

エチレンのテロメリゼーションについて

浅原 照三・高木 行雄

まえがき

合成ゴム，プラスチック，合成繊維等のいわゆる“高分子”はわれわれの日常生活と密接な関係があり，その重要性はいまさらいうまでもない。このようなきわめて価値ある高重合体はポリメリゼーション（重合）の理論的および工業的研究成果によって得られた生産物である。

テロメリゼーションは溶液重合の特別な場合であり，したがって特殊な条件と技術とを必要とする“ポリメリゼーションの一分科”として考えられる。

しかしその反応機構はポリメリゼーションの場合と同様に大部分がラジカル反応として知られているが，その生成物はポリメリゼーションと異なり特徴のある低分子量の重合体である。

このような特殊の低重合体は，たとえば合成ワックス，潤滑油，界面活性剤，殺虫剤等に用いられるほか，高級アルコール，高級脂肪酸，塩化アルキル等の工業薬品および二塩基酸， ω -アミノカルボン酸等の重要な中間体である。

以上の見解からポリメリゼーションと対照しながら筆者らの研究結果を加味したテロメリゼーションの本質について，その概要を述べよう。

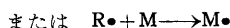
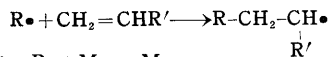
1. ポリメリゼーションとテロメリゼーション

すでに広く知られているようにポリメリゼーションは低分子量のオレフィンが通常，1,000個以上も連結した高分子量の物質を生成する反応であって，その生成物を重合体 (polymer)，低分子量のオレフィン自体を単量体 (monomer)，と呼んでいる。一般的にはこのような重合体をビニル重合体または付加重合体と呼んでおり，その生成反応がビニル重合または付加重合である。

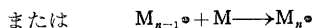
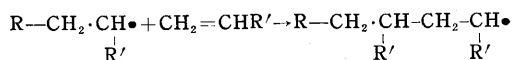
付加重合は一般に連鎖反応であって，連鎖開始の過程はまず少量の重合開始剤の熱分解あるいは光分解または光化学反応によっていったん活性体が生ずると，これにモノマーが順次付加して高重合体に生長してゆく。

この反応で活性体がラジカルであればラジカル重合となり，イオンであればイオン重合となる。高重合体を生成するオレフィンは比較的限られた範囲のもので，これらは普通にビニルモノマーと呼ばれ，大部分はラジカル重合によって反応する。したがってラジカル重合は最も多く研究されており，反応の基本過程は次に示す段階から成り立っている。

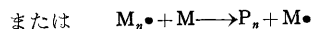
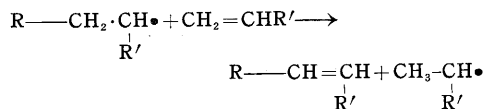
(i) 連鎖開始過程 重合開始剤からラジカル ($R\cdot$) が生成し，この開始ラジカルにモノマーが付加して鎖状ラジカルを生ずる。



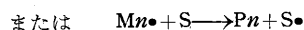
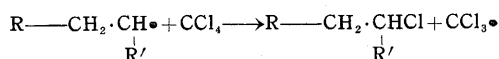
(ii) 連鎖成長過程 順次モノマーを付加して大きな鎖状ラジカルに成長してゆく。



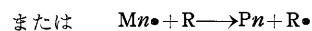
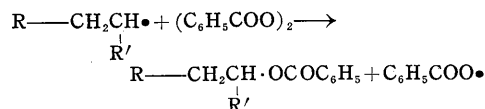
(iii) 連鎖移動過程 鎖状ラジカルの活性末端基が存在する他の分子と衝突し，ラジカル活性点を相手に移動させて自体は成長を停止する反応で，多くの種類がある。たとえばモノマーへの移動は



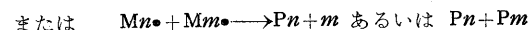
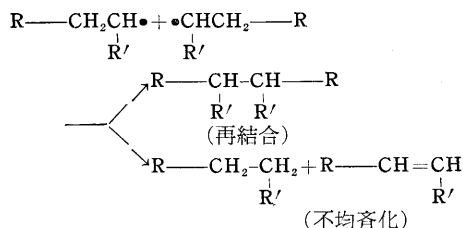
溶剤への移動は，たとえば四塩化炭素であると



開始剤への移動は



(iv) 連鎖停止過程 2個の鎖状ラジカルが互いに結合し，あるいは不均斉化を起して安定化する。



一方テロメリゼーションはすでに述べたように溶液重合の特別な場合である。そのわけは連鎖移動剤中でのオレフィン系モノマーのラジカル重合と考えられるからで

反応性の小さいオレフィン系モノマーからも重合度1~2のテロマーを生成するので、その適用範囲はきわめて広い。

2. テロマーの生成

エチレンの高圧重合反応は微量の酸素が重合開始剤となるラジカル連鎖反応である。この反応では(1)エチレンモノマーの反応性が小さく、(2)したがって反応温度が高い特徴があるために重合溶媒の種類による連鎖移動効果が、他のビニル重合反応における場合よりも非常に大きく響き、たとえ少量であっても生成するポリエチレンの分子量を著しく低下する。それゆえエチレンの溶液重合では溶媒の撰択が重要な問題となり、水、ベンゼン、クロルベンゼン等の溶媒は連鎖移動剤として作用せず、反応熱の消散にのみ有効であることが判った。しかしエチレン中に不純物として存在する水素は連鎖移動剤として作用し、また活性ハロゲンを含む化合物、とくに四塩化炭素は強力な連鎖移動剤である。

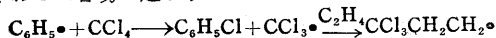
テロマーはこのようなエチレン重合溶媒の研究結果から必然的に生み出されたものであって、有機過酸化物、ヒドロパーオキサイド、アゾ化合物等もすべてテロメリゼーションの開始剤として用いられるのは当然である。したがって連鎖移動剤すなわちテロゲンを連鎖移動定数および移動によって生じた新ラジカルの付加反応に対するオレフィンの反応性という観点から考察してみるのもテロマー生成反応に関する重要な一方法であろう。

(a) 連鎖移動定数

連鎖移動反応機構の特徴は、鎖状ラジカルが存在する連鎖移動剤から1個の水素原子を引き抜いて安定化する点にあり、モノマーを付加するに十分な反応性をもつと考えられる溶媒ラジカルは、新しい鎖状ラジカルを成長させるが、もし反応性がそれほど大きくなければむしろ禁止剤または制御剤と見なされる。またこの際、活性のハロゲン原子があれば水素原子にかわって同様な引き抜きが行われる。

ところが溶媒のほかに開始剤、モノマー、ホリマー等も連鎖移動剤となり、また開始剤から生じたラジカルと連鎖移動剤との反応も考える必要がある。このように $A \cdot + B \rightarrow A + B \cdot$ なる一般式で示される連鎖移動反応もその意味は広く複雑になってくる。

筆者らが研究している過酸化ベンゾイルを開始剤とするエチレンと四塩化炭素のテロメリゼーションにおいても、過酸化ベンゾイルの分解によって生じたフェニルラジカルに対するエチレンモノマーの付加反応性は小さく、むしろフェニルラジカルと四塩化炭素の移動反応がきわめて容易に起りうるために



なる段階を経てテロマーが生成される機構である。

いま鎖状ラジカルの連鎖停止として連鎖移動反応、ラジカル相互の安定化反応および開始ラジカルとの反応を考えると、重合初期生成物の平均重合度 P は次式で示される。

$$\frac{1}{P} = \frac{k_{tr,M}}{k_p} + \frac{k_{tr,S}}{k_p} \cdot \frac{[S]}{[M]} + \frac{2k_{td} + k_{tc}}{k_p^2} \cdot R_p + \frac{k_{tr,I}}{k_p} \cdot \frac{[I]}{[M]} \quad (1)$$

ここに $[M]$, $[S]$, $[I]$ はそれぞれモノマー、溶媒、開始剤の濃度、 $k_{tr,M}$, $k_{tr,S}$, $k_{tr,I}$ はそれぞれモノマー、溶媒、開始剤の連鎖移動反応速度定数、 k_{td} , k_{tc} はそれぞれ安定化反応速度定数、 k_p は成長反応速度定数、 R_p は重合速度である。また

$$C_M = \frac{k_{tr,M}}{k_p}, \quad C_S = \frac{k_{tr,S}}{k_p}, \quad C_I = \frac{k_{tr,I}}{k_p}$$

をモノマー、溶媒、開始剤の連鎖移動定数と呼ぶ。

なお式を簡単にするため $(2k_{td} + k_{tc})/k_p^2 = A$ とおくと

$$(1) \text{ 式は } \frac{1}{P} = C_M + C_S \frac{[S]}{[M]} + A \frac{R_p}{[M]^2} + C_I \frac{[I]}{[M]} \quad (2)$$

となる。連鎖移動剤としての溶媒が多量に存在するテロメリゼーションにおける連鎖移動定数を求めるためには(2)式が成立することを吟味する必要がある。とくに上式における第2項は生成するテロマーを性格づける重要な役目をもっている。このためアゾ・ビス・イソブチロニトリルのように連鎖移動を起し難いと考えられている開始剤を用いるか、あるいは開始剤の濃度を小さくすれば右辺第4項は無視することができる。また開始剤の濃度を種類変化して溶媒濃度 $[S]$ が変化しても $R_p/[M]^2$ が変化しないようにすれば右辺第3項を一定に保つことができる。したがってこのような条件下では(2)式は次のようになる。

$$\frac{1}{P} = \left(\frac{1}{P}\right)_0 + C_S \frac{[S]}{[M]} \quad (3)$$

$\left(\frac{1}{P}\right)_0$ は溶媒のないときの平均重合度の逆数であり、(2)式の第1項と第3項の和である。移動定数は(3)式を図示した直線の傾斜から求められる。しかし非常に大なる連鎖移動定数の値を示す四塩化炭素等はむしろ次式によって求めるのが便利であると考えられる。

第1表 各種ラジカルの連鎖移動定数、温度 80°C

溶 媒	$C_S \times 10^{-4}$		
	スチレン	メタアクリル酸メチル	酢酸ビニル
ベンゼン	0.059	0.075	2.96*
ヘクローヘキサン	0.066	0.10	6.59*
トルエン	0.31	0.52	92
エチルベンゼン	1.08	1.35	55*
イソプロピルベンゼン	1.30	1.90	3.61*
酢酸エチル		0.42	
四塩化エタン	18	0.20	107*
四塩化炭素	130	2.39	10,000
四臭化炭素	13,600*		
ペンタフェニルエタン	20,000*		

*60°C の値である。

$$\log [S]/[S_0] = C_s \log [M]/[M_0] \quad (4)$$

$[M_0]$, $[S_0]$ は初濃度, $[M]$, $[S]$ は反応後の濃度である。

第 1 表は各種ラジカルの連鎖移動定数値の比較を示したもので、テロメリゼーションを行う場合の資料となるものである。

なおメルカプタン、アルデヒド類は強力な連鎖移動剤として知られているが、一般にテロゲンとして用いられている活性ハロゲン、および活性水素を含む化合物等はほとんど移動定数の実測値がない。第 1 表によれば芳香族炭化水素ではベンジル基の水素原子をもったものが反応性に富んでおり、また四塩化炭素、四臭化炭素、ペンタフェニルエタンでは、反応性が非常に著しくなっているが、理由は不明である。連鎖移動定数の大なるほど低重合度のテロマーが生成し易く、たとえばエチレンと四塩化炭素とのテロマーでは、重合度 2 のものが好収量で得られている。

(b) ラジカルの付加反応に対するオレフィンの反応性

ラジカルの付加反応は生成物として、最も安定なラジカルを生ずる反応が最も起り易い。このような問題を考えるには、典型的な対照ラジカルに対するある系列をなしたモノマーの相対反応性を表にすることが便利であって、そのための一連のデータを得るには、ある系列のモノ

マーと対照モノマーとの共重合を行わせ、その結果から共重合方程式によって r_1 の逆数を求めればよく、ビニル重合反応においては、かなり規則的な表が作製されている。

テロメリゼーションには、連鎖移動の結果生じた溶媒ラジカルの相対反応性は、Kharasch 等によって詳細に研究されている。すなわち Kharasch 等は四臭化炭素、四塩化炭素、ブロムトリクロルメタン等とオレフィンのラジカル付加反応を研究し、主生成物として 1:1 付加化合物 (すなわち $n=1$ のテロマー) を得ている。

これらの結果によれば、四塩化炭素-オレフィンからのテロマーは連鎖移動に際してハロゲン原子が引き抜かれるが、これ以外のハロゲン化物の溶媒の場合には連鎖移動の結果引き抜かれるのがハロゲン原子であるか、あるいは同じ炭素の水素原子であるのかは、はっきり判っていない。たとえばクロロホルムの場合には鎖状ラジカルの連鎖移動に際して、ハロゲン原子よりも水素原子が引き抜かれ易い。

また $CCl_3\cdot$ (トリクロルメチルラジカル) の付加反応に対する各種オレフィンの相対反応性が求められている。その方法は 2 種のオレフィンとその 4 倍のモル数のブロムトリクロルメタンとを光化学的開始剤によって、オレフィンの 25~50% が反応するまで両オレフィンを競争させるのである。オクテン-1 の反応性を 1 とすれば、オレフィンの相対反応性を示すものとして次の値を得ている。

第 2 表 $CCl_3\cdot$ の付加反応に対するオレフィンの相対反応性

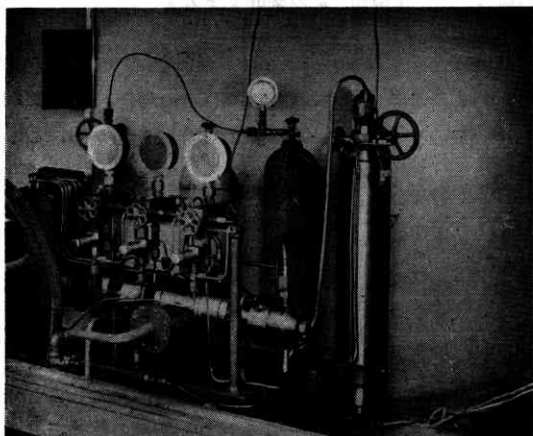
スチレン	>100	2-メチル-2-ブテン	0.9
ブタジエン	18.0	アリルベンゼン	0.7
塩化メタアリル	1.6	塩化アリル	0.5
2-エチル-1-ブテン	1.4	4,4-トリクロル-1-ブテン	0.3
β -メチルスチレン	1.1	シクロヘキセン	0.2
1-オクテン	1.0		

図 1, 2 は当所に設備した高圧化学実験室および耐爆壁内部の写真である。

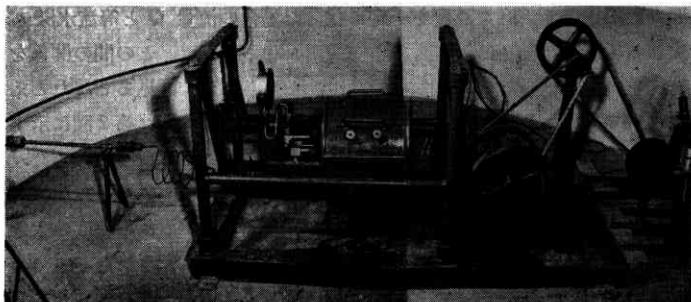
むすび

以上当所におけるエチレンと四塩化炭素のテロメリゼーションを中心とする基礎的諸問題について、その概要を紹介してみた。なおこの研究の一部はすでに研究速報として投稿中であるので、ここでは重複をさけ速報でふれなかった問題について述べたものである。

終りに本研究は昭和 31 年度中間試験研究費によって行われたものであることを付記する。
(1957.7.2)



第 1 図 高圧化学実験室の外観 (圧縮機および耐爆壁)



第 2 図 耐爆壁内部およびオートクレーブ