

氏名	谷口政信 たにぐちまさのぶ
学位の種類	工学博士
学位記番号	論工博第865号
学位授与の日付	昭和51年3月23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	STUDIES ON ALTERNATING COPOLYMER OF OLEFIN AND DIOLEFIN (オレフィンとジオレフィンの交互共重合体に関する研究)

論文調査委員 (主査) 教授 古川淳二 教授 三枝武夫 教授 吉田善一

論 文 内 容 の 要 旨

この論文はブタジエンとオレフィンやアクリロニトリルとの交互共重合についてその重合の機構や生成ポリマーの合成ゴムとしての特性を研究したもので9章よりなっている。

第1章は $i\text{Bu}_2\text{AlH-TiX}_4$ 系触媒によるプロピレンとブタジエンの交互共重合について述べている。 $i\text{Bu}_3\text{Al-TiX}_4$ 系触媒と同様の触媒作用があり、ケトンやカルボニル化合物の添加によって活性と重合度が上がる。

第2章は $i\text{Bu}_3\text{Al-TiCl}_4$ -安息香酸系触媒によるプロピレンとブタジエンの交互共重合の動力学的研究について述べている。まず、1:1のモノマー組成の重合ではモノマーの一次反応となり、ポリマーの重合度が重合の進行とともに大きくなり逐次付加の重合であることを示している。これより活性種濃度を求め触媒効率として1%ぐらいで通常のチーグラ-触媒の程度であることを明らかにした。つぎにモノマー組成を変える実験によって2つの交互生長速度定数を求める方法を考案し、その結果、ブタジエン末端にプロピレンが付加する反応が律速段階であるとしているが、末端ユニットの反応性か、モノマーの配位の能力によるかは明らかにはできなかった。この重合では遅い連鎖移動が起り、特に重合温度を低温にしないと高い重合度のポリマーが得られない。

第3章は $i\text{Bu}_3\text{Al-VOC}_2\text{-(iPrO)}_2\text{Al}$ 系による交互重合についての研究で第2章と同様の実験を行い、ほぼ同様の結果を得た。

第4章ではプロピレンとブタジエンの交互オリゴマーについて述べている。オリゴマーのNMR分析よりV-触媒の場合はプロピレン開始(α 付加と β 付加)とブタジエン開始の両方があるが末端はプロピレンで終わっている。これに反してTi-触媒ではブタジエン末端で終わっている。

第5章はプロピレン-ブタジエン交互共重合ゴムの性質についての研究を述べている。このゴムはSBR、シスポリブタジエンよりやゝ狭い分子量分布をもつこと、 $T_g=74^\circ\text{C}$ 、 $T_m=12^\circ\text{C}$ であることを明らかにした。加硫物はカーボンブラックを加えなくとも 150kg/cm^2 強度をもち、シスポリブタジエンの4倍に達

することを見出したが、これは最大伸びを示す温度が25℃でかなり高く、伸張時の分子の配列の良いことを示している。

第6章はカーボンブラック配合交互共重合ゴムの性質について述べている。強度、伸び、耐屈曲性、発熱、耐摩耗性、ぬれ面滑り抵抗など詳細に調べ、SBR、シスポリブタジエンよりかなりすぐれ、天然ゴム、合成天然ゴムに近いことを示した。特に耐熱老化性は最もすぐれている。

第7章はプロピレンとブタジエンのオリゴマーの塗料としての性質について述べている。加熱または光照射により硬化するが、塗膜のNMRによる研究から、4-メチルシクロヘキセンの重合体と同様の骨格をもつことが明らかになった。

第8章と第9章はブタジエンとアクリロニトリルの交互共重合の研究について述べている。VOCl₃-AlEt₃、CrO₂Cl₂-AlEt₃などの触媒やZnCl₂-過酸化ベンゾイル-VOCl₃などの系を用いて交互ポリマーを得た。

論文審査の結果の要旨

プロピレン-ブタジエンの交互共重合はわが国で開発されたものであり、著者はこの仕事の中、重合機構の動力学的研究と共重合体の物性について研究を行った。この種の重合では開始、生長、連鎖移動などの素反応について常に2つのモノマーやその末端が関与しているので複雑であり、これを明らかにした研究はほとんど見当たらない。著者はこの場合、迅速開始で段階的な生長による重合であり、生成物は完全に近い交互共重合体であることを見出した。このため、活性種の濃度を求めたり、2種類の交互生長反応の見かけの速度定数を求めることに成功した。また、オリゴマーをつくりその両末端より開始反応と連鎖移動がどちらのモノマーで起るかも明らかにすることができた。

共重合体の物性も詳細に調べ、従来の合成ゴムと異なり天然ゴムに極めて近い性質をもつことを明らかにした。主な成果をあげると次の通りである。

1. プロピレンとブタジエン1:1のモノマー比の重合ではモノマーの一分子反応となること、重合の進行とともに重合度が大きくなることより段階生長型の重合である。
2. このことより活性種の濃度が計算され、触媒の1%ぐらいである。
3. モノマー組成と重合速度の関係から2種類の生長反応速度定数を求めた。Ti-触媒ではブタジエン末端にプロピレンが付加する反応が律速段階であるが、末端の反応性かモノマーの配位能力のいずれが重要であるかは明らかにはできなかった。
4. 連鎖移動がかなり起るため高重合度のポリマーを得るためには低温で行う必要がある。
5. オリゴマーのNMR分析よりオリゴマーの末端を調べた。V-触媒ではブタジエンとプロピレンの両方から重合が開始し、プロピレン末端で連鎖移動が起る。これに反し、Ti-触媒ではブタジエン末端で終っている。
6. プロピレン-ブタジエン交互共重合体は $T_g-74^{\circ}\text{C}$ 、 $T_m+12^{\circ}\text{C}$ で、やゝ狭い分子量分布をしている。
7. 加硫物はカーボンブラックなしでも150kg/cm²の高い強度を示し、SBR やシスポリブタジエンの4倍に達する。伸びが最大になる温度も+25℃以上で高く、伸張時分子鎖がよく配列している。

8. カーボンブラック配合ゴムはすぐれた性能をもち、天然ゴムに匹敵する。耐熱老化性は天然ゴムよりすぐれている。

9. プロピレン-ブタジエンオリゴマーは加熱または光照射で硬化し、強い塗膜を生じる。NMR でポリ-4-メチルシクロヘキセンと同様の構造をもち、不飽和結合を残さないためすぐれた塗料になる。

以上の如く本論文はプロピレン-ブタジエン交互共重合反応の動力学研究で素反応を明らかにし、また得られるポリマーの物性を詳細に調べたもので、学術上工業上重要な知見を与えるものである。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。