

氏名	清水剛夫 しみず たけ お
学位の種類	工学博士
学位記番号	論工博第5号
学位授与の日付	昭和36年9月26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	低級オレフィンの重合に関する研究

(主査)
論文調査委員 教授 福井 謙一 教授 新宮 春男 教授 多羅間公雄

論文内容の要旨

この論文はエチレン、プロピレンなどの低級オレフィンの重合反応について、主として反応速度論的に研究した結果を述べたものであって、3編に分かれている。

第1編においては、高圧下のラジカル重合反応の速度論的研究の結果が、四つの章に分けて述べられている。

第1章では過酸化ジ-*t*-ブチルを開始剤とし、水相を共存させた系におけるエチレンの重合反応を、温度 110~180 °C、圧力 150~2100kg/cm² 範囲で行ない、その速度式を決定している。その結果速度は、反応系圧力の1.9次に比例し、開始剤よりラジカルの生成する1次分解速度に比例する。著者はラジカルの生成および、重合の開始、成長、停止の各素過程を含む反応機構を考え、それよりこの速度式が導かれ、同時にポリマーの物性と反応条件との関係も矛盾なく説明されることを示している。

第2章では2,2'-アゾビスイソブチロニトリルを開始剤とし、水を共存させた系におけるエチレンの重合反応を、温度 70~120°C 圧力 100~1500kg/cm² の範囲で行ない、生成ポリマーの重合度、分子量、密度などの物性と温度、圧力、開始剤濃度などの反応条件との関係をしらべ、また反応期を初期の潜伏期と主重合期とに分けてその速度式を決定し、さらにこれらの知識を基として提出された反応機構が結果を都合よく説明しうることを述べている。

第3章では過酸化ジメチルを開始剤とするエチレンの高圧ラジカル重合を試みている。過酸化ジメチルが実用されうような比較的低い分解温度においては、エチレンの重合は開始されなかったが、高温において過酸化ジメチルはエチレン中の微量酸素の重合禁止作用を抑制する効果をもち、誘導期間を顕著に短縮すると述べている。なお生成ポリマーの分子量と反応条件との関係をもしらべている。

第4章では2,2'-アゾビスイソブチロニトリルを開始剤とし、約 90°C、1000kg/cm² の条件でエチレンとプロピレンとの共重合を試みたが、プロピレンは単に弱い連鎖移動剤として作用し、共重合反応は起こらないことを確かめている。

第2編においては、有機金属化合物を成分として用いる不均一系触媒によるオレフィン重合反応について研究した結果が、二つの章に分けて述べられている。

第1章ではグリニヤ型化合物と四塩化チタンによるエチレンの重合反応を行なっている。溶媒としてエチルエーテル、ジオキサン、*n*-ヘキサンを用いてポリマー収率、みかけの活性化エネルギー、生成ポリマーの物性などをしらべ、溶媒の種類による結果の相違についても述べている。なおグリニヤ型化合物調製時に未反応残渣としてマグネシウム金属が残存していると、高温におけるエチレン重合反応が促進されるという事実をみいだしたが、これは第3編に述べられている金属を触媒成分とする触媒系の発見の端緒となったと述べている。

第2章ではトリエチルアルミニウムと金属塩化物とよりなるいわゆるチーグラ型触媒系による低級オレフィンの重合反応を、主として速度論的に研究している。研究の対象となった金属塩化物は四塩化チタン、三塩化チタンおよび四塩化ジルコンであり、オレフィンはエチレンおよびプロピレンであった。この組み合わせによって生ずる種々の場合について、反応速度の圧力、温度、触媒量、触媒組成比による変り方を詳細に検討している。三塩化チタンおよび四塩化ジルコンを用いた場合、通常の場合では反応速度は反応時間の経過に無関係であるが、とくにこれらを極微細粉として用いると反応速度は著しく増大すると同時に、この速度は四塩化チタンを用いた場合にみられると同様の経時減少経過を辿ることをみいだしている。そこで著者は、この反応速度の時間的変化の原因をさぐるため、四塩化チタンを用いた触媒系によって詳しい速度論的検討を行なった結果、反応期は二つの期間に分かれ、いずれの期間においても速度は生成ポリマー量に逆比例することを定量的に確かめ、さらにこれらの結果の物理的な意味についても考察を加えている。

第3編においては、著者の発見にかかる金属とルイス酸とよりなる触媒系による低級オレフィンの高重合反応について研究を行なった結果について、6章にわたって述べている。

第1章では金属とルイス酸とよりなる広汎な触媒系のうち、エチレンを高重合させる性能をもつ組み合わせを探索し、そのおのおのの触媒系に最適の反応条件を求め、また生成ポリマーの構造および物性を、種々の物理的手段を用いて詳しく究明している。

第2章では金属とルイス酸とよりなる触媒系のうち、プロピレンの高重合に適している組み合わせの発見につとめ、触媒使用条件とポリマーの結晶化度との関係を明らかにしているほか、ポリマー中の結晶化度分布をも測定し、その結果に対して考察を加えている。

第3章では金属アルミニウムと四塩化チタンとよりなる触媒系によるエチレンとプロピレンとの共重合について研究し、おのおののモノマー反応性比を求め、その大小関係がチーグラ型触媒および二塩化チタン型触媒と逆になるという興味ある結果を得ている。

さらにブロック型共重合をも行なっているのであるが、これらの結果本章では、この触媒系の作用機構を考えるうえに大きな示唆を与える多くの事実をみいだしている。

第4章ではこの触媒系の実際使用上の特性につき種々検討を加え、その工業的有利性をみいだしている。

第5章では粉末状の金属アルミニウムと四塩化チタンとよりなる触媒系によるエチレンの高重合反応を、

回分式および半連続恒圧式装置を用いて研究し、それぞれの場合に反応速度式を決定し、両者の関係を明らかにしている。

第6章では触媒成分である金属アルミニウムを重合反応系の攪拌機構成材料として直接使用する斬新なアイディアに基づき、エチレンの半連続的重合実験を行ない、反応速度を克明に測定して複雑な多くの因子との間の関係をしらべ、反応の機構について考察し、さらにこの重合方式の工業的意義についても述べている。

論文審査の結果の要旨

低級オレフィンとくにエチレンおよびプロピレンの高重合反応は、現時すでに大規模な工業として実施されており、その研究の重要性は論をまたずして明らかであるが、学術報告として公表されたものは必ずしも多くはない。とくに高圧下の重合反応についての学術的な研究の発表はきわめて少ない。著者はエチレンを主とする低級オレフィンの高圧下のラジカル重合について、困難な実験条件を克服しつつ詳細な速度測定を行ない、反応速度式を決定し、それより反応機構を提出するとともに、生成ポリマーの物性と反応条件との関係を明らかにしている。さらに著者は新しい高重合触媒系を探索して、工業的に見て価値の高い触媒系とその作用条件とを発見し、その反応系について系統的な速度論的研究を行ない、反応の機構、触媒の作用機構などについて有力な多くの知見を加え、また反応条件および反応方式を検討し、ポリマーの構造および物性を究明して工業化の基礎を確立したものである。このように著者の研究の成果は、オレフィンの重合およびその工業の分野に関連して、学術上工業上貴重な多くの貢献をしたものである。したがって、この論文は工学博士の学位論文としての価値を有するものと認める。