

氏 名	濱 本 義 人 はま もと よし と
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 494 号
学位授与の日付	昭 和 47 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 THE SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF ISOPRENE (イソプレンの合成及び重合に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 古 川 淳 二 教 授 三 枝 武 夫 教 授 熊 田 誠

論 文 内 容 の 要 旨

この論文はイソプレンの合成と重合に関する工程や触媒の改良に関する研究である。

第1章、第2章では工業的な問題を指摘している。第3章はイソブテンとホルムアルデヒドとから、4,4-ジメチルメタジオキサン (MDO) の合成に関する研究である。この反応はプリンス反応といわれるもので、フランスの石油研究所でも研究が行なわれているが、反応の収率や選択率など必ずしも充分とはいえない。イソブテンとホルムアルデヒドとから MDO を合成する場合の反応条件が、イソブテンおよびホルムアルデヒドの MDO への選択率に対して及ぼす影響について検討した。メタノールを安定剤として10%含む37%ホルマリンに硫酸存在下にイソブテンを吹きこむ場合は、反応条件をいかに変えても選択率を60%以上に上げることは極めて困難であるが、反応系に炭化水素または四塩化炭素を加え、反応中に生成 MDO を系外へ抽出し、更に原料ホルマリン中のメタノール含有量を1%以下にすることによって選択率が90%以上に向上した。BB 留分とホルマリンを加圧下に硫酸の存在の下で反応させた場合は、イソブテンのみが選択的にホルムアルデヒドと反応して MDO を生成し、時間空間収率 (STY) がホルムアルデヒド/イソブテンのモル比 1.5 のときに最大となることを確かめた。

第4章は MDO の接触分解によるイソプレンの合成について述べている。MDO の気相接触分解によるイソプレンの合成反応の触媒として、酸化物系触媒、金属硫酸塩触媒、リン酸系触媒などについて検討し、最も有効かつ選択性の高い触媒として固体リン酸触媒を 700°C 以上 1200°C 以下の高温で加熱処理した触媒を見出した。この触媒を使用した場合、最高 88.4% の選択率でイソプレンを得ることができ、反応中の活性低下も極めて僅かであった。高温焼成固体リン酸触媒を使用した時の反応温度、空間速度、スチームでの希釈比が、選択率、時間空間収率 (STY) に及ぼす影響についても検討を加えた。

この他、金属硫酸塩触媒では硫酸ニッケルを 200~250°C で熱処理した触媒が、60%以上の選択率でイソプレンを与えたが、他の金属硫酸塩触媒、シリカあるいはアルミナ系酸化物混合触媒を使用した場合、イソペンへの選択率は極めて低い値しか得られなかった。

第5章, 第6章, 第7章は高温焼成したリン酸塩触媒, 硫酸塩触媒について述べている。100~1100°Cで加熱処理した固体リン酸触媒を使用して200°CでMDOのイソブレン(IP)への接触分解を行なった場合, 反応はアンモニアガスの共存によって妨害され, しかもアンモニアガスで使用前に前処理を行なった場合, 低温で焼成した触媒ほど分解率, IPへの選択率の低下が著しいことを見出した。更にブテンの骨格異性化, イソプロピルベンゼンの脱アルキル, プロピレンの重合反応の活性に対する触媒焼成温度の影響はn-ブチルアミンで定量した酸性度への影響と極めて類似しているのに反し, MDO分解に対する活性への影響は全く異なっており, むしろブテンの二重結合移動反応, イソプロパノールの脱水反応の活性に対する影響と比較的似ていることから, MDOの分解反応に対しては非常に弱い酸性点が働いていると考えた。また種々の実験事実の考察および触媒のX線図から700°C以上で焼成した触媒と, 700°C以下で焼成した触媒とは本質的に異なったものであることを確認した。

第8章は固体酸触媒に放射線を照射して触媒活性を向上する研究である。シリカアルミナ触媒, 活性アルミナ触媒, 固体リン酸触媒に γ 線および電子線を前照射したのち, プロピレンの低重合反応, クメンのクラッキング反応, アルコールの脱水反応, アセトアルデヒドの重合反応, MDOの接触分解反応に対する触媒として使用し, それぞれの反応に対する活性に及ぼす前照射の影響を検討した。前照射の影響は固体酸の種類, および使用する反応の種類によって必ずしも同一ではなく, 一概に効果を規定できないが, シリカアルミナ触媒および固体リン酸触媒に対しては, 主として正の効果があり, 活性アルミナ触媒に対しては負の効果が認められた。

第9章はチーグラ型触媒に放射線を照射して触媒活性を制御する方法について述べている。塩化チタン(VI)のn-ヘキサン溶液に窒素共存下に γ 線を前照射し, トリエチルアルミニウムを混合して触媒とし, イソブレンを重合させた場合, 未照射塩化チタン(IV)の場合は, 樹脂状の重合体を与えうる $0.57 < \text{Al/Ti} < 1.0$ の領域でもゴム状重合体を与えうることを見出した。塩化チタン(IV)のn-ヘキサン溶液に照射した時, 照射線量に比例して生成 Ti^{3+} が増加し, また褐色の沈殿の生成量が増加する。ところが沈殿生成のG値は Ti^{3+} の生成のその約1000倍であり, 沈殿の組成も $\text{TiCl}_{3.84}$ で, 塩化チタン(III)よりもむしろ塩化チタン(IV)に近く, 照射により立体特異性の転移点がAl/Tiの低い側に移動することが, 単に照射によって塩化チタン(IV)が塩化チタン(III)に還元されるということのみに原因しているのではないことが明らかになった。

第10章は四塩化チタンを触媒したイソブレンの放射線重合につき述べている。塩化チタン(IV)を少量加えたイソブレンのヘキサン溶液に-196°C, -78°C, 30°Cで ^{60}Co の γ 線を照射した。塩化チタン(IV)を少量加えることによってイソブレンの放射線重合速度は著しく増加し, トランス-1, 4-構造を70~98%含む樹脂状重合体を得られた。重合体のマイクロ構造および重合速度の線量率依存性から, この重合がカチオン重合的に進むことが推定された。また重合速度は加えた塩化チタン(IV)の量に比例し, 生成重合体中には加えた塩化チタン(IV)のclの10~20%が入っており, 照射によりイソブレンによる塩化チタン(IV)の還元がおこり, 触媒種が形成されるものと推定される。これらのことから放射線と塩化チタン(IV)の協同触媒作用によって, イオン重合がおこっているものと推定した。

論文審査の結果の要旨

ポリイソプレンは合成天然ゴムとして最近重要性を増し、工業生産も見られるようになったが、これにはモノマーイソプレンの安価な合成法が重要である。ホルマリンとイソブテンとより、4, 4-ジメチルメタジオキサン (MDO) を合成し、これを熱分解してイソプレンをつくる方法はプリンス反応を用いるものでフランスなどで大型の試験が行なわれているが、まだ収率や選択性に不十分な点があり、この方法は工業化されてはいない。著者はまず、MDO の製造において MDO の収率が悪く60%を越えないのは生成 MDO がさらに副反応を起こすためと考え、反応系に炭化水素や四塩化炭素を加え、MDO を速やかに系外に追い出すことを試みた。またホルマリン原料中に含まれるメタノールを1%以下に減らすことにより副反応が減少することを見出した。かくして MDO の選択率を90%以上に高めることに成功した。

つぎに MDO の熱分解によるイソプレンの合成については多くの触媒を検討し、リン酸で特に 700°C 以上で焼成したものが最もすぐれ、適当な反応条件では好収率でイソプレンが得られることを見出した。この高温焼成リン酸塩の触媒構造につき研究した。

通常、脱アルキル化反応や重合反応では酸性点が有効であるが、*n*-ブチルアミンで測った酸性点は MDO の分解反応とは関係がなかった。また触媒をアンモニアガスで前処理すると失活することより通常の酸性点より弱い活性点が有効であると結論した。また、詳細な X 線研究より、高温処理リン酸は、通常のリン酸塩と構造的に異なることを指摘した。また、これら固体酸触媒に線を照射して変性させる数多くの研究を行ない、シリカアルミナ触媒でその効果のあることを発見した。

イソプレンの重合触媒の研究ではチーグラ型触媒を用いるが、このとき一成分の四塩化チタンに予め γ 線を照射しておくことで性質が変わり、通常3モル以上必要なアルキルアルミニウムが1モル以下で有効なことを発見した。このとき3個のチタンが生ずるが僅かであって塩素量は3.84でむしろ四塩化チタンに近い。関連研究として四塩化チタン存在下のイソプレンの放射線重合を行なったが、このときはトランスポリイソプレンとなり、ポリマー中に少量の塩素がふくまれてくるので予め放射線処理した場合とは異なっている。

以上要するにこの研究はイソプレンの製造および重合に関する改良研究ではあるが、工業的に収率などで著しい向上を見たもので、学術的にも興味ある点が少なくない。

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。