(日本化学会誌, 1979, (9), p. 1133~1140)

 $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$ 系触媒によるプロピレン重合の速度論的研究

(1979 年 3 月 19 日 受理)

田村 雅範・小原 忠直・慶伊 富長*

$\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$ 系触媒によるプロピレン重合を速度論的に研究した。重合速度は、初期に急速な速度上昇があり、極大重合速度を経たのち漸減して定常重合速度 (R_∞) にいたる、いわゆる“減衰型”であった。極大重合速度以降の速度の経時変化は、

$$R = R_\infty + (R_0 - R_\infty) \exp(-k_s t)$$

で表わされる。 k_s は定数、 R_0 は時間 $t=0$ への重合速度の補外値である。定常重合速度は、つぎの Langmuir-Hinshelwood 型速度式にしたがう。

$$R_\infty = \frac{k K_A [A] P}{(1 + K_A [A])^2}$$

k, K_A は定数、 $[A]$ は助触媒濃度、 P はプロピレン圧である。定常重合速度の助触媒濃度依存性は可逆的であることを確認した。本触媒系では、高濃度助触媒溶液中による触媒の熟成効果は見られなかった。

生成ポリマーの立体規則性は、助触媒濃度の増加にともない向上することを見いだした。また、生成ポリマーの分子量測定を行ない、重合中心数ならびに各素反応速度定数を決定した。重合中心数の速度論的決定法について、従来法を批判し正しい取り扱い方法を提案した。さらに、本重合系の速度論的特徴について議論した。

1 緒 言

不均一系 Ziegler 触媒によるプロピレン重合の速度論的研究は、主として $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 系触媒について詳細に行なわれてきた^{1)~3)}。著者らは、同一の TiCl_3 触媒における有機アルミニウム化合物の助触媒効果を比較研究する目的で、 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Al}(n\text{-C}_{10}\text{H}_{21})_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$, および $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}$ についてそれぞれ速度論的挙動を詳細に調べた^{4)~6)}。

本研究は、従来研究報告のなされていない $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$ を用いて他系と比較検討しうる速度論データを得ることを目的とする。本研究においては、重合速度自体を検討するとともに、重合条件と生成ポリマーの立体規則性、平均分子量との関係を明確にする。

* 東京工業大学工学部化学工学科, 152 東京都目黒区大岡山

1) G. Natta, I. Pasquon, *Adv. Catal.*, 11, 1 (1959).

2) J. C. W. Chien, *J. Polym. Sci.*, A-1, 425 (1963).

3) H. Schneco, M. Reinmoller, K. Weirauch, W. Kern, *ibid.*, C-4, 71 (1963).

4) T. Keii, "Kinetics of Ziegler-Natta Polymerization", Kodansha, Tokyo (1982) p. 15.

5) T. Keii, "Coordination Polymerization", ed. by J. C. W. Chien, Academic Press, Inc., New York San Francisco London (1975) p. 263.

6) 小原忠直, 土肥義治, 篠山雅行, 慶伊富長, 日化, 1975, 1664.

2 実 験**2.1 試 薬**

塩化チタン(III): 東邦チタニウム製, TAC grade, AA 型 (BET 比表面積 $17 \text{ m}^2/\text{g}$) を使用した。

ジエチルアルミニウムヒドリド: 日本アルキルアルミニウム製, ヘプタンで約 10 wt% に希釈して使用した。

プロピレン: 三菱油化製 (純度 99.76%, 不純物はプロパンとエタン) 水酸化ナトリウム充てん乾燥塔を通して使用した。

ヘプタン: 和光純薬製 (試薬特級, 純度 98% 以上) 金属ナトリウム存在下 2 時間以上窒素雰囲気下で還流して使用した。

窒素: 昭和電工製 (含有水分 1.4 ppm 以下, 含有酸素 1.2 ppm 以下) 還元銅充てん塔を通したのち、液体窒素トラップを通して使用した。

アイオノール (2,6-ジ-*n*-ブチル-*p*-クレゾール): 東京化成工業製 (EP grade) を使用した。

o-ジクロロベンゼン: 和光純薬製 (試薬特級, 純度 98% 以上) 抗酸化剤としてアイオノールを 0.065 g/l の割合で添加して使用した。

2.2 実験装置ならびに操作

装置は既報⁶⁾の定圧重合反応装置を使用した。重合速度はプロピレン吸収速度の測定から求めた。ただし、プロピレン吸収速度の測定には、記録計付熱線流量計 (精度 0.2 ml/min) を使用して連続測定した。

重合操作はつぎのようにして行なった。あらかじめ十分窒素置換した 500 ml 反応容器にヘプタン 200 ml と TiCl_3 0.15 g を入れる。所定量の助触媒 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ を添加して、混合物を重合温度で 10 分間かきまぜたのち窒素を排気し所定圧のプロピレンを導入する。溶媒への吸収が数分間で終了したのち、重合による吸収が始まる。プロピレン導入時をもって重合開始とする。プロピレン分圧の調整は窒素希釈により行なった。重合中、かきまぜ速度は 300 rpm をたもった。重合反応の停止は 10% 塩酸エタノール溶液の添加によった。生成ポリマーは 3 回以上エタノールで洗浄後、室温で 6 時間以上乾燥した。

生成ポリマーの立体規則性は、沸騰ヘプタン抽出法によって決定した。すなわち、ポリマー約 5 g を Soxhlet 抽出器で 15 時間抽出したのち抽出残留物を室温で 5 時間以上真空乾燥し抽出前後の重量比から算出した。

生成ポリマーの分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) (Waters 社製, Model 200) を用いて測定した。ポアサイズ 10^7 , 10^6 , 10^5 , 10^4 , $10^3 \text{ \AA}$ の計 5 本のポリスチレンゲルカラムを使用し、溶媒は *o*-ジクロロベンゼン、測定温度は 135°C 、流速は 1 ml/min、試料濃度は 0.1 wt/vol % である。分子量の校正は、単分散ポリスチレンを用いて普遍補正曲線法⁷⁾によった。

3 実験結果と考察

3.1 重合速度の経時変化

図 1 に 41°C 、助触媒濃度 20 mmol/l、プロピレン分圧 0.37 ~ 0.87 atm における重合速度の経時変化を示す。経時変化は“減衰型”すなわち $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 系触媒の場合と同様に初期に急速な速度上昇があり、極大重合速度を経たのち漸減して定常重合速度 (R_∞) にいたる。一定の重合温度、助触媒濃度およびプロピレン分圧における極大重合速度より定常重合速度への速度変化は次式によって整理される (図 2)。

$$R = R_\infty + (R_0 - R_\infty) \exp(-k_d t) \quad (1)$$

ここで、 R_0 は重合速度の時間 $t=0$ への補外値である。 $\text{TiCl}_3\text{-AlR}_3$ 系触媒に (1) が成立することは著者ら⁸⁾がかねてから主張してきたが、本触媒系においてもきわめてよく成立している。 $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 系触媒に (1) が成立することは Martinato ら⁹⁾も認めているが、最近 Munoz-Escalona と Villalba¹⁰⁾ は極大重合速度以後 5 分間の短時間の重合速度をとり上げて (1) にも、また Pasquon¹¹⁾が導いた次式

$$\frac{1}{R^2} - \frac{1}{R_0^2} = \frac{kL^2}{G^2[M]} t \quad (2)$$

および (2) を修正した次式にも合致すると報告している。

$$\ln\left(\frac{1}{R^2} - \frac{1}{R_0^2}\right) = \ln \frac{k}{G^2[M]} + 5 \ln t \quad (3)$$

7) Z. Grubisic, P. Rempp, H. Benoit, *J. Polym. Sci. B*, **5**, 753 (1967); 小川俊夫, 田中章一, 星野貞夫, 高分子化学, **29**, 6 (1972).

8) T. Keii, *Nature*, **196**, 160 (1962).

9) A. Martinato, Y. Chauvin, G. Leferre, *Compt. Rend.*, **258**, 4271 (1964).

10) A. Munoz-Escalona, J. Villalba, *Polymer*, **18**, 179 (1977).

Fig. 1 Change in polymerization rate with polymerization time under various propene pressure

$T = 41^\circ\text{C}$, $[\text{TiCl}_3] = 5 \text{ mmol/l}$, $[\text{A}] = 20 \text{ mmol/l}$
 $P_{\text{C}_3\text{H}_6} (\text{atm}) =$
 $\bigcirc : 0.87, \bullet : 0.70, \ominus : 0.49, \bullet : 0.37$

Fig. 2 Decay in rate during polymerization under various propene pressure

$T = 41^\circ\text{C}$, $[\text{TiCl}_3] = 5 \text{ mmol/l}$, $[\text{A}] = 20 \text{ mmol/l}$
 $P_{\text{C}_3\text{H}_6} (\text{atm}) =$
 $\bigcirc : 0.87, \triangle : 0.70, \ominus : 0.49, \bullet : 0.37$

ここで、 k, L は定数、 G は TiCl_3 重量、 $[M]$ はモノマー濃度である。(2) および (3) は触媒表面が生成ポリマーによって被覆され、モノマーの拡散が律速であるために生成ポリマー量の増加とともに重合速度低下が起こるとして導かれている。したがって (2) または (3) にしたがうか否かは機構を論ずる上で重要となる。 $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 系触媒において (1) が成立する区間 (極大重合速度から定常重合速度まで約 3 時間) について (2) が成立しないことはさきに指摘した⁸⁾。本触媒系において (3) のプロットを試みた結果、図 3 に示すように短区間をとれば直線とみなせるが全区間についてみれば明らかに成立していないことがわかる。すなわち、本触媒系の極大重合速度以後の経時変化は (1) によってきわめてよく表わすことができる。(1) の減衰定数 k_d は、図 4 に示すようにわずかに増加する傾向はあるがほとんどプロピレン分圧に依存しない。また図 5 に示すように重合温度にも依存しない。これらは $\text{TiCl}_3\text{-AlR}_3$ 系触媒⁸⁾と同様であるが、

Fig. 3 Plots of $(1/R^2 - 1/R_0^2)$ versus polymerization time

$T=41^\circ\text{C}$, $[\text{TiCl}_3]=5\text{ mmol/l}$, $[\text{A}]=20\text{ mmol/l}$, $P_{\text{C}_3\text{H}_6}=0.87\text{ atm}$

Fig. 4 Dependence of decay constant on pressure of propene

$T=41^\circ\text{C}$, $[\text{TiCl}_3]=5\text{ mmol/l}$, $[\text{A}]=20\text{ mmol/l}$

Fig. 5 Arrhenius plots of decay constant
 $[\text{TiCl}_3]=5\text{ mmol/l}$, $[\text{A}]=20\text{ mmol/l}$

他触媒系⁹⁾では助触媒濃度に依存しなかったのに対し、本触媒系では図6に示すように低濃度領域において k_d 値が変化する。

3.2 定常重合速度

定常重合速度は、図7に示すようにプロピレン分圧に比例する。やや上方に凹でありプロピレン分圧について1次より高次に見えるが、可能性のある次式

Fig. 6 Dependence of decay constant on concentration of $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$

$T=41^\circ\text{C}$, $[\text{TiCl}_3]=5\text{ mmol/l}$, $P_{\text{C}_3\text{H}_6}=0.87\text{ atm}$

Fig. 7 Dependence of stationary rate on pressure of propene

$T=41^\circ\text{C}$, $[\text{TiCl}_3]=5\text{ mmol/l}$, $[\text{A}]=20\text{ mmol/l}$

Fig. 8 Dependence of stationary rate on concentration of $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$

$T=41^\circ\text{C}$, $[\text{TiCl}_3]=5\text{ mmol/l}$, $P_{\text{C}_3\text{H}_6}=0.87\text{ atm}$

○: Whole polymer

●: Unextracted part with boiling heptane

◐: Extracted part with boiling heptane

$$R_{\infty} \propto \frac{k'P^2}{1+KP} \quad (4)$$

は成立しないからプロピレン分圧に1次と見るのが妥当であろう。

定常重合速度の助触媒濃度依存性(図8)は, $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 系⁹⁾, $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 系触媒⁹⁾がいずれも Rideal 型であるのに対し, つぎの Langmuir-Hinshelwood 型である。

$$R_{\infty} = \frac{kK_A[A]P}{(1+K_A[A])^2} \quad (5)$$

ここで, k および K_A は定数, $[A]$ は助触媒濃度, P はプロピレン分圧である。このことは, 図9に示した直線式プロットの成立によって確認された。すなわち(5)の変形式

$$\sqrt{\frac{[A]P}{R_{\infty}}} = \frac{1}{\sqrt{kK_A}} + \sqrt{\frac{K_A}{k}}[A] \quad (6)$$

により図9の切片と勾配から定数 k および K_A が求められる。30°C および 41°C における K_A 値はそれぞれ 52 l/mol, 100 l/mol であるから K_A の概略の活性化エネルギーは 48 kJ/mol である。さらに, 30°C および 41°C の K_A 値, $[A]=20$ mmol/l, 定常重合速度値とから速度定数 k 値を算出すると 101 g- C_3H_6 /g- $\text{TiCl}_3\cdot\text{hr}\cdot\text{atm}$ および 137 g- C_3H_6 /g- $\text{TiCl}_3\cdot\text{hr}\cdot\text{atm}$ となる。これらの値から求めた k の活性化エネルギーは 22 kJ/mol である。

定常重合速度の温度依存性は単純ではなく, 図10に示すように R_{∞}/P の $1/T$ に対するプロットは, 35°C 付近から低温域では 40 kJ/mol の見かけの活性化エネルギーを示し, 高温域ではほとんど0の見かけの活性化エネルギーを示す。

以上の結果を詳細に調べるためにつぎのような実験を行なった。すなわち, 重合温度 49°C で通常操作により重合を開始し, 定常重合速度に達したのち 30°C に下げると最初から 30°C で重合を行なった場合の速度挙動を示さず, 定常重合速度は図10の●印の値を示した。この破線は低温域の重合速度を高温域に補外した直線と平行となっている。すなわち重合温度が 35°C を越えると不可逆的な重合中心数の減少が起こり, そのために見かけの活性化エネルギーが小さくなると考えられる。このような不可逆的な温度変化は, $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 系触媒⁹⁾においても起こる。

さて, 定常重合速度が Langmuir-Hinshelwood 式(5)にし

Fig. 9 Plots of $([A]P/R_{\infty})^{1/2}$ versus $[A]$
 $T=41^\circ\text{C}$, $[\text{TiCl}_3]=5$ mmol/l, $P_{\text{C}_3\text{H}_6}=0.87$ atm
 ○: Whole polymer
 ●: Unextracted part with boiling heptane
 ◐: Extracted part with boiling heptane

たがうことを上に示したが, これが助触媒濃度変化について可逆的であるかどうかを確認するためにつぎのような実験を行なった。まず助触媒濃度 80 mmol/l で重合を開始し, 極大重合速度 (M) に達したところ (重合開始 16 分後) で気相のプロピレンを排気し窒素を導入する。5 分間静置したのち液相部分を所定量注射器を用いて抜き取り, 新たに溶媒を加えて助触媒濃度を 20 mmol/l, 全溶液量 200 ml とする。その後窒素を排気してプロピレンを導入し重合を再開した。結果は図11に示したように, 再開後の重合速度は M' から始まり, その後の経時変化は最初から助触媒濃度 20 mmol/l で重合を行なった場合と完全に一致した。

したがって以上の結果から, 定常重合速度の助触媒濃度依存性は可逆的であることがわかった。

3.3 生成ポリマーの立体規則性

重合時間 3 時間で生成したポリマーの立体規則性の助触媒濃度依存性と重合温度依存性を図12と図13に示す。いずれも高い値で 70~80% 程度であり $\text{TiCl}_3\text{-AlR}_3$ 系¹⁰⁾ 触媒における値に近い。立体規則性の助触媒濃度依存性は, $\text{TiCl}_3\text{-Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 系¹¹⁾, $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 系¹²⁾ 触媒では助触媒濃度増加とともに立体規則

Fig. 10 Dependence of stationary rate deviated by propene pressure on reciprocal of temperature
 $[\text{TiCl}_3]=5$ mmol/l, $[A]=20$ mmol/l

Fig. 11 Change in polymerization rate caused by reducing the concentration of $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}$ during polymerization
 $T=41^\circ\text{C}$, $[\text{TiCl}_3]=5$ mmol/l, $[A]=80\rightarrow 20$ mmol/l, $P_{\text{C}_3\text{H}_6}=0.87$ atm

11) J. Boor, Jr., *J. Polym. Sci.*, C-1, 237(1963).

12) A. K. Ingberman, I. J. Levine, R. J. Turbett, *ibid.*, A-1, 4, 2781(1966).

Fig. 12 Dependence of isotacticity of the produced polymer on concentration of $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$
 $T=41^\circ\text{C}$, $[\text{TiCl}_3]=5\text{ mmol/l}$, $P_{\text{C}_3\text{H}_6}=0.87\text{ atm}$

Fig. 13 Change in isotacticity of the produced polymer with the polymerization temperature
 $[\text{TiCl}_3]=5\text{ mmol/l}$, $[\text{A}]=20\text{ mmol/l}$

性は低下すると報告されている。 $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 系では助触媒濃度の効果は認められていない。

3.4 生成ポリマーの分子量

図 14 に重合時間 3 時間における生成ポリマーの分子量分布を、全ポリマーと沸騰ヘプタン不溶分（アイソタクチックポリマー）について示した。

数平均分子量 $\bar{M}_n$ は、図 15 に示すように重合時間の経過とともに漸増して数時間後に定常値に達する。この経時変化は、重合時間 t までに生成したポリマーの数平均重合度 $\bar{P}_n (= \bar{M}_n / \bar{M}_1, \bar{M}_1=42$: プロピレンの分子量) が次式によって表わされることから理解できる。

$$\bar{P}_n = \frac{\int_0^t R_p dt}{[\text{C}^*]_t + \int_0^t R_{tr} dt} \quad (7)$$

ここで、 R_p は重合速度 ($\text{mol-C}_3\text{H}_6/\text{mol-TiCl}_3\cdot\text{hr}$)、 $[\text{C}^*]_t$ は時刻 t における触媒表面上のリビングポリマー（すなわち重合中心）数 (mol/mol-TiCl_3)、 R_{tr} は総括連鎖移行速度 ($\text{mol-C}_3\text{H}_6/\text{mol-TiCl}_3\cdot\text{hr}$) である。Natta の速度論的方法¹⁾では、 R_p と R_{tr} を重合時間に依存しない、と仮定する。すなわち、 $R_p = k_p[\text{M}][\text{C}^*]$ 、 $R_{tr} = k_{tr}[\text{C}^*]$ における重合中心数を一定 $[\text{C}^*]$ とする。そうすると、

$$\bar{P}_n = \frac{k_p[\text{M}][\text{C}^*]t}{[\text{C}^*] + k_{tr}[\text{C}^*]t} = \frac{k_p[\text{M}]t}{1 + k_{tr}t} \quad (8)$$

Fig. 14 Molecular weight distribution of the produced polymer

$T=41^\circ\text{C}$, $[\text{TiCl}_3]=5\text{ mmol/l}$, $[\text{A}]=20\text{ mmol/l}$,
 $P_{\text{C}_3\text{H}_6}=0.87\text{ atm}$, Polymerization time=3 hr
 ○: Whole polymer, $\bar{M}_n=3.81 \times 10^4$, $Q=15.3$
 ●: Unextracted part with boiling heptane,
 $\bar{M}_n=9.07 \times 10^4$, $Q=8.2$

Fig. 15 Change in number-average molecular weight of the produced polymer with polymerization time
 $T=41^\circ\text{C}$, $[\text{TiCl}_3]=5\text{ mmol/l}$, $[\text{A}]=20\text{ mmol/l}$,
 $P_{\text{C}_3\text{H}_6}=0.87\text{ atm}$

これから

$$\frac{t}{\bar{P}_n} = \frac{1}{k_p[\text{M}]} + \frac{k_{tr}}{k_p[\text{M}]}t \quad (9)$$

となる。実際に、図 16 に示すように $t/\bar{P}_n$ は t とよい直線関係がある。重合中心数が連鎖移行反応により生成したポリマー数に対して無視できるようになるまで、数平均重合度が増大するのである。しかし、本重合系の重合速度は重合時間 2 時間までは顕著な経時変化を示しており、重合中心数 $[\text{C}^*]_t$ を一定と仮定することはできない。したがって、(7) はつぎのように取り扱うのが正しい。

$$\begin{aligned} \bar{P}_n &= \frac{k_p[\text{M}] \int_0^t [\text{C}^*]_t dt}{[\text{C}^*]_t + k_{tr} \int_0^t [\text{C}^*]_t dt} \\ &= \frac{1}{\left(\frac{k_{tr}}{k_p[\text{M}]} \right) + \frac{[\text{C}^*]_t}{k_p[\text{M}] \int_0^t [\text{C}^*]_t dt}} \quad (10) \end{aligned}$$

ここで分母第 2 項の分母に $k_p[\text{M}]$ を乗じ、見やすくするために全体を逆数関係にすると、

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \left(\frac{k_{tr}}{k_p[M]} \right) + \frac{1}{k_p[M]} \cdot \frac{R_p}{\int_0^t R_p dt} \quad (11)$$

となる。重合時間 t までの生成ポリマー量 $\int_0^t R_p dt$ は、重合時間 t における全生成ポリマー重量から、または図 1 の重合速度曲線から図的に求められる。図 17 の●印は (11) に基づくプロットである。(9) に基づく $1/\bar{P}_n$ 対 $1/t$ プロットを示したのが図 17 の○印である。後者は一般に Natta の方法として $k_p[M]$ を算出するのに用いられるプロットであるが、本触媒系のように重合速度に経時変化のある場合には妥当ではない。ちなみに 41°C , $[A]=20 \text{ mmol/l}$, $P_{C_3H_6}=0.87 \text{ atm}$ において $k_p[M]$ 値は Natta 法からは 2170 hr^{-1} , 正しくは 1360 hr^{-1} である。定常重合速度を $R_\infty=k_p[M][C^*]_\infty$ と表わせば、定常重合における重合中心数は R_∞ を $k_p[M]$ で除してつぎの値となる。

$$[C^*]_\infty = 0.076 \text{ mol/mol-TiCl}_3$$

つぎに、 $t=\infty$ における数平均重合度は $k_p[M]/k_{tr}$ であるから、 $k_p[M]$ 値と図 17 の切片とから k_{tr} が求まる。 k_{tr} の逆数が生長鎖の平均寿命 $\bar{L}$ であり、この重合条件では

$$\bar{L} = 46 \text{ min}$$

である。

$t=\infty$ における数平均重合度 (41°C) の助触媒濃度依存性を図

Fig. 16 Plots of $t/\bar{P}_n$ versus t

Fig. 17 Plots of $1/\bar{P}_n$ versus $R_p/\int_0^t R_p dt$ or $1/t$

● : $R_p/\int_0^t R_p dt$
○ : $1/t$

18 に、プロピレン分圧依存性を図 19 にそれぞれ示した。これらから総括連鎖移行速度は

$$k_{tr} = k_{tr}^0 + k_A[A]^{1/2} + k_M[M] \quad (12)$$

と表わされ、 41°C における各定数値は $k_{tr}^0 = 1.2 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$, $k_A = 8.8 \times 10^{-4} \text{ l}^{1/2}/\text{mol}^{1/2} \cdot \text{sec}$, $k_M = 2.4 \times 10^{-4} \text{ l}/\text{mol} \cdot \text{sec}$ と求められた。

3.5 熟成効果

$\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 系触媒において、 TiCl_3 をあらかじめ高濃度助触媒溶液中で熟成すると定常重合速度は変化しないが、極大重合速度値は熟成時間の増大とともに低下する⁴⁾¹³⁾。本触媒系において、 100 mmol/l の高濃度 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}$ 溶液中で TiCl_3 を 1 時間および 2 時間かきまぜ放置したが、定常重合速度のみならず極大重合速度もまったく変化しなかった。

4 重合反応機構

重合挙動のうち本触媒系のみの特徴的な諸点について以下に考察しておく。

4.1 定常重合機構

塩化チタン(III)表面上の活性点 (重合中心となりうるチタン原子) には 2 個の塩素欠陥があり、それぞれが $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$ (ダイマーとして存在) の攻撃によってアルキル化 (または水素化) さ

Fig. 18 Plot of $1/\bar{P}_n$ versus $[A]^{1/2}$

$T=41^\circ\text{C}$, $[\text{TiCl}_3]=5 \text{ mmol/l}$, $P_{C_3H_6}=0.87 \text{ atm}$

Fig. 19 Plots of $1/\bar{P}_n$ versus $1/P_{C_3H_6}$

$T=41^\circ\text{C}$, $[\text{TiCl}_3]=5 \text{ mmol/l}$, $[A]=20 \text{ mmol/l}$

れうる。しかし、重合反応は1個がアルキル化(または水素化)され、他が空配位のまま残っている状態(I)によってつぎのように進行する。

1個の塩素欠陥に $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$ (ダイマー) およびプロピレンモノマーが配位した確率を θ_A, θ_M とすれば、 θ_A および θ_M の時間変化は

$$\frac{d\theta_A}{dt} = k_a[A](1-\theta_A-\theta_M) - k_d\theta_A \quad (14)$$

$$\frac{d\theta_M}{dt} = k'_a[M](1-\theta_A-\theta_M) - k'_d\theta_M \quad (15)$$

となる。ここで、 k_a, k_d, k'_a および k'_d は $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$ およびプロピレンモノマーの配位、脱離の速度定数である。

θ_A および θ_M が時間的に変化しない定常状態において次式が成立する。

$$\frac{\theta_A}{1-\theta_A-\theta_M} = \frac{k_a}{k_d}[A] \equiv K_A[A] \quad (16)$$

$$\frac{\theta_M}{1-\theta_A-\theta_M} = \frac{k'_a}{k'_d}[M] \equiv K_M[M] \quad (17)$$

生長反応速度 r は、生長反応の速度定数を k' とすれば

$$r = k'\theta_A\theta_M = \frac{k'K_M[M]K_A[A]}{(1+K_A[A]+K_M[M])^2} \quad (18)$$

ここで

$$K_M[M] \ll 1 + K_A[A] \quad (19)$$

と仮定し、1 mol の塩化チタン(III)に含まれる(I)なる状態のチタン原子モル数を $[\text{C}^*]$ と記せば、塩化チタン(III) 1 mol あたりの生長速度 R_p は

$$R_p = (k'[\text{C}^*]_0 K_M)[M] \frac{K_A[A]}{(1+K_A[A])^2} \quad (20)$$

となる。この場合には、 $R_p = k_p[M][\text{C}^*]$ とおけば

$$\left. \begin{array}{l} k_p = k'K_M \\ [\text{C}^*] = [\text{C}^*]_0 \frac{K_A[A]}{(1+K_A[A])} \end{array} \right\} \quad (21)$$

仮定(19)を用いるかわりに、生長反応の律速を(I)の状態から(II)へのモノマー配位過程であるとしても実験式(5)を導くことができる。すなわち(18)のかわりに

$$r = k''\theta_A(1-\theta_A)[M] = k''[M] \frac{K_A[A]}{(1+K_A[A])^2} \quad (22)$$

となる。モノマーの配位が律速であるから、配位したモノマーは

ただちに生長鎖に挿入され配位状態の確率は0である。すなわち $\theta_M = 0$ である。後者を考えるときには

$$k_p = k'' \quad (23)$$

となる。塩素欠陥へオレフィンが配位する段階が挿入過程よりおそいという考えかたには無理があるかもしれないが、速度式の上からは上の二つの機構は同等である。いずれにせよ、Langmuir-Hinshelwood 式(5)が成立することはモノマーの配位と挿入との過程、とくに配位過程が律速であるにせよ律速でないにせよ、存在することの証拠である。 $\text{TiCl}_3\text{-AlR}_3$ 、 $-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{X}$ 系触媒については従来 Rideal 型速度式

$$R_p = k[M] \frac{K_A[A]}{1+K_A[A]} \quad (24)$$

が成立することが知られている。Langmuir-Hinshelwood 式は Vessely¹⁴⁾が $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 系触媒によるプロピレン重合に、Taitら¹⁵⁾が $\text{VCl}_3\text{-Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$ 系触媒による4-メチル-1-ペンテンの重合においてそれぞれ報告している。(24)の Rideal 型速度式からは、いわゆる Cossee, Arlman¹⁶⁾が主張するようなモデルは考え難いが、Langmuir-Hinshelwood 式は後者のモデルと矛盾しない。

4.2 立体特異性の助触媒濃度依存性

図12に示した生成ポリマーの立体規則性の助触媒濃度効果も従来の助触媒濃度効果(立体規則性は濃度とともに増大)と異なる。このことは、つぎのように理解できる。重合速度は助触媒濃度に(5)式のように依存しており、図8および図9に示すようにイソタクチックポリマーとアタクチックポリマーの生成速度が k, K_A を異にする Langmuir-Hinshelwood 式にそれぞれしたがう。ちなみに K_A の値は、アタクチックポリマー生成に対しては 247 l/mol、イソタクチックポリマー生成には 123 l/mol である。したがって立体規則性の助触媒濃度依存性は、イソタクチックポリマーを生成する活性点とアタクチックポリマーを生み出す活性点において定数 K_A が異なるとして説明できる。しかし両活性点の構造(または重合機構)がどのように異なるかについては不明である。

4.3 触媒熟成効果

$\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 系触媒¹¹⁾において顕著な熟成効果が見られたが、本触媒系ではその効果はまったく見られなかった。このことは、 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$ のアルキル化(または水素化)が図11に示したように可逆的であることから理解できる。高濃度触媒溶液中で熟成しても、重合条件を低濃度にもどすと可逆的に重合速度は低濃度の状態にもどるから熟成効果は出現しない。

(1978年4月、日本化学会第37春季年会(一部)講演)

14) K. Vessely, *Pure Appl. Chem.*, 4, 407(1962).

15) P. J. T. Tait et al., Presented at the IUPAC Conf., Budapest, 1969, Preprints, Vol. 2, p. 59.

16) E. J. Arlman, P. Cossee, *J. Catal.*, 3, 99(1964).

A Kinetic Study on Propene Polymerization over
 $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$ Catalyst

Masanori TAMURA, Tadanao KOHARA and Tominaga KEIJI

*Department of Chemical Engineering, Tokyo Institute of
Technology; Meguro-ku, Tokyo 152 Japan*

The propene polymerization over $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$ catalyst has been kinetically studied. The polymerization rate increases rapidly to a maximum and then gradually decreases to a stationary rate (R_∞) with time. The rate after passing a maximum is expressed by

$$R = R_\infty + (R_0 - R_\infty) \exp(-k_3 t),$$

where R_0 is the extrapolated rate at $t=0$ and k_3 decay parameter. The stationary rate is expressed by the Langmuir-Hinshelwood type equation:

$$R_\infty = \frac{kK_A[A]P}{(1+K_A[A])^2}$$

where, k and K_A are constants, $[A]$ concentration of $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$ and P propene pressure. It was confirmed that R_∞ is reversible with respect to $[A]$. An aging effect of TiCl_3 in a concentrated solution of $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$ on the maximum rate has not been observed.

It was found in this system that the stereoregularity of produced polymer increased with increasing $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$ concentration used in the polymerization. By measuring the number-average molecular weight under various conditions, the concentration of polymerization centers and the rate constants of elementary reactions were determined. In this connection, a correct kinetic method for determining of the number of the centers was proposed, criticizing the conventional method. Some kinetic features of this polymerization have been discussed.

~~~~~