性(恐らく, ブタジエンのシス1,4配位カチオン活性種と少量のフリーカチオン活性種)であろうことに起因していると思われる。これは後述する2段共重合についてもいえる。三塩化アルミニウム系は極度に共重合率が悪くなる。スチレンに対する活性の大きいこととホモポリスチレンの生成量の多いことが対応しており, この原因はフリーカチオン活性種の割合が大きいこと, スチレンの単独カチオン重合が起こったものと考えられる。一方, シス1,4ポリブタジエン触媒として知られている各種コバルト系(実験番号H, S, M, IT)による共重合結果の一部を表2にあわせて付記した。特に興味があるのは,

塩化コバルト・ピリジン系(M-9)でスチレンの重合がまったく起こらず, ブタジエンのシス1,4重合のみが進行していることである。すなわち, スチレンは単に溶媒としての役割を果たしているに過ぎないことを示す。これとまったく同様の現象は前述したように四ヨウ化チタン系シス1,4触媒にも見られている。このように同じ, シス1,4ポリブタジエン触媒でもスチレンに対する挙動は顕著に異なることがわかる。

また, 四塩化チタン-トリエチルアルミニウム系触媒によるブタジエンおよびスチレンの共重合に関してはJurgeleit¹⁷⁾らが報告しているように, 多量のゲル化を伴って共重合が進行するがニッケル化合物を加えた, 3成分系(SB-205, -419)に比べると重合活性, シス1,4含量および共重合率ともに低い(IT-13)。

3.1.2 スチレン濃度の影響 ニッケルナフテン酸または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を用いて, 種々のNi/Alのモル比におけるスチレン/ブタジエンモル比の影響を検討したのが表3および表4である。ニッケル化合物の種類および触媒モル比の変化にかかわらずスチレンモノマー濃度の増大とともに, 重合率および共重合率は明らかに低下し, シス1,4含量はやや低下の傾向が見られ, スチレン含量は増大する。共重合率の低下は活性末端のスチレンモノマーへの移動反応が主な原因と思われる。

表3 1段共重合におけるスチレン濃度の影響-1

重合条件: 触媒系 Ni-Naph/BF₃·Et₂O/AlEt₃, Al/B (モル比) 1.0, AlEt₃ 0.5 mmol, ベンゼン/ブタジエン (容量比) 2.2, ブタジエン 0.3 mol, 重合温度および時間 60℃×1 hr

実験番号	Ni/Al (モル比)	スチレン ブタジエン (モル比)	重合率 (%)	[η]	共重合体		
					ブタジエン部のシス1,4含量(%)	スチレン含量(%)	共重合率(%)
SB-106	0.07	5/5	14.7	0.49	93.3	6.8	79.4
-107	"	7/3	4.7	0.33	90.5	19.9	65.8
-113	0.1	5/5	14.7	0.50	92.7	6.7	71.6
-114	"	7/3	4.4	0.35	90.4	18.6	39.3

17) W. Jurgeleit, R. R. Freeman, U. S. Dept. Com., Office Tech. Serv. PB Rept., 143,885 (1959); R. R. Freeman, *ibid.*, 147,230 (1960).

表 4 1 段共重合におけるスチレン濃度の影響-2

重合条件：触媒系 $\text{Ni}(\text{Acac})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}/\text{AlEt}_3$, Al/B (モル比) 0.91, AlEt_3 2.0 mmol, f -ペンゼン/ブタジエン (容量比) 3.0, ブタジエン 0.4 mol, 重合温度および時間 $40^\circ\text{C} \times 24 \text{ hr}$

実験番号	Ni/Al (モル比)	スチレン ブタジエン (モル比)	重合率 (%)	共 重 合 体		
				$[\eta]$	スチレン 含量 (%)	重合率 (%)
SB-210 ^{a)}	0.1	0/10	99.7	1.74	0	—
-211	"	2/ 8	63.9	0.48	6.3	88.9
-212	"	5/ 5	44.7	0.23	25.9	41.3
-213 ^{b)}	"	10/ 0	77.8	0.09	100	—
-214	0.2	2/ 8	70.3	0.46	9.6	87.5
-215	"	5/ 5	42.8	0.18	26.0	33.5

a) 重合時間 2 hr b) スチレン 0.4 mol

ここで、共重合、単独重合の重合活性および極限粘度（分子量の定性的目安と考えられる）に着目すると共重合活性は単独のそれに比べ、小さくなり、またスチレン含量約 6% の共重合体においてすら、その分子量は単独ポリブタジエンのそれに比べて極度に小さくなる。また、上述したようにスチレン濃度の増大とともに共重合率が低下する。これらこのとはスチレン-アセナフチレン¹⁸⁾、イソプテン-スチレン¹⁹⁾、イソプテン- α -メチルスチレン¹⁹⁾およびイソプテン-ジエン²⁰⁾のカチオン共重合で観察された現象と同様で、恐らく、生長ポリマー末端と異種モノマー間の停止反応(cross-termination)および移動反応(cross-transfer)が起こったものと考えられる。

3.1.3 経時変化 1 段共重合の経時変化をサンプリング法で検討したのが表 5 である。重合時間とともにスチレン含量は増大するが共重合率は約 92% から約 70% に低下する。またスチレン含量の増加の経過をホモポリスチレン量と共重合したスチレン量に分けて解析すると重合時間とともにホモポリスチレン量が顕著に増大し、共重合スチレンは、わずかに増大の傾向を示している。重合の進行につれて次第に連鎖移動反応が起こり易くなるものと考えられる。CBS-0012 S-5 について、仮にエマルジョン重合 SBR の粘度式²¹⁾を用いて分子量を試算すると約 5000 となり、タイヤ用ゴムとして用いられる SBR の分子量が約 200000 前後であるから、かなり小さいことがわかる。

表 5 1 段共重合における経時変化

重合条件：触媒系 $\text{Ni}(\text{Acac})_2/\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$, 触媒濃度 40.0 mmol/l, トルエン/ブタジエン(容量比) 4.71, ブタジエン 45.0 mol, スチレン/ブタジエン(モル比) 3/7, 重合温度 60°C
CBS-0011 Ni/Al (モル比) 0.5, Al/Ti (モル比) 0.7
CBS-0012 Ni/Al 0.1, Al/Ti 0.9

実験番号	重合 時間 (hr)	$[\eta]$	共 重 合 体			
			ブタジエン部 のシス 1,4 含 量 (%)	スチレン 含量 (%)	ホモポリ スチレン 含量 (%)	共重合ス チレン含 量 (%)
CBS-0011 S-1	0.5	0.19	83.3	10.3	0.9	9.4
-2	1	0.19	82.3	12.9	—	—
-3	2	0.18	81.1	15.2	1.3	13.9
-4	3	0.16	81.0	16.6	—	—
-5	5	0.17	80.3	18.6	5.9	12.7
-0012 S-1	0.5	0.23	78.1	9.8	0.8	9.0
-2	1	0.20	76.5	13.2	—	—
-3	2	0.19	75.0	16.7	5.1	11.6
-5	5	0.17	74.2	22.8	6.7	16.1

18) 早乙女, 井本, 高分子化学, 15, 373 (1958).

19) 岡村, 東村, 武田, 高分子化学, 18, 389 (1961).

20) V. I. Anosov, A. A. Korotkov, *J. Polymer Sci.*, 46, 282 (1960).

21) G. S. Whitby, "Synthetic Rubber", John Wiley & Sons, New York (1954), p. 331.

3.1.4 ブタジエンおよびスチレンの相対反応性比 2 種のニッケル系触媒を用いて、両モノマー組成の影響を検討した結果が組成曲線 (図 1 および図 2) および相対反応性比 (表 6) で示される。前述の結果からも推察されるように、両モノマーの反応性には大きな差が認められる。本系は恐らく、イオン重合系であり、その反応性はラジカル共重合と異なり理論的根拠に明確さを欠くが、この反応性を見掛けの値から、定性的にブタジエンの反応性がスチレンに比べ、はるかに大きいことがわかる。

図 1 モノマー-重合体組成曲線

重合条件：表 6 と同じ。触媒系 $\text{Ni-Naph}/\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}/\text{AlEt}_3$

図 2 モノマー-重合体組成曲線

重合条件：表 6 と同じ。触媒系 $\text{Ni-Oct}/\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$

従来、スチレン-メタクリル酸メチル、スチレン-イソプレンのアニオン共重合²²⁾、イソプテン- α -クロルスチレン²³⁾、イソプテン-スチレン²⁴⁾のカチオン重合において見られるように、イオン重合では触媒および溶媒の種類により反応性比の変化することが知られている。表 6 に示す二つの系における相対反応性比が異なるのは、上のイオン重合で観察された現象と同じであろうと思われる。

ブタジエン-スチレンの共重合における相対反応性比を重合の型で分類してみるとエマルジョン重合系²⁵⁾では r_1 (ブタジエン)

22) A. V. Tobolsky, et. al., *J. Polymer Sci.*, 28, 425 (1958); *ibid.*, 37, 363 (1959); *ibid.*, 38, 205 (1959); *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 1597 (1959).

23) C. G. Overberger, V. G. Kamath, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 2910 (1959).

24) 岡村, 東村, 武田, 第 10 回高分子年次大会 (1961).

25) G. E. Ham, "High Polymers," Vol. XVIII, Interscience Pub. Inc., New York (1964), p. 695.

$=1.3\sim 1.9$, r_2 (スチレン) $=0.01\sim 0.7$, カチオン重合系(塩化アルミニウム系)²⁶⁾で $r_1 \ll r_2$, 配位アニオン重合系では炭化水素溶媒中のアルキルリチウム系²⁷⁻²⁹⁾で $r_1=7\sim 20$, $r_2=0\sim 0.1$, Ziegler 触媒¹⁷⁾で $r_1 > r_2$ であることが知られている。

ここで用いた 3 成分触媒系は上の相対反応性比から典型的なラジカル型またはカチオン型ではないことが推察される。ブタジエンの活性が異常に大きいことは配位アニオン機構として知られるブチルリチウムまたはチタン型 Ziegler 触媒によるブタジエン-スチレンの共重合(上述)および Ziegler-Natta 触媒³⁰⁾によるイソブレン-スチレンの共重合で、ブタジエンまたはイソブレンが重合し易い現象と同様で、恐らくこの 3 成分系の主要部は触媒に対するブタジエンの強い配位力が支配するような配位イオン型の触媒で構成されるものと思われる。

次に、各種ビニルモノマーの単独重合を試みた結果が表 7 に示される。Overberger ら³¹⁾は Hammett の σ 値の小さい電子供給性の強い置換基を有するモノマーほどカチオン重合性が大きいことを明らかにした。また、Furukawa, Tsuruta³²⁾は σ 値と e 値がモノマーの反応性について相関性があることを認めた。そこで、各モノマーの重合性と e 値³³⁾の対応関係を見ると、 α -メチルスチレンを除いて、ほぼ e 値の負の大きいモノマーすなわちカチオン重合性の大きなモノマーほど、重合性が大きいことがわかる。この触媒系は多活性の要素を持つと考えられるので、重合するすべてのモノマーが同じ機構および同じ素反応で重合すると考えるには疑問があるが、形態は異なってもこの触媒系はほぼカチオン型であろうと考えられる。この実験範囲では e 値と重合性の対応関係が認められるが、前報³⁾で報告したイソブレンの単独重合においてはイソブレンの e 値が -1.22 であるにもかかわらず、負 e 値の大きな α -メチルスチレン同様、活性は小さいなど、この触媒系は必ずしも単純ではないが、ブタジエンおよびスチレンの共重合における相対反応性等もあわせて、一応このニッケル系共重合触媒は、ブタジエンに配位選択性の強いカチオン重合性を持つものと推定される。コバルト系触媒によるブタジエンのシス 1,4 重合が配位カチオン機構で進むとした Childers³⁴⁾、大塚ら³⁵⁾の結果も上の推定を支持するものと考えられる。

表 6 ブタジエンおよびスチレンの相対反応性比

実験番号	触媒系 (モル比)	AlEt ₃ (mmol)	ブタジエン (mol)	溶媒 (ml)	重合 温度×時間 (°C)(hr)	相対反応性比 r_1 (ブタジエン)	r_2 (スチレン)
SB-86	Ni-Naph/BF ₃ ·Et ₂ O/AlEt ₃	1.0	0.3	ベンゼン	4.0×0.5	65.3	1.75
-93	0.1 / 1.0 / 1.0			50			
-200	Ni-Oct / TiCl ₄ / AlEt ₃	0.4	0.2	トルエン	40×25	34.9	2.54
-202	0.8 / 0.7 / 1.0			45.6			

表 7 ニッケル有機カルボン酸塩-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各種ビニルモノマーの重合

重合条件: Ni/B/Al(モル比) 0.05/1.0/1.0, 溶媒 ベンゼン, 重合温度 40°C
V-1, -4, -6: 触媒 Ni-Naph 3 成分系, AlEt₃ 2.0 mmol, 触媒全体積 25 ml, モノマー 0.1 mol
上記以外の実験: 触媒 Ni-iOct 3 成分系, AlEt₃ 0.5 mmol, 触媒全体積 50 ml, モノマー 0.13 mol

実験番号	モノマーの種類	重合時間 (hr)	重合率 (%)	e 値
V-1	エチルビニルエーテル	0.5	94.3	-1.17
-2	1,3-ブタジエン	0.6	36.0	-1.05
-3	スチレン	10	11.0	-0.8(仮定)
-4	酢酸ビニル	45	10.8	-0.22
-5	α-クロルスチレン	20	1.4	-0.33
-6	アクリロニトリル	100	2>	1.20
-7	α-メチルスチレン	20	≈0	-1.27

3.2 ブタジエンおよびスチレンの 2 段共重合

3.2.1 VIII 族金属化合物-ルイス酸-有機金属化合物系触媒による共重合 1 段共重合と同様、各種ニッケル化合物(コバルト化合物)、ルイス酸を用いた 2 段共重合(ブタジエン重合後スチレン共重合)例を表 8 に示す。

スチレンに対する重合活性はブタジエンの重合に比べて、かなり低い。触媒の種類とスチレンの重合活性を定性的にみると、次の順で大きくなる。

(1) Ni 系 > Co 系

(2) AlCl₃, TiCl₄ > BF₃·Et₂O > BF₃·(i-Am)₂O, BF₃·PhOMe, BF₃·PhOH

(3) AlEt₃, ZnEt₂ > n-BuLi

共重合率に関して、一部を除きほぼ 50% 以上の値を示すが、やはりホモポリスチレンの生成が起こる。スチレンの高活性触媒である三塩化アルミニウム系共重合体の共重合率はかなり低い。一般的にスチレンの重合活性増大とともに共重合率は低下する傾向が見られる。また、トリエチルアルミニウムのかわりにリチウム、亜鉛の有機金属化合物、およびジエチルアルミニウムエトキシドを用いると共重合率 40~70% 位の共重合体を得られる。

スチレンに対する触媒の活性、共重合率に注目すると、この 2 段共重合の結果は 1 段共重合のそれと同じであることがわかる。

3.2.2 スチレンおよびブタジエンの重合順序の影響 2 段共重合において、ブタジエン重合後、スチレン重合の例は表 8 に示したが、スチレン重合後ブタジエン重合の例を表 9 に示す。この表から明らかなように、スチレンモノマー濃度の増大とともに全重合率は低下し、シス 1,4 含量がわずかに低下する。しかし、興味あることには共重合率がほとんど 0 に近く、シス 1,4 ポリブタジエンおよびポリスチレンのほぼブレンド物になることがわかった。

これはスチレン添加と同時に、スチレンが関与して第 1 活性種が生成し、それによりスチレンの重合が進行し、ブタジエンを添加すると第 2 の活性種の生成により、ブタジエンのシス 1,4 重合(配位カチオン重合と推定)が起こったものと考えられる。

- 26) C. S. Marvel, R. Gilkey, C. R. Morgan, J. F. Noth, R. D. Rands, Jr., C. H. Young, *J. Polymer Sci.*, **6**, 483 (1951).
- 27) Yu. L. Spirin, A. A. Arest-Yakubovich, D. K. Polyakov, A. R. Gantmakher, S. S. Medvedev, *J. Polymer Sci.*, **58**, 1181 (1962).
- 28) A. A. Korotkov, N. N. Chesnokova, *Vysokomol. Soedin.*, **2**, 365 (1960).
- 29) I. Kuntz, *J. Polymer Sci.*, **54**, 569 (1961).
- 30) 山崎, 古沢, 神原, 工化, **64**, 1687 (1961).
- 31) C. G. Overberger, L. H. Arond, D. Tanner, J. J. Talor, T. Alfrey, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4848 (1952).
- 32) J. Furukawa, T. Tsuruta, *J. Polymer Sci.*, **36**, 275 (1959).
- 33) G. E. Ham, "High Polymers", Vol. XVIII, Interscience Pub. Inc., New York (1964), p. 845.
- 34) C. W. Childers, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 229 (1963).
- 35) 大塚, 川上, 工化, **68**, 874 (1965).

表 8 VIII 族金属化合物-ルイス酸-有機金属化合物系触媒によるブタジエンとスチレンの 2 段共重合

重合条件: トルエン/ブタジエン(容量比) 3.0, スチレン/ブタジエン(モル比) 5/5, 重合 ブタジエン 40℃+スチレン 60℃

実験番号	触媒系				AlEt ₃ (mmol)	ブタジ エン (mol)	重合時間 (hr)		重合 率 (%)	共 重 合 体			
	Ⅷ 族金属化合物		ル イ ス 酸				[η]	ブタジエン部のシス1,4含量 (%)		スチレン含量 (%)	共重合率 (%)		
	種 類	量 (mmol)	種 類	量 (mmol)									
SB-178 ^{a)}	Ni- <i>i</i> Oct	0.025	BF ₃ ·Et ₂ O	0.5	0.5	0.3	0.5	5.5	11.4	1.90	93.1	8.0	88.8
-320 ^{b)}	Ni-Oct	0.2	"	2.21	2.0	0.3	1	7	42.3	1.25	93.8	14.8	50.5
-509 ^{c)}	Ni-Naph	0.91	"	0.454	0.454	0.25	2	7	34.5	2.50	95.4	6.4	—
-385	Ni-Benz	0.2	"	1.5	1.35	"	2	5	44.2	1.86	95.9	20.4	38.8
-253 ^{d)}	Ni(Acac) ₂	0.137	"	15.2	1.37	0.3	2	7	39.8	1.19	93.5	18.3	50.3
-379	Ni(Aaet) ₂	0.1	"	1.11	1.0	0.25	2	5	43.2	1.40	94.4	18.8	52.0
-391	Ni(Sal) ₂	0.2	"	1.0	1.28	"	2	5	45.6	1.25	95.1	23.4	55.5
-383	Ni(Oxq) ₂	0.1	"	1.11	1.0	"	2	5	45.7	1.88	96.2	21.8	25.2
-389	Ni(CO) ₄	0.2	"	2.22	2.0	"	2	5	40.8	0.90	94.2	13.1	13.0
-411	Co(Acac) ₂	0.104	"	1.15	1.04	"	20	7	16.0	1.20	69.6	5.0	—
-414	Ni(Acac) ₂	0.13	BF ₃ ·PhOH	1.88	1.88	"	2.5	5	16.7	3.21	94.7	4.1	—
-548	"	0.028	BF ₃ ·(<i>i</i> -Am) ₂ O	0.56	0.56	"	4	20	23.7	3.51	92.5	6.8	—
-549	"	0.028	BF ₃ ·PhOMe	0.56	0.56	"	4	20	13.5	3.28	90.2	9.7	—
-405	"	0.104	AlCl ₃	1.15	1.04	"	3	5	76.3	0.56	73.4	60.4	24.8
-406	"	0.048	TiCl ₄	0.54	0.48	"	2	5	69.4	0.32	86.3	50.2	18.2
-197 ^{e)}	Ni-Oct	0.48	"	0.28	0.4	0.2	10	15	13.3	2.10	92.1	12.5	80.0
-409	Ni(Acac) ₂	0.05	BF ₃ ·Et ₂ O	1.29	ZnEt ₂ 0.90	0.25	21	7	43.1	0.46	88.2	22.9	44.5
-412	"	0.2	"	2.22	<i>n</i> -BuLi 4.0	0.25	20	5	34.4	0.77	90.3	7.9	72.2
-341	"	0.024	"	0.268	AlEt ₂ (OEt) 0.242	0.25	1	7	27.5	1.96	94.2	7.8	59.0

a) ベンゼン/ブタジエン(容量比) 2.2, スチレン/ブタジエン(モル比) 6/4

c) トルエン/ブタジエン(容量比) 3.24 e) スチレン/ブタジエン(モル比) 7/3

b), d) トルエン/ブタジエン(容量比) 4.0

表 9 2 段共重合におけるブタジエンとスチレンの重合順序の影響

重合条件: 触媒系 Ni-Naph/BF₃·Et₂O/AlEt₃(モル比) 0.1/1.0/1.0,AlEt₃ 1.0 mmol, 溶媒 ベンゼン

重合 スチレン 40℃×0.5 hr+ブタジエン 40℃×0.5 hr

実験番号	溶 媒		ブタジ エン	スチレン ブタジエン	重合 率	共 重 合 体					
	ブタジエン (容量比)	(mol)				(モル比)	(%)	[η]	ブタジエン 部のシス 1,4含 量 (%)	スチレン 含量 (%)	共重合 率 (%)
SB-35	2.7	0.24	2/8	43.0	0.72	95.3	9.6	≈0			
-36	3.1	0.21	3/7	36.5	0.57	94.3	17.9	8.9			
-38	4.1	0.15	5/5	16.5	0.26	92.1	44.0	≈0			

3・2・3 スチレン精製度の影響

一般的には, スチレンの精製法の違いによりブタジエン部のシス 1,4 含量および共重合率はあまり大きな差が見られないといえるが, スチレンの重合活性に対しては不純物がかなり影響を与える模様である(表 10)。

表から, 減圧蒸留するかまたはシリカゲル処理したスチレンを用いると活性が大となることがわかる。スチレンモノマー中の含

表 10 2 段共重合におけるスチレン精製度の影響

重合条件: 触媒系 Ni(Acac)₂/BF₃·Et₂O/AlEt₃(モル比) 0.1/1.1/1.0,

触媒濃度 14.0 mmol/l, トルエン/ブタジエン(容量比) 3.0,

ブタジエン 0.25 mol, スチレン/ブタジエン(モル比) 5/5,

重合 ブタジエン 40℃×1 hr+スチレン 60℃×7 hr

実験番号	スチレンの精製			重合率 (%)	共重合体		
	精製法	蒸留の有無	水分 (ppm)		ブタジエン部のシス 1,4 含量 (%)	スチレン含量 (%)	共重合率 (%)
SB-310	a	無	24.3	30.1	96.8	2.8	—
-312	c	"	—	35.6	95.3	10.0	48.0
-313	d	"	—	34.3	94.3	7.4	—
-314	e	"	—	30.6	95.2	4.7	—
-315	f	"	—	34.0	94.8	6.8	58.8
-317	h	"	—	37.6	94.5	10.5	56.2
-311	b	有	14.7	36.1	95.2	11.0	—
-316	g	"	12.5	37.0	94.2	10.7	—
-318	i	"	13.4	38.9	93.8	13.5	40.0
-319	j	"	11.0	39.1	94.6	13.3	41.3

スチレン精製法 a): 市販品のまま, b): a) を減圧蒸留, c): a) を SiO₂ で乾燥, d): a) を CaCl₂ で乾燥, e): a) を CaH₂ で乾燥, f): a) を NaOH で洗浄し, SiO₂ で乾燥, g): f) を減圧蒸留, h): a) を Na₂S₂O₃, NaOH で洗浄, SiO₂ で乾燥, i): h) を減圧蒸留, j): a) を Na₂S₂O₃, NaOH で洗浄, SiO₂ で乾燥後, CaH₂ 上で連続減圧蒸留。

水量とポリマー中のスチレン含量の関係からわかるとおり, 割に多量の水分がスチレンの重合を遅延させることが明らかであり, 第 2 段スチレンの重合がイオン機構で進行することを示唆している。減圧蒸留またはシリカゲル処理によるスチレンの重合活性が向上する他の理由として, モノマー中に含まれる *tert*-ブチルカテコールの減量(実験の項参照)が考えられる。

3・2・4 触媒濃度およびスチレン濃度の影響 表 11 に示されるように, 触媒濃度の増大とともに, スチレン含量は増大し, 極限粘度は低下の傾向があるが, 共重合率およびブタジエン部のシス 1,4 含量はほとんど変化がない。

スチレンモノマー濃度の増大とともにブタジエン部のシス 1,4 含量は変わらないが, スチレン含量は増大し, 共重合率は低下する(表 12)。共重合体の物性検討にはスチレン含量を少なくとも 20% 以上にすることが普通要求され, スチレン濃度を大にすれば得られるけれども, 同時にホモポリスチレンの生成をも伴うことになる。

次に, 第 2 段スチレンの重合速度によれば触媒濃度の影響を

表 11 2 段共重合における触媒濃度の影響

重合条件: 表 10 と同じ。ただし, ブタジエン 0.1 mol,

ブタジエン重合時間 2 hr

実験番号	触媒濃度 (mmol/l)	重合率 (%)	共重合体			
			[η]	ブタジエン部のシス 1,4 含量 (%)	スチレン含量 (%)	共重合率 (%)
SB-286	11.0	35.8	1.85	93.4	9.7	62.9
-293	18.0	40.2	1.38	93.3	17.3	57.2

表 12 2 段共重合におけるスチレン濃度の影響

重合条件: 触媒系 Ni-iOct/BF₃·Et₂O/AlEt₃(モル比) 0.05/1.1/1.0,

触媒濃度 10.0 mmol/l, トルエン/ブタジエン(容量比) 4.0,

ブタジエン 0.3 mol, 重合 ブタジエン 40℃×2 hr+スチレン

80℃×7 hr

実験番号	スチレン/ブタジエン (モル比)	重合率 (%)	共重合体			
			[η]	ブタジエン部のシス 1,4 含量 (%)	スチレン含量 (%)	共重合率 (%)
SB-483	3/7	49.1	3.02	94.9	1.6	81.3
-485	7/3	28.3	1.70	93.8	34.0	3.8

図3 触媒濃度と第2段スチレン重合速度の関係

重合条件：表10と同じ。ただし、トルエン/ブタジエン(容重比)4.0(トルエンはモレキュラーシーブ乾燥のみ)、ブタジエン0.3mol、ブタジエン重合時間2hr

検討した結果が図3に示される。この図からスチレン重合速度は有効触媒濃度にはほぼ1次であることがわかる。

さらに、コバルト化合物-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3成分触媒のイソプレン重合³⁾において、動力学的研究から、重合開始時に触媒の失活の起こることを示したが、この第2段スチレンの重合においても、図における直線が原点を通らないことは触媒の失活現象を示すものと考えられる。この場合、溶媒として用いたトルエンは単にモレキュラーシーブ乾燥処理のみであることが、失活を起こした大きな原因であろうが、また触媒がラジカル重合触媒等と比べて不純物に対して敏感であることも暗示している。また、サンプリング法でスチレンの重合率(Δr)を求め、 $\ln 1/(1-\Delta r)$ を時間に対し、プロットしたのが図4である。直線関係が見られない(他の多くの実験でも同じような曲線が得られる)。第1段ブタジエンの重合で、未反

図4 第2段(スチレン)重合における $\ln 1/(1-\Delta r)$ と重合時間の関係(Δr :重合率)

重合条件…図3と同じ。ただし、触媒濃度 20.21×10^{-3} mol/l

応のブタジエンが残っている可能性があるが一応重合率100%と仮定して、スチレンの重合率を求めたものである。仮定に問題があるのでスチレン濃度の次数の算出は行なわなかったが、図からスチレン濃度の次数は、少なくとも1より大きいことは確かである。したがって、上の実験結果から、第2段スチレンの重合速度 R_p はほぼ次式で表わせる。

$$R_p = k[C][ST]^n \quad n > 1$$

ただし、 $[C]$:有効触媒濃度、 $[ST]$:スチレン濃度

スチレンのカチオン重合速度式³⁶⁾は普通次式で表わされている

$$R_p = k[C][ST]^{1-n}$$

から、上に得た速度式はこの触媒がカチオン型重合性を持つであろうと推定することに矛盾はない。

3・2・5 触媒添加剤の影響 スチレンの重合加速効果を検討する目的で各種エーテル、アミン類を添加した結果が表13に示される。

一般的にスチレンの重合加速効果はないが、あっても小さいことがわかる。配位アニオン触媒と考えられる Ziegler-Natta 触媒やリチウム触媒によるオレフィン類の重合によく観察されるような電子供与体(donor)の加速効果はほとんど認められない。添加剤に関してはトリエチルアルミニウムの50倍モルまでの実験において、かさ高い有機基を持ったエーテル、アミン類のスチレン活性におよぼす添加量の影響はほとんどない。しかし、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ピリジンはその添加量の増大とともにスチレン重合の活性を低下させる。このことはスチレン重合のカチオン重合機構を支持するものと考えられる。共重合率はかさ高い有機基を持ったイソプロピルエーテル、イソアミルエーテル、トリフェニルアミンのような添加剤を用いた時に良好となる。特に、イソアミルエーテルを適量加えると共重合率はほぼ100%となる。

表13 2段共重合における触媒添加剤の影響

重合条件：表10と同じ。ただし、触媒調製 Ni+B 室温×10min+Al 室温×10min+添加剤 室温×10min

実験番号	添加剤 種類 ^{c)}	添加剤 Al (モル比)	重合率 (%)	共重合体			
				[η]	ブタジエン部 のシス1,4含 量(%)	スチレン 含量(%)	共重合率 (%)
SB-T ^{a)}	なし	0	37.2	1.70	94.5	11.6	49.1
-305	<i>i</i> -Pr ₂ O	5.0	36.0	1.75	93.3	12.8	—
-307	"	30.0	34.8	2.25	94.1	11.4	64.0
-308	"	50.0	37.4	1.86	92.8	15.6	—
-322	<i>i</i> -Am ₂ O	0.5	33.3	2.56	95.5	6.3	—
-323	"	5.0	34.7	2.38	94.8	8.5	69.0
-325	"	50.0	22.1	2.70	94.2	7.0	≈100
-326	Ph ₂ O	0.5	37.2	1.86	94.7	10.4	—
-328	"	10.0	37.9	1.71	96.1	11.5	51.3
-329	"	50.0	36.7	2.28	95.0	11.1	—
-334	Ph ₃ N	0.05	37.3	1.84	94.5	13.2	63.6
-336	"	1.0	37.1	1.67	94.8	13.0	—
-280 ^{b)}	Et ₂ O	1.0	34.8	1.42	94.1	10.3	34.0
-282 ^{b)}	"	50.0	30.4	2.64	95.6	5.7	—
-384	THF	1.6	3.7	1.79	92.8	4.9	—
-337	C ₅ H ₅ N	0.05	34.9	2.09	95.7	10.7	47.7
-339	"	0.5	28.2	2.02	94.1	4.2	—

a) 6個の実験の平均値、b) AlEt₃ 0.138mmol、c) *i*-Pr: イソプロピル、*i*-Am: イソアミル、THF: テトラヒドロフラン

3・2・6 触媒組成の影響 触媒組成の影響を検討した結果を図5および図6に示す。Ni/Alのモル比の増大によって、重合活性およびスチレン含量はモル比0.3付近に山が見られる。スチレンに対する活性がニッケル量に依存しないことを示しており、これ

36) D. C. Pepper, *Quart. Revs.*, 8, 88 (1954).

表 14 第2段 (スチレン) 共重合における経時変化

重合条件：触媒系 Ni-Naph/BE₃Et₂O/AlEt₃(モル比) 0.5/1.0/1.0, トルエン/ブタジエン(容量比) 3.24, 重合 ブタジエン^{a)} 40℃×4 hr+スチレン 80℃

実験番号	触媒濃度 (mmol/l)	スチレン ブタジエン (モル比)	ブタジエン の重合		時間 (hr)	スチレンの重合					
			重合率 (%)	[η]		共重		合 体			
						[η]	ブタジエン部のシ ス1,4含量(%)	スチレン 含量(%)	ホモポリスチ レン含量(%)	共重合スチ レン含量(%)	共重合率 (%)
CSB-0015	5.5	6/4	59.7	3.53	3	3.28	95.8	2.2	0.6	1.6	72.7
"	"	"	"	"	6	3.20	95.5	4.3	0.3	4.0	93.0
"	"	"	"	"	10	3.16	94.9	6.6	0.9	5.7	86.4
"	"	"	"	"	15	3.16	94.7	8.8	0.9	7.9	89.8
"	"	"	"	"	20	3.00	94.0	11.4	0.8	10.6	93.0
"	"	"	"	"	25	3.00	93.6	14.1	0.9	13.2	93.6
"	"	"	"	"	30	2.77	92.8	16.9	1.7	15.2	89.9
"	"	"	"	"	35	2.73	92.4	19.4	0.4	19.0	97.9
"	"	"	"	"	40	2.60	92.1	22.2	0.6	21.6	97.3
CSB-0017	6.1	7/3	80.2	2.19	40	1.88	94.4	30.2	1.4	28.8	95.4
-0019b)	5.7	7/4	≈68	3.84	42	2.38	92.1	14.4	0.1	14.3	99.3

a) ブタジエン量：CSB-0015, 30 mol; CBS-0017, 22 mol; CBS-009, 40 mol.

b) ブタジエン重合時間 3.15 hr

図 5 触媒組成の影響-1

重合条件：表 10 と同じ。

ただし、Ni-Naph/BF₃·Et₂O/AlEt₃, Al/B(モル比) 1.0,
トルエン/ブタジエン(容量比) 3.24

図 6 触媒組成の影響-2

重合条件：図 5 と同じ。

はニッケル還元状態に関係があるものと思われる。

Ni/Al のモル比の共重合率におよぼす影響をみると、興味あることに、モル比の増大とともに共重合率は増大し、約 0.5 以上ではほとんど一定となる。Ni/Al のモル比を増大することにより、ポリスチレンの生成が抑えられる現象が明らかにされたわけである。この解釈は不明であるが図 5 で Ni/Al のモル比が大きくなるとスチレンの活性が低下する事実と対応して考えると、共重合率低下の原因と考えたスチレンへの連鎖移動と触媒中のフリーカチオン重合性の抑制に、高酸化状態の還元ニッケルが関与するものと思われる。

3・2・7 ニッケル/アルミニウムモル比の大きい系による第2段共重合の経時変化 前項で、Ni/Al のモル比が大きい組成の触媒系で得られる共重合体の共重合率が大きくなる事実を明らかにした。そこで、25 l 反応機を用いて、重合反応を以下に検討した。

N/Al のモル比 0.5 の触媒を用いて、2 段共重合の経時変化の結果を表 14 に示す。時間とともに、スチレン含量が増大し、極

限粘度低下の傾向があり、また共重合率は異常に高く反応管スケールの結果を確認した。CBS-0015 に見られるように、重合初期にわずかのホモポリスチレンが生成するのみで、後はホモポリマーの生成はまったくなく、共重合スチレンのみが増大していることが明らかとなった。他の 2 回の実験 (CBS-0017, 19) でも同様に、高共重合率の共重合体が得られた。Ni/Al のモル比を大にすると共重合率が高い。すなわち、ホモポリスチレンの生成が抑えられることは注目すべきことであろう。

3・2・8 2 段共重合体の分別 2 段共重合体 CBS-0015 の分別を行なった結果、スチレンの共重合率は異常に高いがスチレンの分布はかなり片寄っていることがわかる (表 15)。

全共重合体の約 40% にスチレンが集中的に存在する。このニッケル系触媒による第1段ブタジエンの重合で連鎖移動の起こることが動力学的研究から明らかにされている³⁷⁾。したがって、活性末端を持つポリブタジエンでのみシングルブロック的にスチレンとブタジエン (第1段重合未反応) の共重合が開始され、以後の重合は前述の1段共重合と同様に、cross-termination, cross-transfer によって低分子量のブタジエン-スチレン共重合体が生成するとすればスチレンの分布の片寄りを説明できる。

以上の結果から、この2段共重合体はポリブタジエン、(ポリブタジエン)-(ブタジエン-スチレン共重合体) ブロック共重合体およびブタジエン-スチレン共重合体の混合物で、いずれのブタジエン単位も高シス 1.4 であるような構造を持つであろうと推定される。

表 15 2 段共重合体の分別

サンプル番号	ジオキサン溶解性	分別物	重量(%)	スチレン含量(%)	[η]
共重合体					
			ジオキサン可溶部(A)	49.6%	
			ジオキサン不溶部(B)	50.4%	
CBS-0015	可溶部	A-1	9.2	57.6	≒0.05
		-2	14.8	45.1	0.85
		-3	17.5	22.7	2.09
		-4	1.4	3.1	2.20
		-5	5.5	7.8	2.74
	不溶部	B-1	1.4	4.2	—
		-2	12.1	1.2	1.63
		-3	11.9	1.1	2.74
		-4	11.8	0.7	2.82
		-5	5.9	1.5	3.24
		-6	8.5	≒0	3.41

3・3 2 段共重合体高シス 1.4 SBR の物性

共重合率の高い2段共重合体 CBS-0015, 17, 19 を用いて、

37) 吉本, 小松, 山本, 坂田, 竹内, 大西, 植田, 日本化学会第 19 年会 (1966)。

市販シス 1,4 ポリブタジエン (BR と略す) および市販ランダム型 SBR (SBR と略す) との比較において、天然ゴムとのブレンド物について、それらの物性を測定した結果が表 16 に示される。

表から明らかなように、BR に比べて CBS は、1) 硬さ、300% モジュラスが高い。2) 耐摩耗性、引裂抵抗、耐熱老化性が良好である。3) 引張強さ、クラックグロス、反発弾性、セットが劣る。また、SBR に比べて CBS は、1) 硬さ、300% モジュラスが高い。2) 引裂抵抗が優れている。3) 耐摩耗性はほぼ同等である。4) 引張強さ、クラックグロス、反発弾性、老化後の引張強さが劣る。さらに 3 種の CBS 間における比較ではスチレン含量の増大とともに、1) 硬さ、300% モジュラスが大きくなる。2) 伸び、反発弾性が低下してくる。また、長鎖率の低下とともに引張強さが増大し、セットが良好となる。

以上の結果から、2 段共重合 SBR が主鎖を形成するシス 1,4 ポリブタジエンとも、ランダム型 SBR と異なる特異な物性を示すことがわかる。応用面から考えると、硬さ、モジュラスが高く、反発弾性が低く、耐摩耗性が優れている事実から、コーナリングパワーおよびスキッド抵抗性等の要求される乗用車用タイヤトレッド (路面) および防振ゴム等への利用が期待される。

(昭和 44 年 3 月 31 日、日本化学会第 22 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古賀 職氏、実験に協力された石井基樹、安藤之大、江端武司の各氏に感謝します。

表 16 2 段共重合高シス 1,4 SBR の物性

試料番号	CBS-0015	CBS-0017	CBS-0019	市販 ^{a)} ランダム SBR	市販 ^{b)} BR
未配合物					
シス 1,4	92.1	94.4	92.1	33.0	97.5
ブタジエン部のミクロ構造 (%)	5.6	3.5	6.0	56.0	1.2
トランス 1,4	2.3	2.1	1.9	11.0	1.3
ビニル	2.60	1.88	2.38	2.02	2.60
[η]	22.2	38.0	14.4	24.2	0
スチレン含量 (%)	97.3	96.3	99.3	≈100	—
共重合率 (%)	≈0	78.7	18.0	≈0	—
長鎖率 (%)	74.5	47.0	(12.5)	52.5	45.0
ムーニー粘度 (ML-4, 100°C)	69.0	52.0	58.0	52.0	60.5
ムーニー粘度 (ML-4, 130°C)	24.5	23.0	24.0	23.0	21.5
ムーニー・スコッチ (min)					
加硫物 ^{c)}					
硬さ (°)	71	74	59	58	56
{ 老化前	72	78	63	62	58
{ 老化後 ^{d)}	605	525	705	680	655
伸び (%)	195	150	210	245	185
{ 老化前	240	220	225	269	241
{ 老化後	89	77	68	104	61
引張強さ (kg/cm ²)	113	135	68	80	76
{ 老化前	8.4	7.2	4.8	2.8	3.5
{ 老化後	42.3	41.6	48.3	52.5	62.6
300% モジュラス (kg/cm ²)	77	78	101	55	54
クラックグロス (m/m)	32.7	48.5	33.2	34.4	31.1
反発弾性 ^{e)} 50°C (%)	125	121	153	125	100
引裂 (kg/cm)	101	90	121	103	100
圧縮永久ヒズミ (%)					
摩耗インデックス { 2%					
{ 7%					
a) リチウム系触媒による溶液重合 SBR					
b) ニッケル系触媒による溶液重合 BR					
c) 配合および加硫条件					
試料ポリマー 50 部、天然ゴム (NR-22000) 50 部、ISAF カーボンブラック 45 部、芳香族系油 10 部、老化防止剤 1 部、ステアリン酸 3 部、亜鉛華 5 部、Nobs Special 1 部、イオウ 1.5 部、加硫 145°C × 45 min.					
d) 共通老化条件 120°C × 24 hr					
e) Dunlop Resilience Tester で測定					

ニッケル系触媒によるシス 1,4 ポリブタジエンへのスチレンの連続高温 2 段共重合^{*1,2}

(昭和 44 年 4 月 1 日受理)

案西 司朗^{*3}・伊良子光一^{*3}・大西 章^{*3}・古川 淳二^{*4}

主として Ni 系 3 成分触媒 (前報) によるブタジエン (BD) のシス 1,4 重合後、140°C のような高温でスチレン (ST) の第 2 段共重合を行なうと、1) 共重合体中の ST の共重合している割合 (=共重合率) はきわめて大きい。2) Ni/Al のモル比の大きい系で共重合率は大きい。3) 第 1 段未反応 BD は第 2 段でも割に高シス 1,4 重合する。4) ST 重合速度はスチレン濃度の 1 次、触媒濃度の 1/2 次 に比例する。5) ST 重合の全活性化エネルギーは 11~14 kcal/mol である。6) ST 重合は DPPH で禁止される。7) BD モノマー非存在下における ST 重合で共重合率の経時変化なく、約 90% 以上を示し、ポリブタジエン 1 連鎖当りの共重合した平均の長鎖ポリスチレンの連鎖数は ST 含量 10~30% で大体 2~4 であり、共重合体の ST 分布は割に均一で、ムーニー粘度は経時とともに顕著に増大し、また未配合物の引張特性は加硫ポリマー的挙動を示すこと等が明らかとなった。また、失活ポリブタジエンなどに Ni 系 3 成分触媒を用いると、高温で ST の高グラフト効率共重合が起こった。以上の結果等から、第 2 段高温 ST の重合はポリブタジエンを開始基 (適当な還元状態 Ni 関与) とするラジカル型グラフト機構で進むと推定された。

1 緒言

前報でニッケルまたはコバルト化合物-ルイス酸-有機金属化合物 3 成分系触媒によるブタジエンおよびスチレンの 1 段および 2 段共重合に関して報告し、1 段共重合では高分子量重合体が得ら

れないこと、共重合がカチオン型機構で進行するであろうこと、触媒組成を選択することによりブタジエンとスチレンが高い割合で共重合し、ホモポリスチレンの生成が極度に抑えられるが共重合スチレンの分布は片寄っていること、得られた高共重合率、高シス 1,4 の 2 段共重合 SBR は弾性に富み、特徴的な物性を示

*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 5 報)」とする。

*2 前報 (第 4 報)、案西、伊良子、大西、古川、工化、72、2081 (1969)。

*3 Shiro ANZAI, Koichi IRAKO, Akira ONISHI ブリヂ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。