

氏 名	平 井 隆 一 ひら い りゆう いち
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 340 号
学位授与の日付	昭 和 48 年 7 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 合 成 化 学 専 攻
学位論文題目	Studies on Alternating Copolymerization of Butadiene and Propylene (ブタジエンとプロピレンの交互共重合に関する研究)
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

この論文は新しい合成ゴムとしてのブタジエンとプロピレンとの交互共重合体の製造を目的として行われた研究をまとめたもので5章よりなっている。

第1章は研究の目的と触媒の発見の大略を記したものである。即ち、従来、ブタジエンとプロピレンとの共重合はその異なる反応性と配位能力のため共重合が困難とされており、僅かにブロックコポリマーが得られた例があるのみである。また、ブタジエンとエチレンの共重合でも種々の組成の重合体の混合物が出来、抽出により僅かに含まれている交互コポリマーを得たに過ぎない。著者は $\text{VO}(\text{acac})_2\text{-AlEt}_3\text{-AlEt}_2\text{Cl}$ 系触媒でブタジエンと種々の α -オレフィンとの共重合を行うとき、触媒調製を -70°C の低温で行うと交互コポリマーが収率よく得られることを見出した。コポリマーは元素分析および赤外吸収スペクトルよりプロピレンとブタジエン（トランス型）1:1 コポリマーであることを確めた。ポリマー組成はモノマー組成を変化させても常に 1:1 となること、ポリマーを分別沈澱しても組成が変らぬことより真の交互コポリマーであると決定した。この条件では重合度が低く、赤外スペクトルにはプロピレン末端から来るプロペニル基が見られるので、アニオン重合型の水素移動による停止反応を予想している。

触媒組成について詳細な研究を行った。即ち $\text{VO}(\text{acac})_2$ に対し AlEt_3 と AlEt_2Cl を種々の割合で加えた場合、交互コポリマーは後者がモル比で 1:1 の付近の場合に得られ、適当量の塩素成分が必要であるとのべている。 AlEt_3 のみを加えたときは 1,2-ポリブタジエン、 AlEt_2Cl のみを加えたときはトランスポリブタジエンが得られている。

第2章は触媒に関する詳細な研究を記載している。まず、電位差滴定によりバナジウムの原子価状態を調べている。その結果、 VCl_3 に AlEt_3 を加えてゆくと、バナジウムは4価から2価への還元が起り3モルの AlEt_3 で完全に2価になってしまう。ポリマーの組成はポリブタジエンからコポリマーへ徐々に変化してゆき AlEt_3 3モルで完全に 1:1 のコポリマーになり、それ以上では変化しない。一方、ESR（電子スピン共鳴吸収）の実験では $\text{VO}(\text{acac})_3\text{-AlEt}_3$ では2価バナジウムの8本線シグナルが現われ、これ

に AlEt_2Cl を加えるとシグナルが再び消滅する。この結果、2価バナジウムが塩素橋で会合したものであると予想した。このものは前記の $\text{VCl}_3\text{-AlEt}_3$ 系と同様に 1:1 交互コポリマーの触媒となる。しかし $\text{VO}(\text{acac})_2$ に AlEt_3 のみを加えた系は 1,2 ポリブタジエンを与え、交互共重合には塩素が必要なことを示している。塩素がないと ESR は 8 本線シグナルが消滅せずに残っている。 $\text{VO}(\text{acac})_2$ に AlEt_2Cl のみを加えた系ではバナジウムは主として 3 価であり、この系はトランスポリブタジエンの触媒となる。

第 3 章はコポリマーの構造識別の研究をのべている。即ち 220 MHz NMR を用いるとブタジエンのメチレンおよびプロピレンのメチレンについて詳細な情報が得られた。前者は $8.16 \sim 8.30 \tau$ に、後者は $8.45 \sim 8.77 \tau$ 付近に現われることを、1,1,4,4- d_4 ブタジエンとのコポリマーとの比較で帰属決定した。興味があるのはプロピレンのメチレンが 2 つのピークよりなりプロピレンのメチル基に対してジアステレオイソマーの関係にある 2 つのプロトンより成ることの他に、ブタジエンの 4 つのメチレンプロトンの中一つのプロトンが特別なピークを示し、降接のプロピレンのメチルの影響を受けていることを見出した。即ち、このような単純な関係はプロピレンとブタジエンとが交互に連結した構造のみよりなっていることを示すものである。これらのスピンカップリングによる微細構造についても計算結果と実測とがよく合うことを示している。以上の他にプロピレンメチン、ブタジエンメチンおよび末端プロペニル基を確認している。

ブタジエンとブテン-1 との交互コポリマーの場合は NMR はさらに簡単になり、ブタジエンおよびブテン-1 の各メチレンはそれぞれ一種しか存在していない。これはブテン-1 ユニットの側鎖がエチルであるためエチル基のメチレンと主鎖のメチレンとの区別がないからである。

第 4 章はブタジエンとエチレンとの交互共重合についてのべている。交互コポリマーは $\text{TiCl}_4\text{-AlEt}_3$ -トリエチルアミンおよび $\text{VO}(\text{acac})_2\text{-AlEt}_2\text{Cl}$ 系触媒で得られることを見出した。しかし、高度の交互コポリマーの他にランダムコポリマーも含まれており、抽出によって分別しなければならない。また、モノマー組成および供給速度を調節しなければならない。以前に、Natta が報告した $\text{VCl}_4\text{-Al}(\text{i-BU})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_2\text{Cl}$ -アニソール系触媒はその報告にも示されるように僅かの交互コポリマーしか含まれていないが、これは用いたバナジウム成分が多量の塩素を含み、塩素量の調節がうまくできていなかったためと判った。

また、 $\text{TiCl}_4\text{-AlEt}_3$ -トリエチルアミン系触媒によるコポリマーは交互性低くランダムコポリマーに近い。

第 5 章はプロピレンとイソブレンとの交互共重合に関するものである。 $\text{VO}(\text{acac})_2\text{-AlEt}_2\text{Cl}$ 系触媒 (a)、 $\text{VO}(\text{acac})_2\text{-AlEt}_3\text{-AlEt}_2\text{Cl}$ 系触媒 (b) や $\text{VOCl}_3\text{-AlEt}_3$ 系触媒 (c) によって交互コポリマーが得られたが、(a) ではトランス-1.4-ブタジエンユニット、(b) と (c) ではシス-1.4 とトランス 1.4 ブタジエンユニット混合物の 1:1 コポリマーが得られた。交互性については詳細は明らかではなかった。

論文審査の結果の要旨

交互共重合は最近注目されている新しい研究分野であり、とくに合成ゴムとしてすぐれた性能が期待されているものである。今までは極性モノマーとオレフィンとの交互共重合が主で、炭化水素モノマー同志、とくにオレフィンとジオレフィンとの交互共重合はほとんど知られていなかった。即ちオレフィンとジオレフィンとでは重合性も配位能力も著しく異なり、ランダム共重合でも難しく僅かにブロックコポリマーや種々の組成のコポリマーの混合物しか得られていなかった。

著者はバナジウムやチタンを一成分とするいわゆるチーグラ触媒において、触媒調製温度を今までの方法と異なる低温で行うことにより交互コポリマーを与える触媒が得られることを初めて見出した。そしてポリマーの交互構造については 220 MHz NMR IR スペクトル、元素分析により、また触媒の構造については電位差滴定、ESR により、またモノマーについてはオレフィンとしてエチレンおよび種々の α -オレフィン・ジオレフィンとしてブタジエンおよびイソプレンについて詳しく研究した。

その結果、触媒についてはバナジウム塩とアルキルアルミニウムとの組合せにおいて適当量の塩素が必要であることを見出した。塩素が少ないと 1,2 ポリブタジエン、多すぎるとトランスポリブタジエンとなる。一方、電位差滴定でバナジウムが 2 価であり、ESR によりそれが塩素橋を通じて会合した構造であることを推定した。ポリマーの組成はモノマー組成の如何にかかわらず 1:1 であり、分別沈殿でも組成上単一のものであることを示した。

コポリマーの構造は 220 MHz NMR により決定された。即ち、プロピレンおよびブタジエン単位のメチレンのプロトンはそれぞれ 2 種が識別され、プロピレンのメチル基に対して規則正しくブタジエンのメチレンおよびプロピレンのメチレンが隣接していて、高度の交互構造であることを明らかにした。

以上の他、ブタジエンとブテン-1、ブタジエンとエチレン、イソプレンとプロピレンとの交互共重合も行い、コポリマーの構造と触媒との関係のある程度明らかにした。

以上のようにこの研究はオレフィンとジオレフィンの交互共重合という新しい分野を開拓したもので、工業上はもちろん、学術的にも重要な知見を加えたもので貢献するところ少なくない。

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。