

チーグラ-触媒によるスチレンの重合

村田 淳* ・ 三戸 他人**

要 旨

トリエチルアルミニウム-四塩化チタン系触媒を用いてスチレンを重合し、Al/Ti モル比を一定にした場合(5:2)の触媒量と生成物の収率(全収率, アセトン非抽出部収率)および軟化点, 分子量との関係, イソブタノール・メタノールを用いて触媒を分解した場合と直接メタノールを用いて分解した場合の操作上の難易の問題, 両触媒の添加順序を逆にした場合の影響について考察を行った。

1. 結 言

TiCl₄-Al(C₂H₅)₃系触媒による立体特異性重合に関しては, その生成物の特異な性質(例えばアイソタクチックポリスチレンにおける結晶性, 高い軟化点, 非常に大きな分子量, 溶剤に対する溶解性の減少, 機械的強度の増大など)についてNattaらが詳細に研究¹⁾しているが, その重合方法については特許および簡単な記載²⁾があるのみで国内におけるスチレンのこの種の重合法に関する報告は, わずかに山崎の発表ほか数件³⁾があるにすぎず, この方法についてわれわれには未知な点が多い。

近年特に注目されているこの分野の研究に入る足がかりとして, まずスチレンをとりあげ, 山崎らの報告および一連のNattaらの文献を参考に重合を行い, 二, 三の知見をえたのでここに報告する。

2. 実 験

スチレン0.05モルを用い Al(C₂H₅)₃:TiCl₄ のモル比を5:2とし, 次の2つの条件でそれぞれ触媒量を変えて重合し, アセトン非抽出物(結晶I)およびアセトン抽出物(結晶II)の収量を求め, 軟化点および分子量を測定した。

条件 I	反応温度	80°C	反応時間	10時間
条件 II	"	70°C	"	6時間

2.1 試 料

2.1.1 スチレン 和光純薬スチレンを10%カセイソーダ溶液および蒸留水で洗浄し, 水蒸気蒸留後, 塩化カルシウムを加えて一夜放置して乾燥したのち減圧蒸留し b.p. 75.5~76.5°C/80mmHg の留分を褐色試薬ビン

中冷暗所に貯え, 使用直前にシュレンクの装置に移した。

2.1.2 トリエチルアルミニウム溶液 宇部興産K. K.中央研究所より提供を受けたものを使用した(これは Ethyl Corporation 社製 Al(C₂H₅)₃ を和光純薬高分子用 n-ヘプタンで希釈して0.241g/ccとなし, 乾燥チッ素ガスで置換したシュレンクの装置に貯えたもの)

2.1.3 四塩化チタン溶液 和光純薬 TiCl₄ に銅粉を加えチッ素气流中常圧蒸留し, b.p. 131.5~132°C 留分を和光純薬高分子用 n-ヘプタンで希釈して0.08g/cc 溶液となし, 乾燥チッ素ガスで置換したシュレンクの装置に貯えた。

2.1.4 メタノールおよびイソブタノール メタノールは米山工業薬品社製一級をそのまま使用し, イソブタノールは市販品に生石灰を加えて蒸留し b.p. 106~107°Cのものを用いた。

2.1.5 アセトン 片山化学工業社製一級をそのまま用いた。

2.2 重合反応

Al(C₂H₅)₃, TiCl₄ および生成する触媒はともに水分および酸素によって激しく反応するからこれら極性物質の混入を防ぐため取り扱いや装置についても工夫し, かつ操作には注意を要した。

2.2.1 チッ素ガス精製および重合装置 外気遮断滴下装置はシュレンクの装置の取り替えなどによって外気が重合管内に流入しないように工夫したもので, この使用はまず b を閉めてシュレンクの装置を装着し, a c を開いてチッ素ガスを通して置換し, a c を閉め b を開き, シュレンクの装置のコックを開いて滴下を行う。流動パラフィンシールは圧力調節弁の役目もなし, 液柱 2cm のわずかの圧力を重合管に保ち, 重合管内への酸素

* 工業化学教室

** 宇部興産株式会社

水分など極性物質の混入を防ぐとともにチッ素ガスの流通の状態を知る目やすともなる。シュレンクの装置は頭部のコックを3個にし、デッドコーナーを少なくした。

重合管は神原、山崎、鈴木の文献⁴⁾を参考にしたもので容量は約150ccである。

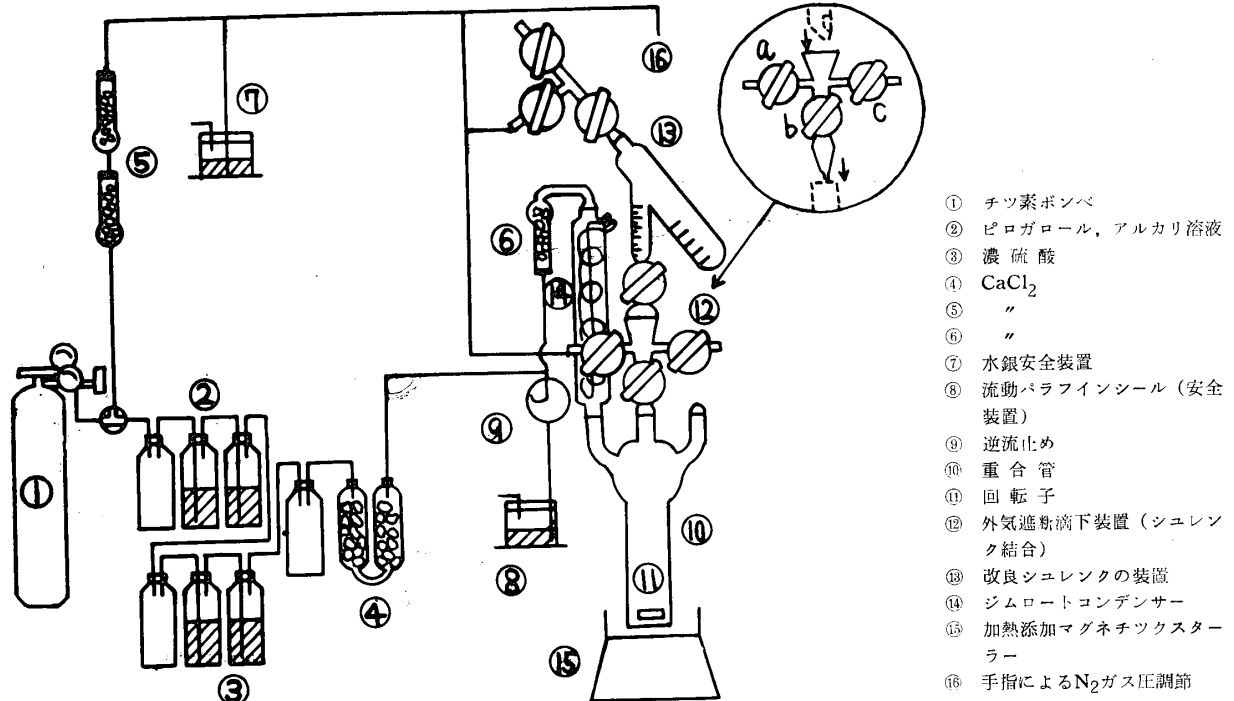


図1 チッ素ガス精製および重合装置

2.2.2 触媒生成 加熱浴付マグネチックスターラーの加熱浴に重合管が十分つかる程度に氷水を入れ、重合装置内を十分チッ素置換したのち、乾燥チッ素ガスを通じつつシュレンクの装置から $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 溶液を加えたのち、器壁に付着した液を1cc高分子用n-ヘプタンで洗い落とし、つづいて回転子を回しつつシュレンクの装置より TiCl_4 溶液を反応熱で液温が上昇しない程度に滴々加える。 TiCl_4 の滴下によりただちに茶褐色～黒褐色の沈澱が生成する。滴下終了後なお5分間攪拌をつづける。

2.2.3 重合 触媒生成が終わったのち所定の温度にあげて攪拌しつつスチレンモノマーを滴下し、チッ素ガスを通じつつマグネチックスターラー付属の温度調節器によって所定温度に保ち攪拌しつつ所定時間重合を行う。

2.3 触媒分解

2.3.1 メタノールによる分解 所定時間反応を行ったのち加熱浴中の熱水を除き、流水で冷却したのち水冷却しつつ200ccのメタノールをじょじょに加える。最初の1ccは発熱が激しいから特に時間をかけて入念に滴下した。

2.3.2 イソブタノール・メタノールによる分解 乾燥イソブタノール45ccと200ccメタノールを用いて水冷下でメタノール単独の場合に準じて行った。

2.4 重合物の精製および抽出分離

2.4.1 触媒除去 メタノールまたはイソブタノール・メタノールによって触媒分解を行い一夜放置したのち白色沈澱をガラスロート3Gで濾過し、2～3回メタノール洗浄し粉碎して2N-HCl 80ccを加えて10分間煮沸して濾過し、再び2N-HCl 40ccを加えて10分間煮沸して残存する触媒を分解し濾別する。(2回の塩酸煮沸により濾液は着色しなくなった)

2.4.2 アセトンによる抽出分離 触媒を除去した重合物は減圧乾燥後 Conc. HCl 1ccを加えたアセトン100cc(このHClは重合物中になお少量残存すると思われる触媒の分解のために用いる)とともに還流コンデンサーを付した200ccナス型フラスコ中で5時間煮沸し、放冷後ガラスロート3Gで濾過し、残渣を減圧乾燥して結晶I(アセトン非抽出部)とした。母液は濃縮して大部分のアセトンを追出したのちメタノール5～10ccを加えて重合物を析出させガラス棒で細かく砕いて濾過し、メタノールで2～3回洗浄し減圧乾燥したものを結晶II

(アセトン抽出部)とした。

2.5 軟化点および分子量の測定

2.5.1 軟化点は毛細管法により測定した。

2.5.2 分子量の測定は粘度法により行った。ベンゼン溶液 (0.5g/100ml) の25°Cの相対粘度 η_r から桜田の式⁵⁾ $[\eta]=3(\eta_r^{\frac{1}{3}}-1)/c$ により極限粘度 $[\eta]$ に換算し、結晶IはNattaの式 $[\eta]=1.06 \times 10^{-4} M^{0.7356}$ により、結晶IIは山崎の式 $[\eta]=1.2 \times 10^{-4} M^{0.77}$ により分子量Mを算出した。なお結晶IIは常温で溶解したものを、結晶Iは保護管付還流コンデンサーを付した

ナス型フラスコ中10~30分間煮沸して溶解しガラスフィルター3Gで濾別したものを、この場合の濃度は粘度測定に用いた残りの溶液の一定量からえられる乾燥重合物の重量から算出した。

以上の操作によりえられた結果を表1に示す。備考欄中*を付したものは $Al(C_2H_5)_3$ 溶液滴下後n-ヘプタンで洗浄しなかったものでしたがn-ヘプタンで洗浄したものに比し同じ触媒濃度では溶媒量が1cc少ない。なお下欄に $Al(C_2H_5)_3$ と $TiCl_4$ の添加順序を逆にしたものおよびイソブタノール・メタノール分解を行ったものを示した。

表1 チーグララー触媒によるスチレンの重合

実験番号	スチレン (モル)	$Al(C_2H_5)_3$ (1000モル)	$TiCl_4$ (1000モル)	溶媒 (cc)	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	結晶 I			結晶 II			全収率 (%)	結晶I収率 (%) (結晶I収率/全収率) × 100	備考	
							収率 (%)	軟化点 (°C) × 10 ⁻⁴	分子量	収率 (%)	軟化点 (°C) × 10 ⁻²	分子量				
条 件 I	107	0.05	0.5	0.2	1.7	80	10	40.4	120~175	7.3	17.3	92~107	44	57.7	70.0	メタノール分解
	91	"	1	0.4	2.4	"	"	36.4	140~190		19.2	90~110		55.6	65.5	
	84	"	2.1	0.85	2.6	"	"	25.0	220~240	120	28.8	72~112		53.8	46.4	
	109	"	2	0.8	3.7	"	"	23.0	135~160		30.8	83~97		53.8	42.7	
	94	"	3	1.2	5.0	"	"	13.4	221~245	47	36.5	92~118	100	49.9	26.9	
	95	"	4	1.6	6.4	"	"	11.5	200~245	19	28.8	92~115		40.3	28.6	
	83	"	5	2	6.2	"	"	15.4	216~227	170	13.4	87~103	100	28.8	55.5	
	83*	"	"	"	7.7	"	"	13.4	220~245		14.4	90~116		27.8	48.2	
	97	"	7.5	3	11.0	"	"	11.5	223~245	110	15.4	82~100		26.9	42.8	
	82	"	10	4	12.4	"	"	13.4	218~225	81	13.4	80~110 112~142		26.8	50.0	
110	"	"	"	14.4	"	"	7.7	220~245		16.3	85~100		25.9	37.1		
条 件 II	102	"	0.5	0.2	1.7	70	6	11.5	130~170		71.2	103~117		82.7	13.9	"
	105	"	"	"	"	"	"	4.8	140~180	3.1	87.3	80~100	79	92.1	5.2	"
	92	"	1	0.4	2.4	"	"	11.5	135~165		51.8	85~103		63.3	18.2	"
	101	"	2	0.8	3.7	"	"	7.7	240~265	38	26.9	88~100	100	34.6	22.2	"
	93	"	3	1.2	5.0	"	"	5.8	208~245		32.6	98~110		38.4	15.1	"
	96	"	4	1.6	6.4	"	"	5.8	230~245		5.8	90~114		11.6	50.0	"
	104	"	"	"	"	"	"	3.8	205~250		26.9	95~110		30.7	12.4	"
	98	"	5	2	7.7	"	"	3.8	210~245	110	11.5	95~115	110	15.3	24.8	"
	99	"	7.5	3	11.0	"	"	4.8	210~250		11.1	96~110		15.9	30.2	"
	103	"	"	"	"	"	"	4.8	207~235		7.7	95~110		12.5	38.4	"
100	"	10	4	14.4	"	"	3.9	220~250	63	11.5	95~110	210	15.4	25.3	"	
イソブタノール・メタノール分解	106	"	2	0.8	3.7	80	10	16.3	120~160		23.0	95~97		39.3	41.5	
	86	"	2.1	0.85	2.6	70	6	19.2	218~240	120	23.0	85~105		42.2	45.5	
触媒添加順序逆	108	"	2	0.8	3.7	80	10	15.3	135~175		51.8	60~90		67.1	22.8	$Al(C_2H_5)_3$ をあとに加える

2・6 X線回析写真

結晶Ⅰ結晶Ⅱおよびn-ヘプタン中ベンゾイルパーオキサイド触媒を用いて重合したもののX線写真を本学部物理学教室において松山教授の御好意により撮った。試料は一定量を約1mmの厚さに成型したものをを用いた。

3. 考 察

はん雑をさけるため条件Ⅰ(80°C 10時間反応)と条件Ⅱ(70°C 6時間反応)を一応別々に考察する。

3・1 条件Ⅰ 全収率は $Al(C_2H_5)_3$ の使用量5/1000モルまでは使用量増加によって減少し、それ以上は使用量が増加しても変わっていない。アセトン非抽出部(結晶Ⅰ)の収率は3/1000モル $Al(C_2H_5)_3$ までは増加によって減少し、それ以上では使用量により変わっていない。このアセトン非抽出部の軟化点は $Al(C_2H_5)_3$ 使用量2/1000モルを境としてそれ以下では急激に低下している。

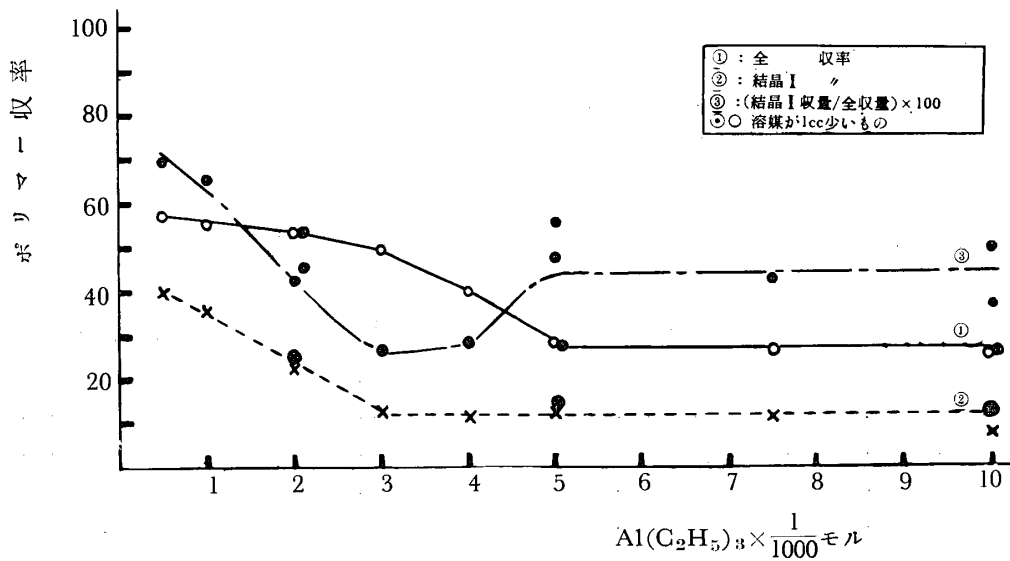


図2 条件Ⅰ 80°C 10時間反応

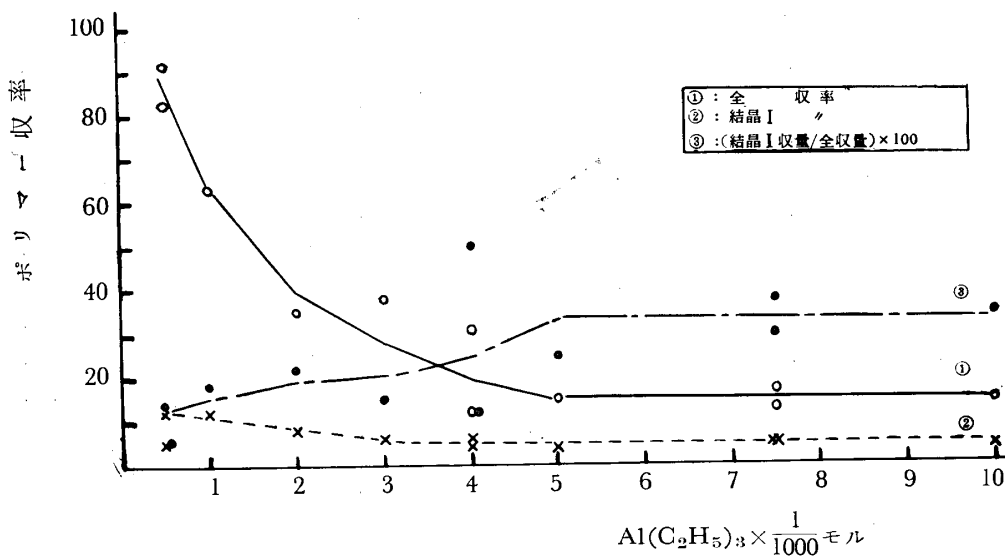


図3 条件Ⅱ 70°C 6時間反応

3.2 条件Ⅱ 全収率は $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ の使用量 5/1000 モルまでは使用量増加によって急激に減少し、それ以上では使用量により変らない。アセトン非抽出部の収率は 3/1000 モルまでは使用量増加によってゆるやかに減少し、それ以上では使用量により変らない。このアセトン非抽出部の軟化点は $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 2/1000モルを境としてそれ以下では急激に低くなっている。(Natta はこの触媒量を特許としている⁸⁾)

3.3 総合考察 条件Ⅱに比し条件Ⅰが全収率アセトン非抽出部収率ともに良い。($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 2/1000 モル以下では全収率が逆になっている) 条件Ⅱの全収率はばらつきが多い。これは条件Ⅰが 80°C で触媒の活性を増す限界附近の温度 (100°C では分解する) であるのに比し、条件Ⅱは温度が低いため、スチレン添加時の発熱の状態および重合中における温度の多少のくるいなどによる影響が多分にあらわれるものと思われる。

両条件ともに触媒量の非常に少ない状態では ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 5/1000モル以下) 普通の意味の陽イオン重合が進むものと考えられ、そして温度の低い場合(条件Ⅱ)にそれが強くあらわれるため、この範囲で全収率が逆になるものと思われる。これは逆にいえば過剰の触媒は普通の意味の陽イオン重合を抑制し高温 (80°C) においては相当触媒の少ない範囲にまでその影響があらわれるものといえる。以上のことから、生成ポリマー中のアイソタクチックポリスチレンの割合を多く、しかもその絶対量を多くするには両条件ともに $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 5/1000モル (TiCl_4 2/1000モル) 以上を必要とすることがわかった。なお両条件間の生成物の軟化点、分子量には大きな違いは認められなかった。

3.4 溶媒量の影響 条件Ⅰと、これと同じ条件で溶媒量が 1cc 少ない場合はほとんど同じ結果を得た。しかし触媒量の少ない場合に溶媒量の少ない方が軟化点が高くあらわれているのは溶媒が少ない場合に普通のイオン重合が起りにくいからであると考えられるが、この点の実験数不足のためなお検討の余地がある。

3.5 メタノール分解とイソブタノール・メタノール分解の比較 直接メタノールで触媒を分解した場合と、はじめイソブタノールでつぎにメタノールで分解した場合では後者が発熱が少なく操作上かなり容易である。しかし十分冷却 (氷冷下) した状態で注意深く行えばメタノールによる直接分解も十分実用的であることがわかった。なおイソブタノール・メタノール分解を行った 2 反応がともに曲線にのらないのは他の実験に比しやや日時を経ているため触媒の能力低下によるものと思われる。

3.6 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ と TiCl_4 の添加順序の影響 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ をあとから添加する方法は TiCl_4 をあとから添

加する方法に比して良い結果をもたらさなかった。全収率が大きくあらわれたが多少の触媒能力低下もあらわれているものと思われる。なお触媒反応のさいの発熱は TiCl_4 をあとから加える場合に比し大きいようであった。

3.7 抽出分離法 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 3/1000モル以上では重合度の中間程度(軟化点 120~200°C, 分子量 $10^4 \sim 10^5$ 程度) のものが生成する。これはアセトン不溶であり膨潤して非常に濾過困難であった。アイソタクチックポリスチレンの抽出方法については常温メチルエチルケトンによる方法などが報告⁹⁾ されているが、さらにこれらを参考に検討する余地がある。

X線回折写真により結晶Ⅰ (アセトン非抽出部) の結晶性がわかるがアセトン抽出部にも多少結晶性ポリスチレンの混入が認められる。しかしこれらはいずれも n-ヘプタン中ベンゾイルパーオキサイド触媒を用いて通常の重合法により得たポリスチレンに比しははっきりとその差異が認められた。

4. 総 括

$\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 系によるスチレンの重合反応を Al/Ti モル比を 5 : 2 にして 2 つの条件 (条件Ⅰ 80°C 10時間反応 条件Ⅱ 70°C 6時間反応) で触媒量を $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 0.5/1000モルから 10/1000モルまで変えて行い、全収率は触媒使用量 0.1モル $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ /モルスチレンを境としてこれ以上では一定し以下では多くなり、アセトン非抽出部収率は 0.06モル $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ /モルスチレンを境としてこれ以下では多くなるが軟化点は低くなり、以上では一定して軟化点も 210°C 以上でほとんど変化せず X線写真判定の結果も大体結晶性と非結晶性とはこの触媒量附近を境にして大別でき、このことからこの触媒量付近を境にして、多くなれば立体特異性重合触媒として働き、少なくなれば普通の意味の陽イオン重合が主としてあらわれてくるものと考えられた。また条件Ⅱに比し条件Ⅰが良い結果をえた。

両触媒の添加順序は多少の影響は与えるが左程大きな影響は与えなかった。

触媒分解はメタノールを直接用いる場合よりブタノール、メタノールの順序で用いる方が操作が簡単であったが、氷冷下十分注意して行えばメタノールでも実用上さしつかえないことがわかった。

付記: 触媒製造に用いたトリエチルアルミニウムを提供された宇部興産KK, 中央研究所ならびに X線回折写真撮影にご協力を戴いた本学松山英太郎教授に感謝する。

参 考 文 献

- 1) G, Natta: J, Polym, Sci., 14, 143 (1954); G, Natta, P, Corradini: Makromol, Chem., 16, 77, 213 (1955); G, Natta: Angew, Chem., 68, 393 (1956)
- 2) Belg, P, 538, 782; G, Natta, P, Pino, F, Danusso, G, Mazzanti, M, Peraldo: Chemica e Industria (Milano) 38, 124 (1956); C, A., 50, 9056 (1956); Montecatini, K, Ziegler: Irish P, 66, 855
- 3) 山崎升: 高分子化学, 15, 49 (1959); 村橋俊介, 野核俊一: 纖維科研年報 12, 44 (1959)
- 4) 神原周, 山崎升, 鈴木伸夫: 工業化学雑誌, 63, 1082 (1960)
- 5) 桜田: 高分子化学, 2, 260 (1945)
- 6) G, Natta, F, Danusso, G, Moraglio: Makromol, Chem., 16, 37 (1955)
- 7) 山崎升: 高分子化学, 15, 49 (1958)
- 8) Belg, P, 538, 782
- 9) F, Danusso, G, Moraglio: J, Polym, Sci., 24, 161 (1957)