

氏名	櫻田洋 さくらだ ゆたか
学位の種類	工学博士
学位記番号	論工博第53号
学位授与の日付	昭和40年6月22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	Polymerization of Alpha-Methylstyrene with Ziegler Catalyst (チグラ-触媒によるアルファ・メチルスチレンの重合)
論文調査委員	(主査) 教授 岡村誠三 教授 古川淳二 教授 堀尾正雄

論文内容の要旨

この論文はチグラ-触媒による α -メチルスチレンの重合と題し、5編18章より成っている。

第1編は序論で本研究の目的と従来の研究結果を要約している。

第2編はチグラ-触媒による α -メチルスチレンの重合と生成ポリマーの性質と題し8章より成っている。第1章は序論で α -メチルスチレンが安価な合成樹脂原料であり、融点上昇のためのモノマーとして有用であるために多くの工業的研究が行なわれて来た事情を述べ、さらに立体特異性重合に関するチグラ-ナッタ触媒の発見以来多くの研究がスチレン並にその誘導体に対して行なわれたにもかかわらず α -メチルスチレンに応用されなかった事情を述べて本編の目的を明らかにしている。第2章では -78°C で $\text{AlEt}_3\text{-TiCl}_4$ 触媒を用い α -メチルスチレンの重合をおこない、重合速度と重合度に対するAlとTiとのモル比、触媒の熟成度及び溶媒の影響について吟味した。その結果モル比は1.0から1.2の間が最適で、室温以下での熟成が必要であり、且他の系と比較して重合はカチオンの進行し活性核は両成分の反応中間段階としての $(\text{TiCl}_3)^+(\text{AlEt}_2\text{Cl})^-$ と反応生成物 AlEt_2Cl であろうと推論した。第3章では反応機構の詳細を知るために、3種の異なる熟成条件で得られた触媒を使用して重合したポリマーのカラム・エルージュン法による分別を行ない次の結果を得た。すなわち -78°C で熟成した触媒によった場合は、分子量分布は鋭く 5×10^4 附近に極大値があり、分布は 6×10^5 附近までにひろがっている。所が 0°C で熟成したものによったものでは極大値は 5×10^4 に止るが、分布のすそが 1×10^7 附近にまでわたっている。更に 0°C での熟成時間が延びると、 5×10^5 附近に第2の極大値が生じ、2つの活性点が共に作動している事を示すようになる。前章の結果と対比して中間コンプレックス $(\text{TiCl}_3)^+(\text{AlEt}_2\text{Cl})^-$ は前者の活性点に、また反応生成物 AlEt_2Cl は後者の活性点に一応の対応が考えられる事を述べている。第4章では対アニオンの大きさを検討する意味から AlEt_2Cl と AlEtCl_2 ;更に AlMe_3 , AlEt_3 , $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ と AlH_3 による α -メチルスチレンの重合を比較している。高重合度ポリマーを与える触媒活性の順位は次の通りであった。

$\text{AlMe}_3 \geq \text{AlEt}_3 > \text{AlEt}_2\text{Cl} > \text{AlEtCl}_2 > \text{AlHe}_3 > \text{Al}(\text{i-Bu})_3$ [0°C, 10分の熟成の場合]

$\text{AlMe}_3 > \text{AlEt}_2\text{Cl} > \text{AlEtCl}_2 > \text{AlHe}_3 > \text{AlEt}_3 > \text{Al}(\text{i-Bu})_3$ [-78°C, 10分の熟成の場合]

これらの成分と TiCl_4 とで生成する可溶性の中間コンプレックスが活性核であると考えて上の結果を説明している。第5章では-78°Cで AlEt_3 - TiCl_4 触媒によって得られたポリマーのガラス転移温度, 赤外線吸収スペクトル, 密度及び溶解性を金属カリウム(室温)や BF_3OEt_2 (-78°C) 等で得られたポリマーと立体特異性の観点から比較を行なっている。共に平均重合度約3000のポリマーで, AlEt_3 - TiCl_4 系触媒ではガラス温度 117°C, 金属カリウムによるポリマーでは 107°C と言う相異が見出されている。ガラス転移温度から見た立体特異性重合に対する触媒の活性度は一応次の順位にある事が認められた。

$\text{AlEt}_3\text{-TiCl}_4 \geq \text{BF}_3\text{OEt}_2 \geq \text{TiCl}_4 > \text{K} \approx \text{Na}$

このポリマーは延伸等で容易には結晶構造を採らないのでこれらの測定は何れも無定形試料について行なわれた。また無定形のポリビニルホルマールとこのポリマーのブレンド繊維の熱延伸によって得られるX線繊維図の解析から繊維周期 6.6Å でアイソタクチック構造に対応することを推定している。第6章ではX線解析図にあらわれる2つのハロー (9.1Å と 5.4Å) の強度比と触媒の種類の間を吟味し立体特異性に関する触媒の活性順位は次の通りである事を認めた。

$\text{AlEt}_3\text{-TiCl}_4 \geq \text{BF}_3\text{OEt}_2 \geq \text{TiCl}_4 > \text{Na} \approx \text{K}$

この様に無定形ポリマーのX線解析図にもポリマーの立体特異性の影響が強くあらわれる事は興味のある事と考えられる。第7章は10%クロロホルム溶液についての高分解能核磁気共鳴吸収スペクトルからメチル基プロトンに相当する3つのピーク, メチレン基プロトンに基づく2つのピーク, さらにリング・プロトンに相当する2つのピークについて比較吟味を行なった。メチルプロトンの3つのピークの相対面積比からそれぞれ isotactic, heterotactic, syndiotactic 構造の寄与を区別し, 特異性(ここでは isotacticity) に対する触媒活性の順位が次の通りである事を認めた。

$\text{AlEtCl}_2 \geq \text{BF}_3\text{OEt}_2 > \text{TiCl}_4 > \text{AlEt}_3\text{-TiCl}_4 \geq \text{AlEt}_2\text{Cl} > \text{K} \approx \text{Na} \approx \text{BuLi}$

また重合温度よりも触媒の種類の影響の方が大きい事も認めている。第8章は第2編で得られた実験結果を要約し共重合実験で反応機構を吟味する事が不可欠になったとして次の編の目的をも簡単に述べている。

第3編はチグラ-触媒によるスチレンと α -メチルスチレンとの共重合と題し6章より成っている。まず第1章では共重合実験が反応機構を明らかにするために必要であり, また立体特異性の観点からも共重合実験結果が機構の解明に材料を提供することを述べてこの篇の序論としている。第2章では α -メチルスチレンとビニルイソブチルエーテルの共重合を-78°C, AlEt_3 - TiCl_4 および BF_3OEt_2 で比較し, モノマー反応性比として $r_1 = 0.01 + 0.01$, $r_2 = 6.0 \pm 1.0$ [BF_3OEt_2]; $r_1 = 0.20 \pm 0.05$, $r_2 = 3.0 \pm 2.0$ [AlEt_3 - TiCl_4 (0°C, 15分熟成)] を得た。その結果反応機構としてカチオン重合が推論された。第3章ではスチレンと α -メチルスチレン, 第4章ではスチレンと2-メチル-5-ビニルピリジンの共重合をそれぞれ取扱っている。第5章では2-メチル-5-ビニルピリジンをスチレンに対して0.050モル比以下に使用した場合の立体特異性の減少を溶解性, 赤外線吸収スペクトル, X線解析法等によって吟味した結果が述べられている。2-メチル-5-ビニルピリジン1単位に対してスチレン32単位以上では isotactic ポリスチレンの結晶性

を示すが24単位以下では atactic ポリスチレンの性質に近い事を知った。第6章は第3篇の結論であって更に反応の機構を明らかにするためには触媒構造の解明を行なう必要のあることを述べている。

第4篇はチグラ・ナッタ触媒に関する研究と題し4章より成っている。第1章は序論であってチグラ・ナッタ触媒ではアルミニウムとチタニウムの如き2種の金属原子を含むコンプレックス化合物が重合に対する活性核と考えられているが、その構造について不明の点が多いので、本研究を行なった旨述べている。

第2章は AlMe_3 およびメチルアルミニウムクロライドのメチルプロトンシグナルを核磁気共鳴吸収で調べそのダイマー構造の推定を行なった。第3章ではメチルアルミニウム化合物と塩化チタンとの THF 溶媒中の反応を研究し、核磁気共鳴吸収、磁化率および赤外線吸収スペクトル等の結果からメタンガス発生を伴う反応機構を推定している。第4章は本篇の結論である。

第5篇は本研究の総括であって、本研究で得られた実験結果を比較集録し、ポリ α -メチルスチレンの立体構造の詳細、チグラ型触媒の中間コンプレックスの構造解明、立体特異性ポリマーの生成に対するカチオン触媒の構造の影響等にはなお残された問題も多い事を指摘している。

論文審査の結果の要旨

エチレンとベンゼンとから安価にスチレンが得られるようにプロピレンとベンゼンとから得られる α -メチルスチレンも安価な合成樹脂原料の1つである。しかもポリ α -メチルスチレンの融点がポリスチレンのそれよりも高いと言う特徴もあるので工業的な研究は数多く行なわれて来た。しかしその基礎的な研究は少く、かつポリマーが結晶化し難いと言う事情も加って特にその立体特異性重合に関する詳細な研究は今まで行なわれていない。この様な実情に鑑みこの論文ではまずチグラ型触媒による α -メチルスチレンの重合条件について詳しく調べ、また生成するポリマーのガラス転移温度、溶解性、密度、赤外線吸収スペクトル、X線解析並に核磁気共鳴吸収等について研究し、立体特異性におよぼす触媒の影響と言う観点から他のアニオン並にカチオン触媒によって得られるポリマーと比較しながら研究を進めている。

またチグラ触媒によるこの場合の重合機構を知る目的で α -メチルスチレンと他のビニルモノマーとの共重合を行ないカチオン重合機構を推定している。なお生成共重合物の性質の変化を立体特異性重合における立体不純物モノマーの導入と言う立場から吟味し、アイソタクチックポリマーとして最少の連続単位の長さを推定した。

従来重合機構と関連してチグラ・ナッタ触媒の構造に関する議論は多く行なわれたが実験的検証に乏しかった事情を考慮してここでは溶媒を適当に選ぶ事によって系を均一に保持し且モノマーを共存せしめない状態でチグラ・ナッタ触媒の構造を研究し主として核磁気共鳴吸収法によって更にX線解析、赤外線吸収スペクトル法や磁化率測定とあわせ比較した結果もまとめている。

要するに本論文は従来チグラ触媒による立体特異性重合と言う点では研究が行なわれなかった α -メチルスチレンの重合及び共重合を採り上げて触媒構造と立体特異性重合との関連を明らかにしたもので、学術上はもとより工業上も貢献する所すくなくない。よって本論文は工学博士の学位論文として充分の価値あるものと認める。