

氏 名 松 村 輝 一 郎
まつ むら き いちろう
 学位の種類 工 学 博 士
 学位記番号 論 工 博 第 856 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 **Polymerizations of Propylene and Ethylene by the Use of
 Several New Ziegler-Natta Type Catalysts**
 (新規なチーグラ・ナッタ型触媒によるプロピレンおよびエチレン
 の重合)

論文調査委員 (主 査)
 教 授 三 枝 武 夫 教 授 古 川 淳 二 教 授 熊 田 誠

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は数種の新しいチーグラ・ナッタ型触媒を用いて、プロピレンの単独重合、プロピレンとアクリル酸塩との共重合およびエチレンの単独重合に関する研究をまとめたもので、五章からなっている。

第1章は、 $\text{TiCl}_3(\text{AA})\text{--EtAlCl}_2\text{--}(\text{Me}_2\text{N})_4\text{Si}$ の三元系触媒によるプロピレンの重合についてしらべている。この触媒系は、プロピレンの重合に対して、活性が大きく、また、生成するポリプロピレンの立体規則性も高く、工業的にも充分に使用されうる程すぐれたものである。 $\text{TiCl}_3\text{--EtAlCl}_2$ の二元系触媒はプロピレンの重合に殆んど触媒活性をもたないが、本研究では、 $(\text{Me}_2\text{N})_4\text{Si}$ を第三成分として加えることによって、すぐれた触媒活性があらわれることが見出されたものである。このときの $(\text{Me}_2\text{N})_4\text{Si}$ の作用は、 EtAlCl_2 と Al/Si 比2の錯体を形成し、その錯体が TiCl_3 をエチル化して活性種を生ずることをあきらかにしている。さらに、この3元系触媒によるプロピレンの重合の速度論的解析を行なっている。

第2章は $\text{TiCl}_3(\text{AA})\text{--Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3\text{--Na}_2\text{SO}_4$ 系ならびに $\text{TiCl}_3(\text{AA})\text{--}(\text{Et}_2\text{Al})_2\text{SO}_4$ 系によるプロピレンの重合をしらべている。まず、 $\text{TiCl}_3\text{--Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ の二元系は触媒活性が極めて小さいが、これに、 Na_2SO_4 を加えると著しく活性化されることを見出した。そして、 Na_2SO_4 の作用について、それが $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ と反応して生ずる Et_2AlCl と $(\text{Et}_2\text{Al})_2\text{SO}_4$ が TiCl_3 をアルキル化して触媒活性種を形成することをあきらかにした。つぎに、 $\text{TiCl}_3\text{--}(\text{Et}_2\text{Al})_2\text{SO}_4$ 系によるプロピレンの重合をしらべた。この系では、 Al/Ti 比が1.0の所で最高の活性が得られるが、この最適比の値は、 Et_2AlCl や Et_3Al を TiCl_3 と組みあわせたときの最適値2.0とはことになっており、興味深い知見である。

また、この $\text{TiCl}_3\text{--}(\text{Et}_2\text{Al})_2\text{SO}_4$ 系による重合の速度論解析を行なった。この系は、前章の $\text{TiCl}_3\text{--EtAlCl}_2\text{--}(\text{Me}_2\text{N})_4\text{Si}$ の3元系にくらべて、 Ti 単位量あたりの重合速度が約3～4倍大きいのであるが、それは、触媒の活性点の数がこの比率で大きいためであることをあきらかにした。生長反応の速度定数そのものはこれら両触媒系であまりちがわない。

さらに、本章の三元系の触媒の作用機構を解明するために、モデル反応として、 Et_2AlCl や EtAlCl_2 と Na_2SO_4 との反応をくわしくしらべている。 Et_2AlCl と Na_2SO_4 との反応では、 Cl と硫酸基との交換で、かんたんに $(\text{Et}_2\text{Al})_2\text{SO}_4$ が生成することを示した。 $(\text{Et}_2\text{Al})_2\text{SO}_4$ はヘプタンなどの炭化水素にとける。 EtAlCl_2 と Na_2SO_4 とは、はじめに、ヘプタン不溶の錯体を形成し、ついで、不均化がおこって Et_2AlCl が生じ、それが Na_2SO_4 成分と反応する。これらの研究によって $(\text{Et}_2\text{Al})_2\text{SO}_4$ の新合成法が見出された。

第3章は $\text{TiCl}_3(\text{AA})-(\text{Et}_2\text{Al})_2\text{SO}_4$ の二元系触媒に第三成分として PCl_3 やヘキサエチルメラミンを添加した系について述べている。上記の二元系触媒はプロピレンの重合に対して活性は充分に大きいのであるが、生成するポリプロピレンの立体規則性はあまり高くない。これに上記の第三成分を加えると、生成ポリマーの立体規則性が向上することを見出した。とくに、 PCl_3 は極めて効果的で、たとえば TiCl_3 に対して、1/10 モル量以下の添加によって、生成するポリプロピレンのヘプタン不溶部は96%以上にも達する。また、 PCl_3 の添加量を変えることによって、生ずるポリプロピレンの立体規則性が調節出来ることを示したが、これは、工業的に有用な知見である。以上の三元系触媒もまた工業的に用いられる可能性のあるすぐれたものである。

第4章は、本研究で見出された触媒系を用いて、プロピレンとアクリル酸塩やスチレンとの共重合を行った結果をまとめている。ポリプロピレンは極性基をもたないので、使用に際して、それがしばしば欠点としてあらわれることがある。これを解決する一つの方法としてプロピレンと極性ビニルモノマーとの共重合が考えられるが、多くの場合、極性基が重合触媒と反応して失活させるので今まであまり行なわれていない。本研究では、アクリル酸を Et_2AlCl と予め反応させ、こゝに生成するエチルクロルアルミニウムアクリレートをプロピレンと共重合させることによってこの問題を解決したものである。共重合体を酸で処理すると、アクリル酸塩のユニットはカルボン酸型となり、その後、アルカリで処理すると Na 塩となる。エチルクロルアルミニウムのようなかさ高いグループがはいることによって、カルボニル基と触媒との反応が阻止され、共重合がうまくおこったものと説明されている。アクリル酸ユニットを2モル%程度含む共重合体は、ポリプロピレンの単独重合体にくらべて、引裂き強度がすぐれ(約5倍にもなる)また、親水性や染色性(分散染料)が著しく改善されることがわかった。

また、プロピレンとスチレンとの共重合の研究では、スチレンユニット2~3モル%を含む共重合体のフィルムが、ポリプロピレンのそれよりも、密度、抗張力、およびヤング率が大きく、脆化温度も低くなり、少量のスチレンユニットによる改質が達成されていることをあきらかにした。

第5章では、 TiCl_3 をクロム酸カリと水中で反応させ、沈殿物を焼成(300℃)したものを Et_2Al と組みあわせた系でエチレンの重合を行なっている。この触媒系によって生ずるポリエチレンの還元粘度は40 dl/g にも達する。

論文審査の結果の要旨

チーグラ・ナッタ触媒が発見されて二十年以上になるが、オレフィンの重合に関する研究は、活性ならびに立体特異性のより高い触媒系や新しい共重合の可能性を追求して、今なおさかんに行なわれている。

本論文はプロピレンの重合に対する新しい触媒系を見出し、それらの作用機構を解明し、つぎに、これらの新触媒系を用いて、プロピレンとアクリル酸の Al 塩やスチレンとの共重合を行なってポリプロピレンの改質の一方法を提案し、さらに、エチレンの単独重合に対する新触媒系を探索したもので、得られた成果はつぎの通りである。

1. プロピレンの単独重合に対して、つぎの五種類の新しい触媒系を見出した。

- A. $TiCl_3(AA)-EtAlCl_2-(Me_2N)_4Si$
- B. $TiCl_3(AA)-Et_3Al_2Cl_3-Na_2SO_4$
- C. $TiCl_3(AA)-(Et_2Al)_2SO_4$
- D. $TiCl_3(AA)-(Et_2Al)_2SO_4-PCl_3$
- E. $TiCl_3(AA)-(Et_2Al)_2SO_4$ -ヘキサエチルメラミン

これらのうち、触媒系 A, D, E は工業的な触媒としても充分に高い活性と立体特異性を有するものである。

触媒系Aにおける $(Me_2N)_4Si$ の添加効果はきわめて顕著であって、これを加えない二元系触媒は、プロピレンの重合に対してほとんど触媒活性を示さない。 $(Me_2N)_4Si$ は $EtAlCl_2$ と Al/Si 比 2 の錯体を形成し、その錯体が $TiCl_3$ を直接エチル化して活性点を与えることが明らかにされた。

触媒系Bにおいても Na_2SO_4 の添加が $TiCl_3-Et_3Al_2Cl_3$ 二元系の触媒活性を著しく増大させる。このとき、 Na_2SO_4 の作用は、 $Et_3Al_2Cl_3$ と反応して、 Et_2AlCl ならびに $(Et_2Al)_2SO_4$ を生成し、これら反応生成物が $TiCl_3$ をエチル化して触媒活性種を形成するものであることをあきらかにしている。触媒系Bは、Ti 単位量あたりの重合速度が触媒系Aの3～4倍になる。速度解析の結果、この速度の相違は触媒活性点の数の相違によるものであって、生長反応の速度定数の値そのものは両触媒系では同じであることをあきらかにした。また、触媒系の作用機構の解明にかんれんして、 Et_2AlCl や $EtAlCl_2$ と Na_2SO_4 との反応を詳細にしらべ、その結果、 $(Et_2Al)_2SO_4$ のすぐれた合成法を見出している。

触媒系Cは触媒系Bの機構解明の結果にもとづいて見出されたものであって、すぐれた触媒活性を示す。

触媒系D, Eは、触媒系Cの立体特異性を改良するものとして見出されたものである。触媒系Cによるプロピレンの重合は、前述のように、かなり速い速度で進むが、生成するポリプロピレンの立体規則性はあまり高くない。これに、第三成分として PCl_3 やヘキサエチルメラミンを少量添加すると、生成ポリマーの立体規則性が著しく向上する。 PCl_3 はとくに効果的で、 $TiCl_3$ に対して、1/10 モル量の添加で、生成するポリプロピレンのヘプタン不溶部が96%以上にも達する。また、 PCl_3 の添加量をかえることによって、ポリプロピレンの立体規則性を容易に調節出来ることを示したが、これも工業的に有用な知見である。

2. 本研究で見出された触媒系を用いて、プロピレンとアクリル酸との共重合体の合成に成功した。すなわち、ポリプロピレンの改質を目的として、エチルクロルアルミニウムアクリレートとプロピレンとの共重合させたもので、プロピレンと極性ビニルモノマーとの共重合としては、数少ない例の一つである。共重合体を酸で処理すれば、カルボキシル基を有するポリプロピレンが得られ、それは、プロピレンの単

独ポリマーにくらべて、親水性や染色性およびフィルムの引裂き強度がすぐれている。また、プロピレンとスチレンとの共重合を行ない、少量のスチレンユニットの存在によって、抗張力やヤング率が大きくなり、脆化温度が低くなることを見出した。これらは、ポリプロピレンの改質に関して重要な知見である。

3. エチレンの重合に対する新しい触媒系を見出した。すなわち、 TiCl_3 をクロム酸カリと反応させたものを焼成し、これを Et_3Al と組みあわせたもので、これによってつくられるポリエチレンは還元粘度が 40 dl/g にも達する高分子量のものである。

以上要するに、本論文の研究は、プロピレンやエチレンの重合に対する新しい触媒系の発見、それらの作用機構の解明ならびにプロピレンの共重合体の合成を行なったもので、学術上ならびに実際上に貢献するところが少なくない。

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。