

氏 名	阿 部 均 あ べ ひとし
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 654 号
学位授与の日付	昭 和 49 年 1 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	メタクリル酸エステルシンジオタクチック重合に関する研究

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

論 文 内 容 の 要 旨

この研究はメタクリル酸エステルシンジオタクチック重合に関し、アルミニウムアルキル化合物を用いる方法と Ziegler 型触媒を用いる方法の2つにつき研究したものである。従来、アクリルエステルのような極性のモノマーの立体規則性重合については触媒がモノマーと反応するため、有機金属化合物触媒で高重合物を得るのが困難とされていた。立体規則性重合の中、イソタクチック重合物はグリニャール試薬（フェニルマグネシウムブロミド）により作られているが、シンジオタクチック重合物は低温重合で80%の規則性のものしか得られていない。著者は $\text{Al Et}_3\text{-TiCl}_4$ 系触媒を低温で用いることにより極めて規則度の高いシンジオタクチック重合物を作ることに成功した。メタクリル酸メチルの他高級エステルにも応用され、これら重合体の結晶性についても詳細な研究を行なった。また、この場合の立体規則性重合の機構を明らかにした。

第1編はアルミニウムアルキル化合物によるメタクリル酸メチルエステル (MMA) の重合について述べている。アルミニウムアルキルは重合開始効率が小さいが、紫外線照射下では充分重合することを見出した。MMA に対して1%のトリエチルアルミニウムを用いると 0°C で90%重合する。重合速度はモノマーの一分子反応式に従いモノマー濃度とトリエチルアルミニウムの濃度の積に比例する。重合の活性化エネルギーは $-50\sim 0^\circ\text{C}$ 付近では2.8キロカロリー/モルとなるが、 30°C 以上では副反応が起こりアルレニウス式からはずれる。トリエチルアルミニウムの重合開始効率は温度により異なり 2.1~22% となるが、トリエチルアルミニウムの濃度には無関係である。重合系は最初黄色であるが重合とともに白色となるが、トリエチルアルミニウムと MMA の黄色錯体が重合の前駆体と考えている。

MMA とスチレンの共重合ではラジカル重合に比べ MMA が共重合体に入り易く、MMA: スチレンが 1:1 のモノマーから 65:35 のポリマーを得ている。

メタクリル高級エステルにつき研究し、かさ高い *i*-プロピル、*sec*-ブチルエステルなどが重合し易いことを見出した。重合性はつぎの順となる。

メチル<n-プロピル<n-ブチル<i>i-ブチル<i>i-プロピル<sec-ブチル<tert-ブチル

かさ高いアルキル基のため、トリエチルアルミニウムとの副反応が抑制されたものと考えている。

なお、紫外線の効果は大きく、重合の初期のみ照射しても以後の重合が著しく促進される。

塩素、酸素、窒素を含むメタクリレートとしてクロロエチル、メトキシエチルおよびジメチルアミノエチルエステルについても研究したが、この場合は重合活性が著しく損なわれる。

第2編は Ziegler 触媒による重合について述べている。

ポリマーの立体規則性は触媒系により異なり、シンジオタクチックポリマーのでき易さは $\text{AlEt}_3\text{-TiCl}_4 > \text{AlEt}_3\text{-Ti(OiPr)}_4 > \text{Al(i-Bu)}_3\text{-TiCl}_4 \cong \text{Al(n-Hexyl)}_3\text{-TiCl}_4$ の順であった。温度を変えた実験よりイソタクチック重合とシンジオタクチック重合の活性化エネルギーの差や活性化エントロピーの差も求めている。Bovey 式に従い、前末端効果はないようである。

$\text{AlR}_3\text{-TiX}_4$ 型触媒では R が大きい程また X が弱い程これらの成分を多く必要とする。これらの成分の量を変えた実験から、結局活性種として低原子価の Ti と R_3Al との錯化合物を考えている。重合はリビングアニオン重合型としている。

第3編は Ziegler 型触媒によるメタクリル酸高級エステルの重合の研究につき述べている。この場合もメチルエステルの場合と大体同様であるが、溶剤効果が小さい。ベンゼン中に比べヘプタン中での重合が遅いが、エステルが高級になるほどこの差は小さくなる。これはポリマーの各の溶剤中への溶解度が低級エステルでは異なるが、高級エステルでは差はなくなるためである。

N, O, Cl などのヘテロ原子があるとそれと触媒との反応のために活性が小さくなる。ポリマーの立体規則性は高級エステルでは大きく、シンジオタクチック93%のものも得られる。これはかさ高いエステル基によるポリマー末端とモノマーとの間の立体障害の効果として説明されている。

ポリマーの結晶性は高級エステルでは小さく、はっきりしたX線回折は得られていないが、これは高級エステルでは結晶の速度の小さいためである。

論文審査の結果の要旨

立体規則性重合はプロピレンなどの α -オレフィンについては Ziegler 型触媒によってつくられているが、アクリルエステルのような極性モノマーではモノマーが触媒と反応しやすいために副反応を起し、なかなか成功しなかった。わずかに反応性の小さいマグネシウムを用いるグリニヤール試薬でイソタクチックポリメチルメタクリレートがつくられたが、シンジオタクチックポリマーは規則性の小さいものしか得られていなかった。著者は Ziegler 型触媒を用い、重合を低温で行うことにより触媒が損傷することなく働くことを認め、これによりシンジオタクチックポリマーをつくることに成功した。これらの重合を詳細に調べ、その機構を明らかにしようとしている。

まず、第1編ではアルミニウムアルキルのみを用いた重合系によるメチルメタクリレート (MMA) の重合を試みており、このとき温度を室温以上に上げると触媒とモノマーとの間の反応が起ってしまうが、低温にして紫外線を当てると副反応なしで充分重合が起ることを見出した。重合速度はアルミニウムアルキルとモノマーに比例し、両者が黄色の錯体をつくっているとした。テトラヒドロフラン中では着色も重

合も起らない。MMA とスチレンの共重合ではそれぞれ 1:1 のモノマーから 65:35 の組成のポリマーが得られ、ラジカル重合に比べて MMA が共重合体中にはいりやすいことを認めた。高級アルキルアクリレートについても調べ、第 3 ブチル、第 2 ブチルなどのかさ高いアルキルのモノマーが重合しやすいことを見出した。モノマーと触媒との副反応が抑制されるためとした。規則性の高いシンジオタクチック重合体は Ziegler 触媒を -78°C の低温で用いることにより成功した。すなわち $\text{Ti}(\text{Oi-Pr})_4$ 、 TiCl_4 と Et_3Al 、 nHexyl_3Al と組み合わせるとシンジオタクチックポリマーが得られる。温度を変えた実験により重合の活性化エネルギーや活性化エントロピーを求めている。シンジオタクチック重合とイソタクチック重合との活性化エネルギー差の大きい $\text{Ti}(\text{OiPr})_4\text{-Et}_3\text{Al}$ などが規則性が大きい。ポリマーの規則性は NMR より調べられ、トリアド（三連鎖部分）のパラメーター間にはいわゆる Bovey 式が成立することより前末端効果のない重合であると述べている。

高級アルキルアクリレートについても詳細な研究を行い、このときは重合溶剤による差が小さくなることを見出し、それがポリマーの溶解度によると述べている。すなわち低級アルキルポリアクリレートではベンゼンに溶け、ヘプタンに溶けにくい、高級アルキルポリアクリレートではどちらにも溶けるようになるためである。また、高級アルキルアクリレートほど重合性が高くなるのも触媒との副反応が小さくなるためであるとした。

このように、この論文はまだ充分研究されなかったメタクリルエステルのシンジオタクチック重合につき、その重合に成功し、重合条件と重合性、ポリマーの規則性などとの関係を明らかにしている。この分野の工業的開拓は今後の問題であるが、この論文が工業上、学術上寄与することは明らかである。

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。