

氏 名	三 谷 勝 男 み たに かつ お
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 825 号
学位授与の日付	昭 和 50 年 11 月 25 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	高 分 子 合 成 に お け る ミ ク ロ 構 造 の 形 成 機 構 な ら び に 高 分 子 反 応 に お け る ミ ク ロ 構 造 の 役 割 に 関 す る 研 究

論文調査委員 (主 査) 教 授 武 上 善 信 教 授 西 島 安 則 教 授 稻 垣 博

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は緒論(第1章), 第1編高分子の生成とマイクロ構造の形成機構およびそのキャラクタリゼーション(第2~6章), 第2編高分子反応におけるマイクロ構造の役割(第7~9章)および総括(第10章)からなっている。

第1章はこの論文の目的と概要とを述べたものである。

第2章ではポリプロピレン(以下PPと略記)の dyad および triad タクチシチーを100MHz NMR スペクトルのコンピューターシミュレーションによって定量的に求めうることを明らかにし, triad タクチシチーの定量結果から, $\text{TiCl}_3\text{-Et}_2\text{AlCl}$ 触媒を用いて得た PP のエーテル可溶分はステレオブロックな連鎖を含み, $\text{Ti}(\text{OBu})\text{Cl}_3\text{-Et}_2\text{AlCl}$ 触媒で重合して得た PP のエーテル可溶分はステレオランダムな連鎖からなることを示し, この後者の触媒で得た PP にはプロピレンの尾-尾結合によって生じる $-(\text{CH}_2)_2$ -鎖が含まれていることを述べている。

第3章では種々の Ziegler-Natta 触媒で重合して得た PP の NMR および IR スペクトルによる検討から, バナジウム系触媒で重合した PP はイソタクチシチーが低く, ステレオランダムな連鎖からなり, 尾-尾構造などの構造異性体を含むことを明らかにし, 次に $\text{TiCl}_3\text{-Et}_2\text{AlCl}$ 触媒で得たイソタクトポリマーを熱分解して後分別物の NMR スペクトルを調べた結果, イソタクチシチーの乱れた部分は主鎖に沿って局在化して存在していることを結論している。 $\text{VCl}_4\text{-Et}_2\text{AlCl}$ 触媒で低温重合して得たシンジオタクト PP はシンジオタクチシチーが低下するに従って, 尾-尾構造のような異種構造がランダムに多く含まれるようになることを述べている。

第4章ではエチレン・プロピレン共重合体の共重合組成, 連鎖分布, プロピレン連鎖のタクチシチーなどを NMR および IR スペクトルを用いて定量し, $\text{TiCl}_3\text{-Et}_2\text{AlCl}$ 触媒を用いて得た共重合体のプロピレン連鎖は規則的な頭-尾結合からなり, このイソタクト構造がブロック的に存在するとともに, エチレン単位をはさんだプロピレン連鎖がメゾ型と考えられることを述べている。バナジウム系触媒による共重合

体はランダム性に富み、その程度は $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3 > \text{AlEt}_3 > \text{Et}_2\text{AlCl}$ の順に低下した。またこれらの共重合体には $-(\text{CH}_2)_2-$ 連鎖が多く含まれ、バナジウム-アルキル結合へのプロピレンの挿入反応の選択性が低いと考えられることを明らかにしている。

第5章では AlEt_3 -ルイス塩基- CCl_4 系触媒による塩化ビニルの重合速度が次式で現わされ、

$$R_p = K[\text{M}]^{1.0}[\text{AlEt}_3]^{1.0}[\text{CCl}_4]^{0.5}$$

また生成するポリ塩化ビニル（以下 PVC と略記）の分子量分布が $M_w/M_n=2$ であることから、この重合はフリーラジカル機構に従うものであり、四塩化炭素は AlEt_3 との反応によって $\cdot\text{CCl}_3$ ラジカルを発生し、ルイス塩基は CCl_4 と AlEt_3 の反応を制御するとしている。本章で得た PVC の頭-頭結合、末端二重結合については市販の PVC のそれとよく類似しているが、熱安定性については市販の PVC よりも優れており、重合過程で生成 PVC 中の熱的に不安定な C-Cl が AlEt_3 と反応して熱的に安定な C-Et 構造に変化していると考えている。

第6章は $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4\text{-Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ 触媒による塩化ビニルの重合において生成 PVC の dyad および triad タクチンチーがベルヌーイ統計に従うことを明らかにし、この重合がラジカル機構に従うこと、さらに X 線回折図に現われる結晶ピークは 4 ないし 5 量体以上のシンジオタクト連鎖に由来することを示している。また低温重合 PVC の T_g は高温側にシフトし、幅広い温度分布を示すことを述べている。

第7章は PP の塩素化について検討した結果を述べたものであって、イソタクト PP では塩素化の方法に関係なくアンチメチレン水素が塩素化され易く、シンジオタクト PP ではメチル基が最も塩素化され易いことを明らかにし、溶液塩素化による塩素化 PP では塩素原子が主鎖に沿ってランダムに存在し、懸濁塩素化による塩素化 PP では塩素化が主として無定形部分で起るので塩素原子はブロック的な分布を示すと述べている。

第8章は PVC の紫外線照射によるポリエチン生長確率が PVC のシンジオタクチンチーおよび照射温度とともに大きくなることを示し、PVC の (tt) コンホーメーションからのトランスポリエチンの生成は容易であるが、(tg) コンホーメーション部からも生成が可能であると考えられることを明らかにし、 T_g 以上の温度での紫外線照射ではポリエチンの平均鎖長が著しく増大し、シンジオタクチンチーの大きい試料で長いポリエチンが生成することを示している。

第9章は PVC の頭-頭結合モデルポリマー（以下 H-HPVC と略記）として塩素化ポリブタジエンを合成し、その加熱下および紫外線照射下における脱塩化水素反応を調べ、さらに低分子モデルとして 2, 3-ジクロロブタンの熱分解ガスクロマトグラフの結果も合せて、H-HPVC の分解でポリエチンが生成しうることを示し、紫外線照射下ではフリーラジカル連鎖機構によるトランスポリエチン生長反応が進むと考えられることを明らかにしている。

第10章は総括である。

論文審査の結果の要旨

この論文は高分子の生成条件、高分子反応の反応条件によって生成高分子のマイクロ構造がどのように変化するかをマイクロ構造の定量をも含めて詳しく研究したものであって、このような研究は高分子物性の制

御に極めて有用な基礎的知見を提供するものである。著者はポリプロピレン及びポリ塩化ビニルの場合について検討し、次に示すような成果を取めている。

(1) ポリプロピレンの NMR スペクトルからコンピューターシミュレーションによって dyad 及び triad タクチシチーを定量する方法を確立した。また IR スペクトルを用いて尾-尾構造を定量し、ポリマー鎖の中でタクチシチーの乱れがどのように起っているかを明らかにした。

(2) エチレン・プロピレン共重合の場合について(1)と同様の手法で検討し、とくにチタン系触媒を用いたときとバナジウム系触媒を用いたときの生成共重合物のマイクロ構造の差異を明確にした。

(3) ポリプロピレンの塩素化物の NMR スペクトルから、塩素化の反応点がポリプロピレンの種類、塩素化の方法によって異なることを明らかにし、高分子反応における高分子効果の問題に一つの新しい知見を加えた。

(4) AlEt_3 -ルイス塩基- CCl_4 系触媒による塩化ビニルの重合はラジカル機構で進み、生成ポリ塩化ビニルが熱安定性の点で勝れていることを明らかにし、 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ - $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ 系触媒による塩化ビニルのラジカル重合性について検討し、重合過程におけるマイクロ構造形成について興味ある知見を与えた。

(5) ポリ塩化ビニルの加熱および紫外線照射によるポリエチン生成について、シンジオタクチシチーとポリエチン生長反応、頭-頭構造における脱塩化水素反応などの問題を検討して、ポリ塩化ビニルの安定性に関係した基本問題を明らかにした。

これを要するに本論文は高重合におけるマイクロ構造の形成過程および高分子反応におけるマイクロ構造の役割について幾つかの問題点を取り上げて新しい基礎的ならびに実際の知見を得ているものであって、学術上、工業上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の論文として価値あるものと認める。