

氏名	町田和夫
	まち だ かず お
学位の種類	工学博士
学位記番号	論工博第104号
学位授与の日付	昭和41年6月21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	ポリプロピレンの製造研究

論文調査委員 (主査) 教授 武上善信 教授 多羅間公雄 教授 新宮春男

論文内容の要旨

この論文は著者の見出した新しい触媒を用いてプロピレンの立体特異性重合に関する基礎研究ならびに中規模試験研究を行なった結果をまとめたものであって、2編11章からなっている。

第1編は重合触媒に関する基礎研究の結果について述べたものである。

第1章では三塩化チタン・ナトリウム・水素系触媒を用いてのプロピレンの立体特異性重合を扱っている。著者は水素加圧下 160°C 付近で三塩化チタンとナトリウムとが水素を吸収して反応し、重合活性をもつ反応物を生成するというを見出し、ついでこのような触媒の合成を鋼球を入れたオートクレーブ中で行なうと、磨砕作用のために触媒合成反応の進行が容易となり、触媒合成温度 80~90°C のときに最も良好な触媒が得られるようになることを明らかにしている。また触媒成分であるナトリウムおよび水素の必要性について若干の検討を行なうとともに、三塩化チタンの種類と重合活性との関係、三塩化チタンの活性化法などについて詳しく検討し、三塩化チタンの示差熱分析の結果と合せて総合的な考察を行なっている。

第2章は第1章に述べた触媒系にビスシクロペンタジエニルチタニウムジクロリド（以下 CPT と略記する）を加えた四元系触媒について研究したものである。CPT の添加により最適触媒合成温度が 50°C 付近にまで低下すること、得られた触媒は優れた重合活性をもつことなどを明らかにし、触媒組成についての詳細な検討の結果、重合速度ならびに生成ポリマーの結晶性のいずれの面から見ても十分な性能をもつと考えられる触媒を得ることに成功している。

第3章では第1, 2章に用いた多成分系触媒における触媒合成反応について検討している。まず三塩化チタン・ナトリウム・水素系触媒の場合に関連して、ナトリウムと水素との反応による水素化ナトリウムの生成は 160°C では起りにくいこと、三塩化チタンと水素化ナトリウムとを反応させても重合活性のある触媒は得られないことを示し、触媒合成は水素化ナトリウムの生成を経由して行なわれるものでないことを明らかにしている。ついで CPT を加えた触媒系について触媒合成反応生成物の詳細な分析を行な

い、反応中に吸収された水素の行方を追求して触媒中にはプロピレンと交換可能またはプロピレンを水素化することの可能な水素が存在していることを示し、このことと触媒活性との関係について論じている。またこれらの触媒系においてはナトリウムが水素およびプロピレンと反応してプロピルナトリウムを生成し、これと三塩化チタンとの組合せで重合活性が発揮されるということもあり得ないと考えられることを示している。

第4章は第2章で扱った触媒系にさらにプロピレンを添加して得られる触媒の性能を調べたものである。この場合の触媒はプロピレンを添加していないときよりも活性が大きく、また重合時に水素を添加してやることによって生成ポリマーの分子量を低下させることが可能となるという特長をもっている。

第2編は第1編に述べた触媒を用いてポリプロピレンの製造について、工業化のための基礎データを得ることを目的として中規模試験研究を行なった結果を述べたものである。

第1章では試験の方針を明らかにし、試験装置について内容積 150 l のバッチ式重合反応器をはじめ、プロピレンおよび溶媒として用いた n-ヘプタンの精製装置、溶媒回収装置、重合物処理装置などの主要装置の概要を示している。つぎに第2章でこれらの装置の運転方法について述べている。

第3章は重合触媒がプロピレンおよび溶媒中の不純物によって被毒され易いので、原料中の極めて微量の不純物の分析法について検討し、このようにして得た分析結果を以て原料精製の指針を得ようとしたものである。溶媒として用いた n-ヘプタン中のイオウ化合物、カルボニル化合物、不飽和化合物、パーオキシド類、水などの微量分析について詳しく研究し、プロピレン中の微量の水の定量にはガスクロマトグラフィーを用いる方法について検討している。

第4章は生成ポリプロピレンのメルトインデックス、結晶化度、熱収縮率、n-ヘプタン抽出試験、降伏点応力、灰分、着色度などのポリマーの物性に関係した試験法について述べたものである。

第5章は三塩化チタン・ナトリウム・CTP・水素系触媒を用いたときの重合試験結果を述べたものである。プロピレンおよび溶媒の純度が良好であるため、重合速度、ポリマーの結晶性いづれについても第1編の場合よりもさらに良好な結果が得られている。触媒組成については Na/TiCl₃ モル比 2, CPT/TiCl₃ 重量比 0.3~0.4 のときに最良の結果が得られることを示し、生成ポリマーの分子量は反応温度およびプロピレン濃度の影響をほとんど受けないと考えられること、重合の活性化エネルギーは 7.3~9.4 Kcal/mole であること、重合初期にやや急激な活性低下現象が見られることなどを明らかにし、この触媒とナツタ触媒とを比較して論じている。

ポリマーの着色については主な原因がポリマー中に含まれる鉄と塩酸とにあることを明らかにし、着色の防止法について論じ、さらに溶媒を繰り返し使用したときの溶媒の変質についても研究し、回収溶媒精製についての指針を明確に示している。

第6章は三塩化チタン・ナトリウム・CPT・プロピレン・水素系触媒を用いて重合試験を行なったものであって、とくに重合時に水素を添加することによるポリマーの分子量低下の問題について検討を加えている。まず触媒合成時のプロピレンの挙動を明らかにし、ついで触媒組成と触媒活性の関係を明らかにしている。分子量調節の目的で加えた水素はプロピレンの水素添加反応をも行なうので水素による分子量調節には限度があること、プロピレンの水素添加反応と重合反応の間には直接的な関係はなく、これら両反応

はそれぞれ別個の活性点で起っていると考えられることなどの結論が得られている。

第7章は本論文の総括である。

論文審査の結果の要旨

プロピレンの立体特異性重合については新触媒あるいは改良触媒について近年きわめて多くの研究が行なわれており、これに関連して著者は三塩化チタン・ナトリウム・水素系触媒がプロピレン重合に有効であることを明らかにし、さらにこの新しい基本の触媒系に改良を加えて実用的に使用することの可能な優れた性能の触媒を見出すことに成功している。

著者は三塩化チタン・ナトリウム・水素系触媒が性能上なお不満足なものであるところから、これにビスクロペンタジエニルチタニウムジクロリドを加えた触媒について研究し、重合活性ならびに生成ポリマーの性質を飛躍的に向上させることができた。しかしこの触媒にもなお生成ポリマーの分子量が大きすぎるという難点があったので、著者はその改良について研究し、上述の触媒にさらにプロピレンを加えた触媒では重合時に水素を添加することによって生成ポリマーの分子量を低くすることが可能となることを明らかにしている。またこれらの触媒の性能改良に関する研究と平行して使用した触媒成分からの触媒生成過程についても研究し、この新しい触媒の特長をより明確にしている。

つぎにこのようにして得た触媒を用いてのポリプロピレン製造の中規模試験研究を行なっている。著者はポリマー処理装置、プロピレンおよび溶媒 (n-ヘプタン) の精製装置ならびに溶媒の回収装置をもつ一貫した重合試験装置を用いて研究し、触媒組成、重合速度、生成ポリマーの性質などについて詳しく検討して工業化のための最適の触媒製造条件ならびに重合条件を明らかにし、水素によるポリマーの分子量調節については同時に起るプロピレンの水素添加反応との関係を考慮して重合条件を選ぶべきことを示し、さらに原料の精製および回収溶媒の循環使用についての明確な指針を与えている。

これを要するに本論文は著者の見出した新しい触媒がプロピレンの立体特異性重合の触媒として優れた能力をもつものであることを明らかにするとともに、中規模試験研究によってこの触媒を用いてのポリプロピレン製造法の工業化に際しての基本的な問題点を解明したものであって、学術上、工業上寄与するところが少なくない。よってこの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。