

|         |                                                                                                                                                                      |
|---------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 氏 名     | 川 越 隆 博                                                                                                                                                              |
|         | かわ ごえ たか ひろ                                                                                                                                                          |
| 学位の種類   | 工 学 博 士                                                                                                                                                              |
| 学位記番号   | 論 工 博 第 858 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  | <b>Studies on Acetylene-Butadiens Random Copolymerization and so-called Equibinary Polymerization of Butadiene</b><br>(アセチレン-ブタジエンランダム共重合及びブタジエンの所謂イクイバイナリー重合に関する研究) |

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

### 論 文 内 容 の 要 旨

この論文はアセチレン-ブタジエンのランダム共重合及びいわゆるイクイバイナリー重合(二成分等量重合)についてまとめたもので8章より成っている。

第1章は総論で今までの遷移金属触媒重合の研究動向について述べており、アセチレン-ブタジエンランダム重合体およびブタジエンのシス-1, 2-等量重合体が新しい重合体であることを指摘している。

第2章ではアセチレンとブタジエンのランダム共重合と共重合体の構造について述べている。数多くの遷移金属錯体を触媒として試みたがポリアセチレンが得られるのみであった。しかしナフテン酸ニッケル-Et<sub>2</sub>AlCl<sub>2</sub>触媒により液状の共重合体が得られた。NMRによるダイアド分析の結果ランダム共重合体でブタジエンおよびアセチレン単位はシス83%であり、分別によっても組成と構造は変わらないことを明らかにした。

第3章では種々の置換アセチレンと種々の置換ブタジエンの同種触媒による共重合について述べている。2-メチル又は3-メチルブタジエンはアセチレンと共重合するが1-メチル又は4-メチルブタジエンは共重合しない。前者はシス92%である。メチルアセチレンはジエンと共重合するが、フェニルアセチレンは単独重合ししかない。NMR分析によるとアセチレン共重合体はランダムであるが、メチルアセチレン共重合体は多少ブロックとなっている。

第4章はアセチレン-ブタジエン共重合の触媒を更に詳しく調べた研究につき述べている。ナフテン酸ニッケルやギ酸ニッケル系触媒がすぐれ、キンレンなどの炭化水素や塩素化炭化水素を溶媒とし、AlとNiの比を7、重合温度20-40℃で用いる。なお、重合の初期はアセチレンが、後期はブタジエンが共重合しやすくなる。

第5章はランダム共重合体の乾性油としての性質を調べたものである。桐油、亜麻仁油や合成乾性油よりも硬化性が大きく、100℃-250℃で30分位で硬化するので硬化促進剤がなくても使用できる。ビニルポリジンや酢酸ビニルをグラフト重合させたり、マレイン化もできる。リチウムで金属化もでき、カルボキ

シル化もできる。エポキシ化もできる。

第6章はシス-1, 2-等量ポリブタジエンの研究を述べている。 $\text{MoCl}_n(\text{OR})_m$  や  $\text{MoO}_2(\text{AA})_2$  と  $\text{Et}_k\text{Al}\ell\text{Cl}_\ell$  とを組合せた触媒系でシス1, 2構造が1:1のポリブタジエンをつくることに成功した。触媒組成により1, 2ポリブタジエンとシス-1, 2等量重合体をつくる2種の活性種ができる。とくに  $\text{Cl}/\text{Mo} > 1$ ,  $\text{Et}_n\text{Al}\ell\text{Cl}_m/\text{Mo} > 18$  で等量重合体ができる。 $\text{iso-Bu}_3\text{Al}$  のような立体障害の大きいアルキルアルミニウムを一成分とすると1, 2-ポリブタジエンがしやすい。

第7章は等量重合体のオゾン分解および  $^{13}\text{C}$ -NMR による構造決定について述べている。いずれの分析法でもシスと1, 2構造はランダムに近い。従って交互配位機構は排除される。 $\pi$ -アリル末端における $\alpha$ 位と $\gamma$ 位が等しい反応性で重合するか、2つのブタジエンが1, 4配位と1, 2配位を行い、これらが等しい反応性で重合する機構を考えている。

### 論文審査の結果の要旨

ジオレフィンとは他のジオレフィンやオレフィンと共重合することが最近、わが国の研究で明らかになったが、アセチレンの重合は不可能であった。ジオレフィンとアセチレンとは遷移金属触媒に対する配位能力が著しく異なるのも一つの原因で共重合体の収率は著しく低く、アセチレンのみの単独重合体になりやすいためである。著者は数多くの遷移金属触媒を調べ、ニッケル塩-アルキルアルミニウム系触媒が収率よく共重合体を与えることを見出した。この触媒系はメチル置換のアセチレンやメチル置換のジオレフィンの場合にも拡張できる。これらの共重合体はアセチレンの二重結合とブタジエンの二重結合ではさまれた活性メチレンをもつため乾性油として利用できる。またグラフト重合もできる。

ブタジエンの特殊な重合体としてシス構造と1, 2構造が1:1の等量重合体を得ることに成功したが、その生成条件や重合体の構造を詳細に研究している。主な成果はつぎの通りである。

1. アセチレンとブタジエンの共重合体生成の触媒としてニッケル塩- $\text{Et}_2\text{AlCl}$  系を見出した。二重結合は主としてシス型、アセチレンとブタジエンはランダムに結合している。

2. メチル置換のアセチレンは共重合するが、フェニルアセチレンはしない。また、2-又は3-メチルブタジエンは共重合するが、1-又は4-メチルブタジエンはしない。

3. アセチレン-ブタジエン共重合体は活性メチレンをもつため硬化性がすぐれていて、通常の乾性油よりも硬化速度が大きい。

4. アセチレン-ブタジエン共重合体はマレイン化や、ビニルピリジンのグラフト重合、リチウム化とそのカルボキシル化などが容易にでき、変性乾性油をつくることができる。

5. Mo-触媒によりブタジエンのシス1, 2構造の等量重合体をつくることができる。Mo とアルキルアルミニウムの割合、アルキル基を変えることにより、1, 2-ポリブタジエンになったり、シス-1, 2等量重合体になったりする。2種の触媒種が存在する。

6. 等量重合体のオゾン分解とNMR分析を行い、シス構造と1, 2構造とがランダムに連っていることを明らかにした。重合機構として交互重合を除く配位機構や $\pi$ -アリル機構を提案した。

以上のように本論文はブタジエンの共重合および等量重合によって今までにない全く新しい重合体をつ

くることに成功し、その触媒、重合機構、重合体のマイクロ構造を明らかにし、また、その工業的利用も研究したもので学術上、工業上興味ある成果を得たものといえよう。

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。