

氏 名	今 井 宏 輔 いま い ひろ すけ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 131 号
学位授与の日付	昭 和 42 年 1 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	<b>Aluminum Alkyl Catalysts for Cationic Polymerization</b> (カチオン重合に対するアルミニウムアルキル触媒)
論文調査委員	(主 査) 教 授 古 川 淳 二 教 授 三 枝 武 夫 教 授 小 田 良 平

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は有機アルミニウム化合物を触媒とした環状エーテルおよびビニール化合物のカチオン重合に関する研究結果をまとめたものであって、8章から成っている。

今迄、金属ハロゲン化物を触媒としたビニル化合物および環状エーテルのカチオン重合はよく研究されている。また、有機金属化合物は極性ビニル化合物やアルキレンオキシドおよびアルデヒドなどのアニオン重合あるいは配位アニオン重合をひきおこすものとしてよく研究されている。本研究においては、有機金属化合物の一つである有機アルミニウム化合物に特異な添加物を適量加えるとビニル化合物や4員環および5員環環状エーテルのカチオン重合に対してすぐれた触媒が形成されることが見出され触媒作用の機構がしらべられた。

第1章は有機アルミニウム化合物、主としてトリエチルアルミニウム ( $\text{AlEt}_3$ ) を触媒とした 3,3-ビス(クロルメチル)オキサシクロブタン(以下 BCMO と略記)ならびにテトラヒドロフラン(以下 THF と略記)の重合をしらべたものである。BCMO の重合において、 $\text{AlEt}_3$  単独を触媒とするときには、高温(ふつう  $100^\circ\text{C}$  以上)にしなければ重合はおこらないが、これに塩化アセチルや  $\alpha$ -クロルエーテルなどの有機の反応性塩素化合物、または適量の水 ( $\text{AlEt}_3$  等のモル前後)、あるいはこの両者を加えると、低温(たとえば  $-78^\circ\text{C}$ ) ででも円滑に重合がおこるようになる。また、THF の重合は  $\text{AlEt}_3$  または  $\text{AlEt}_3$ -水系によってはひきおこされないが、これに反応性塩素化合物あるいはアルキレンオキシドを適量加えると容易におこるようになる。

これらの重合において、 $\text{AlEt}_3$  はルイス酸として作用すること、また  $\text{AlEt}_3$  と適量の水とが反応したものは更に強いルイス酸としての作用をもつことが明らかにされた。またアルキレンオキシドを添加した場合、これが  $\text{AlEt}_3$  または  $\text{AlEt}_3$ -水系によってカチオンのに開環し、重合成長種である環状トリアルキルオキシニウムをあたえるために重合誘起または重合速度の増大がもたらされたという考えが提出された。

第2章は  $\text{AlEt}_3$  を触媒としたビニルエーテル、スチレンおよび  $\alpha$ -メチルスチレンの重合について述べている。これらのビニル化合物は  $\text{AlEt}_3$  のみによっては重合しないが、これに適量の水、活性塩素化合物、あるいはアルキレンオキドを添加すると重合する。この事実は、第1章で述べた  $\text{AlEt}_3$  又は  $\text{AlEt}_3$ -水系に添加物を加えた触媒系による4員環および5員環の環状エーテルの重合がカチオン機構で進行する考えを支持するものである。また  $\text{AlEt}_3$ -水系は、イソブチルビニルエーテルの重合において、イソタクチック構造をもった結晶性のポリマーを生成する特徴を示す。 $\text{AlEt}_3$  のほか、 $\text{ZnEt}_2$  に水 ( $\text{ZnEt}_2$  に0.9モル) および活性塩素化合物を組み合わせた系はビニルエーテルの重合に対して触媒活性を有することをあきらかにしている。

$\text{AlEt}_3$ -水系の水は  $\text{AlEt}_3$  と反応してより活性な酸触媒をあたえる。この点、ふつうの金属ハロゲン化合物のルイス酸触媒にいわゆる共触媒として作用する水とは著しく異なっている。著者は  $\text{AlEt}_3$  と組みあわせて用いられる水的作用を、所謂共触媒と区別して、モディファイヤーと呼ぶことを提案している。そして、 $\text{AlEt}_3$ -水系およびこれに  $\alpha$ -クロルジメチルエーテルを組み合わせた系によるスチレンの重合において、 $\text{AlEt}_3$  と水とのモル比をかえて行い、モディファイヤーの作用機構を支持する実験結果を示している。

第3章は  $\text{AlEt}_3$  および  $\text{AlEt}_3$ -水系ならびに関連するアルミニウム化合物、たとえば、 $\text{Et}_2\text{AlCl}$  や  $\text{EtAlCl}_2$  あるいはアルミニウムアルコキシド類の酸強度をハメット指示薬法によってしらべた結果を述べている。 $\text{AlEt}_3$  はあきらかにかなり強い酸であること、これに0.5乃至1.5モル量の水を加えて反応させた系はさらに強い酸となることをあきらかにした。また、水のかわりにアルコールを用いて  $\text{AlEt}_3$  を処理すると、ジエチルアルミニウムモノアルコール、エチルアルミニウムジアルコールおよびアルミニウムトリアルコールの混合物になるが、これらは強い酸性を示さない。この結果は前記アルコール類が4員環および5員環の環状エーテルやカチオン重合性のビニル化合物の重合をひきおこさない事実をよく説明している。さらに、この章では  $\text{AlEt}_3$  および  $\text{AlEt}_3$ -水系の酸性量を  $n$ -ブチルアミンによる中和滴定によって定量し、また  $\text{AlEt}_3$ -水系によるカチオン重合が中和当量にほぼ対応する量のピリジンを添加すると禁止されることを述べている。

第4章は  $\text{AlEt}_3$ -水 (モル比2対1) 系にプロモーターとしてエピクロルヒドリンを少量加えた系によるテトラヒドロフランの重合を速度論的にしらべたものである。平衡重合を考慮した厳密な解析を行い、この重合が停止反応および連鎖移動のほとんど起らない、所謂リビング重合であることをあきらかにしている。重合体の量およびその重合度から、成長活性種の濃度をもとめ、重合成長速度が、成長活性種とモノマーのそれぞれ1次に比例することを示した。また成長活性種の濃度は、 $\text{AlEt}_3$  およびエピクロルヒドリンの1次に比例する結果を得ている。これは先に推察したエピクロルヒドリンのプロモーターとしての作用を支持するものである。

第5章はオキシアルミニウム化合物の合成とそのカチオン重合触媒能に関するものである。 $\text{AlEt}_3$  に等モル量前後の水を加えて反応させたものは、アルミニウムに酸素とエチル基とが結合したものの混合物であることが推論された。第5章では、これに類似関連するものとして、ハロゲン化アルミニウムのエチルエーテレート熱分解したときの揮発性残渣をとり上げた。このものは Al と酸素とハロゲンをほぼ

1 : 1 : 1 の割合いで含んでいる。AlEt<sub>3</sub>-水系のエチル基のかわりにハロゲンがついているものと見ることも出来る。

また、Al(O)Cl の組成をもつ固体を AlEt<sub>3</sub> で処理すると塩素の大部分がエチル基とかわり、ベンゼンに可溶となる。Al(O)Cl, Al(O)Br, Al(O)I および Al(O)Et に近い組成をもつ系はハメット指示薬法によって、かなりの強酸であって、4員環、5員環の環状エーテルおよびスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルエーテルのカチオン重合をひきおこす。イソブチルビニルエーテルの重合においては、AlEt<sub>3</sub>-水系による重合と同様に、結晶性のイソタクチックポリマーをあたえる。

第6章は、AlEt<sub>3</sub>-水-ピリジン系によるアルキレンオキシドの重合について述べている。AlEt<sub>3</sub>-水系は強いルイス酸であってカチオン重合をひきおこすが、その中和当量に相当するピリジンを加えるとカチオン重合触媒活性は失われる。しかし、アルキレンオキシドは AlEt<sub>3</sub>-水-ピリジン系によっても重合する。生成ポリマーの分子量と立体規則性から、この重合はカチオン重合機構ではなく、配位アニオン重合機構によることを結論している。AlEt<sub>3</sub>-水系はカチオン触媒であるが、ピリジンなどの塩基を適量加えて、酸点を中和すると、アルミニウムとエチル基との結合による配位アニオン重合がおこるようになる。

第7章は4員環および5員環の環状エーテルのルイス酸触媒によるカチオン重合のプロモーターについて述べている。第1章および第4章において、AlEt<sub>3</sub>-水系による BCMO および THF の重合に、少量の反応性環状化合物を添加すると重合速度が増大することを見出しているが、このプロモーターの作用は、ふつうのルイス酸、たとえば BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O を触媒にしたときにでも同様にみられることを示し、プロモーターの機構を環状エーテルのカチオン重合一般に普遍化している。

第8章は、ルイス酸触媒による BCMO と THF との共重合に関するものであって、環員数の異なる環状エーテル相互間の新しい共重合として重要である。この共重合体の溶解性、赤外吸収スペクトルおよび X線回折から、共重合体中では反応性にしたがって二つのモノマーユニットがほぼランダムに分布していることを結論した。また共重合反応性比をもとめ、それにもとずいて、環状エーテルの開環共重合反応性を論じている。

## 論文審査の結果の要旨

この論文は有機アルミニウム化合物、おもにトリエチルアルミニウム (AlEt<sub>3</sub>) を触媒とした環状エーテルおよびビニル化合物のカチオン重合に関する研究結果をまとめたものである。

今迄、金属ハロゲン化合物を触媒としたビニル化合物や環状エーテルのカチオン重合はよく研究されている。また、有機金属化合物は極性ビニル化合物やアルキレンオキシド、アルデヒドのアニオン重合、あるいは配位アニオン重合の触媒として知られている。この論文は、有機金属化合物の一つである AlEt<sub>3</sub> に特異な添加剤を加えると4員環および5員環の環状エーテル、ならびにスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンおよびビニルエーテルのビニル化合物のカチオン重合をひきおこすことを見出し、その触媒機構、とくに添加剤の特徴的な作用機構をあきらかにしたものである。

AlEt<sub>3</sub> に等モル量前後の水を加えると、前記モノマーのカチオン重合に対する触媒活性は著しく増大

する。これは、 $\text{AlEt}_3$  と水とが反応して生成したものが、さらに強いルイス酸になるためであることを、ハメット指示薬法による酸強度の測定よりあきらかにした。このような水の作用は、ふつうのカチオン重合でルイス酸に水を添加する時にみられるものとは明らかに異なっていることが指摘されている。

つぎに、4員環エーテルである 3,3-ビス(クロルメチル)オキサシクロブタン (BCMO) および 5員環エーテルであるテトラヒドロフラン (THF) の開環重合において、 $\text{AlEt}_3$  または  $\text{AlEt}_3$ -水系にカチオン開環反応性のより大きい環状化合物を少量添加すると重合が誘起されたり、あるいは重合速度が増大することを見出している。たとえば BCMO の重合に対しては、アルキレンオキシドを添加すると重合速度が著しく大となる。また、THF は  $\text{AlEt}_3$ 、あるいは  $\text{AlEt}_3$ -水系によって開環重合しないが、アルキレンオキシドや BCMO を少量加えると、重合するようになる。添加した反応性環状化合物の作用として、それがカチオン重合的に開環して、重合成長種のトリアルキルオキシニウム塩を形成するためであろうという考えが提出された。そしてその妥当性が  $\text{AlEt}_3$ -水-エピクロルヒドリン系による THF の重合の速度論的研究によって示された。高反応性環状化合物添加の効果は、 $\text{AlEt}_3$  および  $\text{AlEt}_3$ -水系触媒のみならず、一般の金属ハロゲン化合物触媒による開環重合においても普遍的に見られることが明示されている。

また  $\alpha$ -クロルビニルエーテルやカルボン酸クロリドのような有機活性塩素化合物も、 $\text{AlEt}_3$  や  $\text{AlEt}_3$ -水系によるカチオン重合に対する有効な添加物である。この場合、 $\text{AlEt}_3$  や  $\text{AlEt}_3$ -水系はいわゆるルイス酸として挙動し、有機活性塩素化合物とカルボニウムイオン錯合体を形成することが示された。 $\text{AlEt}_3$ -水系に、その中和当量に相当する量の 3級アミンを加えると、カチオン重合触媒活性は失われる。しかし、アルミニウム-エチル結合があるため、プロピレンオキシドなどのアルキレンオキシドの配位アニオン重合にすぐれた触媒となる。ふつうの金属ハロゲン化合物酸触媒にはみられない特徴である。

このほか、 $\text{AlEt}_3$ -水系触媒の特徴として、少量のアルキレンオキシドの共存下、THF のリビング重合をひきおこすこと、イソブチルビニルエーテルの重合において、結晶性のイソタクチックポリマーをあたえることが明らかにされた。

また、 $\text{AlEt}_3$  と水との等モル反応生成物の推定構造から、オキシアルミニウムハライドおよびそれを  $\text{AlEt}_3$  で処理して、ハロゲン(塩素)をエチル基でおきかえたものを新しい重合触媒としてとりあげ、それらのカチオン重合触媒特性をしらべている。

これを要するに、本論文は、有機アルミニウム化合物、おもに  $\text{AlEt}_3$  に特異的な添加剤を加えた新しいカチオン重合触媒を見出し、その触媒作用の特質をしらべ、その機構を解明したものであって、ここに得られた新しい知見は学術上はもとより、工業上にも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られる。