はずである。これは、触媒 C も同時に消費される移動反応として解釈できる。すなわち、モノマーは 2 次式、触媒は 1 次式で減少するので $[M]/[C]$ は時間とともに徐々に下がってくる。

問題は、このような触媒への移動反応の内容であるがこの実験だけではわからない。ただ、別報^{*2,16)}で示すように、カルボン酸ニッケル-トリエチルアルミニウム-三フッ化ホウ素触媒によってブタジエンを重合したのち、重合系に適当なドナーを加えるとカップリングによって分子量の増大する現象が、本報での触媒系でも見られるので、末端が有機金属化合物になるような移動が考えられる。

本報での触媒系は、有機金属化合物を使用していないが、触媒成分にハロゲン化アルミニウムを使用しているの、次のようなアルミニウムの錯化合物が存在可能である^{14,17,18)}。

したがって、次のような移動反応が起こる可能性は高い。

16) 小松, 奥谷, 坂口, 庄司, 安永, 古川, 工化, 投稿中。

17) H.C. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 6265 (1953).

18) H. Scott, R. E. Frost, R. F. Belt, D. E. O'Reilly, *J. Polymer. Sci.*, **A 2**, 3233 (1964).

3.3 まとめ

既報^{1,2)}の検討結果と合わせて、 $\text{Ni}_2\text{O}_3(\text{Ni-PO})\text{-AlX}_3$ 芳香族炭化水素からなる非チーグラ型触媒によるブタジエンの重合は配位カチオンの重合が進むことがわかった。すなわち、既報²⁾での、添加剤、重合溶剤、ブタジエン以外のモノマーなどの検討でカチオン重合が起こっていることを示したが、本報での結果は配位イオンの重合が進行していることを示し、結局配位カチオンの重合によって反応が進むものと結論される。このとき、反応はかんまん開始でしかも生長速度の速い型の重合であり、触媒への移動反応が起こっている。

触媒の中心金属の原子価はニッケル 2 価に近いものと考えられ、従来チーグラ型触媒における中心金属の原子価が低いと考えられている¹⁹⁾のに反し、高い原子価状態で反応が起こっている。松本ら¹⁹⁾は π -アリルニッケル系触媒によるブタジエンの重合で、*cis*-1,4 重合の活性種は σ -アリル型であると結論している。本報の触媒系では、実験を行なった範囲では σ -アリル型の重合か π -アリル型の重合か決めることはできないが、 σ -アリル型とすると触媒構造からわかるように、ニッケルの電子密度が小さくなりカチオン重合が起こりやすい。

本研究に有益なご助言をいただいた中央研究所、木村章博士に深く感謝いたします。同時に、触媒の物理化学的測定および解釈に関し多くの御討論を頂いた橋本慎平博士に深く御礼申し上げます。また、本研究の発表を許可された日本合成ゴム株式会社に厚く感謝いたします。

19) 松本, 古川, 第 19 回高分子討論会 (1970).

Ti(OBu)₄-AlCl₂Et 系触媒による塩化ビニルの重合挙動^{*1,*2}

(昭和 46 年 7 月 24 日 受理)

山 崎 升・朱 鉄 男^{*3}

Ti(OBu)₄-AlCl₂Et 系触媒による塩化ビニルの重合反応において、重合速度、重合度に与える幾つかの因子の影響を調べた。重合速度は Al/Ti 比が 2.5~3.0 で極大を示し、触媒の熟成時間の増加と共に減少した。また重合速度はモノマー濃度、初 Ti(OBu)₄ 濃度にそれぞれ一次であった。みかけの全重合活性化エネルギーとして、8.4 Kcal/mol が得られた。

重合度への触媒濃度および溶媒濃度の効果より得られたモノマーおよび溶媒への連鎖移動定数はラジカル重合の値に近い値が得られた。

これらの実験結果より、この触媒系による重合は他の 2 成分系触媒によるラジカル重合系と似た挙動を示すことがわかった。

以上の実験事実より、Ti(OBu)₄-AlCl₂Et 系触媒による塩化ビニルの重合はフリーラジカル重合系と同じ機構で説明できると考えられる。

1 緒 言

これまでに主として、Ti(OBu)₄-AlClEt₂ または AlCl₂Et 系触媒による塩化ビニルおよびクロプレンの重合、これらと他のモノマーとの共重合および添加剤の効果などの結果について報告してきた¹⁻⁸⁾。いずれの場合も少なくとも生長反応については一般

の Ziegler-Natta 触媒系によるオレフィン類の重合のように配位イオン重合機構ではなくて、むしろラジカル機構で説明する方が妥当であると考えられた⁸⁾。今回はさらに Ti(OBu)₄-AlCl₂Et 系触媒による塩化ビニルの重合について、種々の重合条件における重合速度、重合度を調べ、重合機構の解明を試みた。

*1 この論文を「コンプレックス触媒による極性ビニルモノマーの重合に関する研究 (第 9 報)」とする。

*2 前報 (第 8 報) 山崎 升, 竹内 弘, A. B. Deshpande, 日野征一, 朱 鉄男, 工化, **73**, 2461 (1970).

*3 Noboru YAMAZAKI, Tetsuo SHU 東京工業大学: 東京都目黒区大岡山。

1) 山崎 升, 佐々木毅一, 神原 周, 工化, **68**, 881 (1965).

2) 山崎 升, 西村雄彦, 土肥通夫, 神原 周, 工化, **68**, 885 (1965).

3) N. Yamazaki, K. Sasaki, S. Kambara, *Polymer letters*, **2**, 487 (1964).

4) N. Yamaki, K. Sasaki, T. Nishimura, S. Kambara *ACS Polymer Preprints*, **5**, No. 2, 667 (1964).

2 実験方法

2.1 試薬

Ti(OBu)₄ (三菱江戸川化学製) AlCl₂Et, AlClEt₂ (テキサスアルキル社, エチルコーポレーション社製) を減圧蒸留して精製後, それぞれ 1 mol/l および 2 mol/l にヘキサンで希釈して使うか, 原液のまま使用した。

n-ヘキサン, THF は常法にしたがい精製した。

塩化ビニル (日本ゼオン製) は塩化カルシウム, 五酸化リンを通し, さらにカルシウムハイドライドで乾燥したものをを用いた。

2.2 重合速度の測定

重合速度の測定は主としてディラトメーター法によったが, 必要に応じてガラス製封管を用いて一定時間の収量からもとめるいわゆる重量法をあわせ用いた。ディラトメーターは約 25 ml のフラスコに内径約 2 mm, 高さ約 25 cm の毛細管を接続したものを使用した。モノマーおよびポリマーの比重として, 次の文献値を用いた⁹⁾。d₄²⁰=0.892 (モノマー) d₄²⁰=1.35 (ポリマー)。

図 1 にメニスカスの読みと重合時間との関係の 1 例を示した。触媒を -78°C で調製するため, 重合温度に保たれた恒温槽にディラトメーターを浸漬すると, 温度上昇に伴う液膨張によりメニスカスの読みは最初増加する。浸漬後約 20 分で重合によるほぼ直線的な液収縮が観測される。この状態になったときの単位時間の液収縮量より重合速度を求めた。

図 1 メニスカスの読みと重合時間

[M]: 5.0 mol/l, [Ti]₀: 2×10⁻² mol/l, Al/Ti=2, 30°C

2.3 重合の後処理と重合度の測定

重合の停止およびポリマーの処理は前報¹⁾と同様である。重合度はテトラヒドロフラン中, 20°C の極限粘度より求めた¹⁰⁾。

3 実験結果と考察

3.1 重合速度への種々の因子の効果

まず重合速度を測定するのにディラトメーター法と重量法の比

較をおこない, 前者の有用性をたしかめ, 以降これにより Al/Ti 比, 熟成時間, 温度, モノマー濃度, 触媒濃度の効果について検討した。

3.1.1 重量法とディラトメーター法の比較

実験方法の項で述べたように, ディラトメーター法による重合速度の測定は, 重合時間が約 20 分以降の液収縮量より求めている。一方 Mazurek らは Ti(OBu)₄-AlCl(i-Bu)₂ 系触媒による塩化ビニル重合の動力学研究において, 一定重合時間の収量より求めた重合速度 (重量法) で議論している¹¹⁾。そこでここではまず Ti(OBu)₄-AlClEt₂ および -AlCl₂Et 系触媒において両法で得られる重合速度を Al/Ti 比を変えて比較した。結果はそれぞれ図 2, 図 3 に示した。

Ti(OBu)₄-AlClEt₂ 系触媒による重合では両法は Al/Ti 比で全く逆の傾向を示した (図 2)。この相異は反応初期に存在する寿命の短い活性種の存在によるものと考えられ, ディラトメーター法による研究は, 重合初期について議論する Mazurek のものは異質なものである。

図 2 Ti(OBu)₄-AlClEt₂ 系触媒による重合速度の比較

[M]: 5 mol/l, [Ti(OBu)₄]₀: 2×10⁻² mol/l, 重合温度 30°C

A: 重量法で求めた重合速度 (重合時間 20 分)

B: ディラトメーター法で求めた重合速度

図 3 Ti(OBu)₄-AlCl₂Et 系触媒による重合速度の比較

重合条件および図の説明は図 2 と同じ

- 5) N. Yamazaki, M. Aridomi, Preprints of the International Symposium of Makromol. Chem. Tokyo-Kyoto (1966) 3. 1. 09.
- 6) 山崎 升, 有富正紀, 前田清賢, 神原 周, 工化, 70, 1989 (1967).
- 7) 山崎 升, 前田清賢, 工化, 71, 1549 (1968).
- 8) N. Yamazaki, S. Kambara, J. Polymer Sci., C No. 22, 75 (1968).

- 9) E. J. Arman, W. H. Wagner, Trans. Faraday Soc., 49, 832 (1953).
- 10) 中島章夫, 高分子化学, 7, 309 (1950).
- 11) V. V. Mazurek, G. P. Budanova, 高分子化学, 24, 91 (1967).

図 4 Al/Ti 比と重合速度

[M]: 5 mol/l, 重合温度 30°C, 重合時間 2~3 hr
 A: $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4\text{-AlCl}_2\text{Et}$ $[\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4]_0: 2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$
 B: $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4\text{-AlCl}_2\text{Et}$ $[\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4]_0: 1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$
 C: $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4\text{-AlClEt}_2$ $[\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4]_0: 2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

図 5 熟成時間と重合速度

[M]: 5 mol/l, $[\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4]_0: 2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$
 Al/Ti=2, 重合時間 2 hr, 重合温度 30°C

一方 $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4\text{-AlCl}_2\text{Et}$ 系触媒による重合では両法は Al/Ti 比ではほぼ同様な傾向を示した (図 3)。この触媒系による重合では、重合初期にのみ活性な重合活性種の影響は少ないと考えられる。

3.1.2 Al/Ti 比と Al 成分の種類

一般に Ziegler-Natta 触媒系では重合速度は Al/Ti 比に大きく影響される。そこで $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ 濃度を一定にして、Al/Ti 比を変えた時の重合速度の変化を図 4 に示した。 $[\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4]_0 = 2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ の場合は、 AlClEt_2 で比が約 2 に (曲線 C)、 AlCl_2Et では比が 2.5 に (曲線 A) 極大重合速度を示した。一方、同じ AlCl_2Et でも、 $[\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4]_0 = 1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ になると、比が約 3 で (曲線 B) 極大重合速度を示した。

このように Al 成分により極大重合速度を与える Al/Ti 比が変わるのは、Al 成分の還元力の相異による Ti 原子価の相異と考えられ¹²⁾、一方触媒濃度により極大重合速度を与える Al/Ti 比が変わるのは重合系中の不純物によるものと考えられる。一定の Al/Ti 比における触媒濃度の影響についてはのちのべる。

3.1.3 触媒の熟成時間 触媒を 30°C で所定時間モノマー非存在下で熟成させ、のちにモノマーを加えて重合速度を測定した。重合速度は熟成時間が長くなるにしたがい低下する (図 5)。

活性種が 1 分子崩壊するとすれば、活性種濃度 $[C^*]$ の減少速度は次式で表わせる。

図 6 $\log R_p$, $1/R_p$ と t のプロット

図 7 アレニウスプロット

[M]: 5 mol/l, $[\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4]_0 = 2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$
 Al/Ti=2, 重合時間 2 hr, 重合温度 20~35°C

$$-\frac{d[C^*]}{dt} = k_d[C^*] \quad (1)$$

但し k_d は活性種の崩壊速度定数である。(1) 式より (2) 式が誘導される。

$$-\log[C^*] = k_d t + c \quad (2)$$

モノマー濃度が一定なとき、 $R_p \propto [C^*]$ であるから、(3) 式がえられる。

$$-\log[C^*] = k_d t + c_1 \quad (3)$$

活性種の 2 分子崩壊を考えれば同様に (4) 式が誘導される。

$$\frac{1}{R_p} = c_2 t + c_3 \quad (4)$$

但し c , c_1 , c_2 , c_3 は定数、 t は熟成時間、 R_p は熟成時間 t における重合速度を示す。

実験結果を (3), (4) 式によってプロットしたのが図 6 である。両者の直線性はほぼ同じであるが、いずれにしても $t=5 \text{ hr}$ の点が大きくはずれる。それ故にいずれが妥当であるかはこの結果のみでは判定が困難である。

3.1.4 温度 重合速度への重合温度の影響を 20~35°C で調べ、アレニウスプロットによりみかけの全重合活性化エネルギーを求めると $E_a = 8.4 \text{ Kcal/mol}$ になった (図 7)。この値は一般の Ziegler-Natta 系触媒による配位アニオン重合で得られている

12) 神原 周, 山崎 升, 住江太郎, 工化, 62, 299 (1959); 山崎 升, 工化, 63, 645 (1960)。

図 8 モノマー濃度と重合速度

[M]: 5 mol/l, [Ti(OBu)₄]₀: 2×10⁻² mol/l
Al/Ti=2, 重合温度 2 hr, 重合温度 30℃

図 9 触媒濃度と重合速度

[M]: 5 mol/l, Al/Ti=2, 重合時間 2~3 hr, 重合温度 30℃

ものに比べ小さい。またラジカル重合機構で説明されている有機金属化合物での塩化ビニル重合では、ほぼ同じ値が得られている¹³⁾。

3.1.5 モノマー濃度と触媒濃度 初触媒濃度を一定にして、モノマー濃度を变化させた場合 (図 8) およびモノマー濃度を一定とし、初 Ti(OBu)₄ 濃度を変えた場合 (図 9) を調べた。両者の関係より Al/Ti=2 において、重合速度 R_p は (5) 式で表わせる。

$$R_p = k[M][Ti]_0 \quad (5)$$

ここで [M]: モノマー濃度, [Ti]₀: 初 Ti(OBu)₄ 濃度, k : 速度定数である。

3.2 重合度への種々の因子の効果

所定時間封管重合を行ない、得られたポリマーの重合度を測定することにより、いろいろな因子が重合度に与える効果を検討した。

3.2.1 ポリマー収率 連鎖移動や停止が少ない系では、低収率において重合度 ($\bar{P}_n$) がポリマー収率に比例する関係がみられる。一方フリーラジカル重合では、連鎖移動や停止がおこりやすいため、低収率から高収率にわたりほぼ一定値を与える。

そこで重合度ポリマー収率の関係を調べるため、他の重合条件が同じで重合時間だけが異なる幾つかの実験を試みた。重合度は低収率ではほぼ一定になり (図 10)、この重合がラジカル重合系と似た挙動を示した。

図 10 ポリマー収率と重合度

[M]: 5 mol/l, [Ti(OBu)₄]₀: 2×10⁻² mol/l
Al/Ti=2, 重合時間 20 min~2 hr, 重合温度 30℃

図 11 $\frac{1}{\bar{P}_n}$ と $\frac{[Ti]_0}{[M]}$ の関係

[M]: 14 mol/l, Al/Ti=2, 重合温度 30℃, 収率 7% 以下,
重合時間 30~60 min

3.2.2 モノマーへの連鎖移動 これまで、多くの実験結果からこの触媒系による重合をラジカル機構で説明してきたが、次に連鎖移動定数を測定することによりさらに明らかにしよう。

一般にラジカル重合系では、2分子停止と定常状態を仮定して、次式が成立することが知られている。

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{k_{tc} + 2k_{td}}{k_p^2} \frac{R_p}{[M]^2} + C_m + C_s \frac{[S]}{[M]} + C_{cat} \frac{[Cat]_0}{[M]} \quad (6)$$

ただし k_p : 成長速度定数, k_{td} : 不均化による停止速度定数, k_{tc} : 両結合による停止速度定数, C_m : モノマーへの移動定数, C_s : 溶媒への移動定数, C_{cat} : 触媒コンプレックスの移動定数, $[Cat]_0$: 初触媒コンプレックス濃度, $[S]$: 溶媒濃度である。

この系において $[Cat] = \alpha[Ti]_0$ と考えれば、(5) および (6) 式より (7) 式が誘導される。

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \left[\frac{k_{tc} + 2k_{td}}{k_p^2} k + C_{cat} \right] \frac{\alpha[Ti]_0}{[M]} + C_m + C_s \frac{[S]}{[M]} \quad (7)$$

ここで α は触媒効率に相当する定数と考えておく。まずモノマーへの連鎖移動定数を求めるために塊状重合について考えれば次式が成立する。

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \left[\frac{k_{tc} + 2k_{td}}{k_p^2} k + C_{cat} \right] \frac{\alpha[Ti]_0}{[M]} + C_m \quad (8)$$

塊状重合において、触媒濃度を变化し、重合度を求め、 $1/\bar{P}_n$ と $[Ti]_0/[M]$ をプロットすると、図 11 になる。図 11 において、

13) 古川淳二, 鶴田楨二, 藤田雄二, 川崎明裕, 工化, 63, 645 (1960)。

図 12 $\frac{1}{\bar{P}_n}$ と $\frac{[S]}{[M]}$ の関係

A: ヘキサン, B: THF

$[Ti]_0/[M]=0.006$, $Al/Ti=2$, 重合温度 $30^\circ C$, 重合時間 20~60 min

良好な直線関係が得られることより, (8) 式の成立が推定される。図 11 の直線の切片より (8) 式における $C_m=5.0 \times 10^{-4}$ が得られる。ここで得られたモノマーへの移動定数は, フリーラジカル重合でえられている塩化ビニルモノマーへの移動定数 $C_m=6.25 \times 10^{-4} (30^\circ C)^{14)}$ や $C_m=4.0 \times 10^{-4} (25^\circ C)^{15)}$ などの値に近いことがわかる。

3・2・3 溶媒への連鎖移動 溶媒としてヘキサン, THF を用い $[Ti]/[M]$ を一定にして, $[S]/[M]$ を変化させ重合度を求めた。結果を (7) 式にしたがいプロットすると図 12 が得られる。図 12 の傾きより, それぞれ $C_s=1.7 \times 10^{-3}$ (ヘキサン) $C_s=3.8 \times 10^{-3}$ (THF) が得られる。塩化ビニルのフリーラジカル重合においてヘキサンへの連鎖移動についての研究例はみあたらない。そこで同じ非共役ビニルモノマーである酢酸ビニルのフリーラジカル重合におけるヘプタンへの移動定数と比較する。 $C_s=1.7 \times 10^{-3} (50^\circ C)^{16)}$ という値はわれわれの得た値に近いものである。

THF への連鎖移動については, 塩化ビニルのフリーラジカル重合で得られている $C_s=3.0 \times 10^{-3} (30^\circ C)^{17)}$ と比較できる。しかし THF はドナーとしてこの触媒系の重合活性に影響することが

図 13 Al/Ti 比と重合速度, 重合度

$[M]: 14 \text{ mol/l}$, $[Ti]_0/[M]=0.006$, 重合時間 50 min, 重合温度 $30^\circ C$

知られているので, 単純に一般のフリーラジカル重合の C_s 値と比較して議論することは危険である。

3・2・4 Al/Ti 比 塊状重合において, Al/Ti 比と重合度および重合速度 (重合時間 50 分におけるポリマー収量より求めた) の関係を調べた。結果を図 13 に示した。重合度は Al/Ti 比が大きくなるにしたがい単純に減少した。 Al/Ti 比が 2 までの重合度の減少は, 活性種濃度の増加で, Al/Ti 比が 2.5 以上については, 過剰 $AlCl_2Et$ への連鎖移動などが考えられるが¹⁸⁾, 両者は本質をことにするものであり, 単純に減少する結果をうまく説明できない。

以上主として $Ti(OBu)_4-AlCl_2Et$ 比系触媒による, 塩化ビニルの重合速度および重合度におよぼす種々の因子の効果を調べた。多くの結果は 2 成分系触媒によるラジカル重合系に特有な傾向を示した。すなわち Al/Ti 比に重合速度の極大値があり, 熟成による重合活性の変化は 2 成分系触媒に特徴的であり, また重合反応のみかけの活性化エネルギー, 溶媒およびモノマーへの連鎖移動定数の値が他のラジカル重合例と類似していることである。重合速度の依存性がモノマー濃度の一次であるのは一般的であるが, $[Ti]_0$ に $1/2$ 次ではない。これは開始反応に帰因するものと考えられるが, 開始反応についてはまだ検討中で推定の域をでない。

18) T. Huff, E. Perry *J. Polymer Sci.*, **A** 1, 1553 (1963).

14) J. W. Breitenbach, *Makromol. Chem.*, **8**, 147 (1952).

15) F. Danusso, D. Sianessi, *Chim. e ind. (Milan)*, **37**, 189 (1955).

16) M. Lazar, J. Pavlinec, Z. Manasek, *Collection Czech. Chem. Communication*, **26**, 1380 (1961).

17) H. S. Mickley, A. S. Michaels, A. L. Moore, *J. Polymer Sci.*, **60**, 121 (1962).