

【201】

氏 名	案 西 司 郎 あん ざい し ろう
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 322 号
学位授与の日付	昭 和 45 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	固体酸または8族金属化合物系触媒によるオレフィン類の重合に関する研究

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8章よりなり、大別するとシリカーアルミナーチタニアートリエチルアルミニウム系触媒によるエチレン、プロピレン、ブタジエンの重合を扱っている前半部と、ニッケルカルボニルルイス酸（またはこれに有機金属化合物）系によるジオレフィンの重合、ジオレフィン、スチレン、アクリロニトリルなどの2段グラフト重合などをとりあつた後半部分とより成っている。

第1章は $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\sim\text{AlEt}_3$ 系がエチレンおよびプロピレンの高活性重合触媒となることを発見し、直鎖状ポリエチレンおよびイソタクチックポリプロピレンを与えることを明らかにした。また、エチレン重合の速度論的考察を加えた。さらに、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-NiO}\sim\text{AlEt}_3$ 系を検討し、還元状態のNiOがエチレン、プロピレン、ブタジエンの重合に加速効果を示した。プロピレンでは立体規則性を乱すが、ブタジエンに対しては、高シス1,4配位の立体規則性重合を起こすことを明らかにした。

第2章は $\text{Ni}(\text{CO})_4\sim$ ルイス酸2成分系触媒によるジオレフィンの重合研究から、この系がブタジエンのシス1,4重合触媒であることを認め、また、ルイス酸の種類、酢酸添加の影響、各種モノマーの重合性の検討から、この系による重合がカチオン機構で進むことを示した。

つぎに、 $\text{Ni}(\text{CO})_4\sim\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}\sim\text{AlEt}_3$ の3成分系がブタジエンに対して、選択的に工業的水準の高活性、高分子量、高シス1,4の立体規則性重合触媒となることを明らかにした。

また、イソプレンの重合では、ニッケルの有機化合物(A) $\sim$ ルイス酸(B) $\sim$ 有機金属化合物(C)の3成分系触媒がB成分およびC成分を選択することにより、分子量は低い、高シス1,4結合、高トランス1,4結合、高3,4結合の立体規則性重合体を与える新規な触媒系となることを明らかにし、さらに高シス1,4ポリイソプレンの得られる条件を詳細に検討した。

第3章において、イソプレンの重合で、コバルトの有機化合物 $\sim\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}\sim\text{AlEt}_3$ の3成分系が広い重合条件下において、高活性、高分子量、そして条件選択下において1,4/3,4結合比がほぼ1に近い構造のゴム状重合体を与えることを明らかにした。

上記の可溶性コバルト系触媒による重合はコバルトの触媒有効係数の大きさなどから、工業的水準の極めて高い活性のあることを示し、また、この重合において速度論的検討からイオン重合形の重合速度式を誘導し、重合初期では停止反応は無視できるほど小さく、開始反応に比べ移動反応は小さいが、重合後期において、モノマーへの活性点移動反応の起こることなどを明らかにした。また触媒組成の選択により、連鎖移動定数はかなり小さくなり、リビング重合的挙動をとることも示した。

この高分子量ポリイソプレンゴムは高シス 1,4 ポリマーに劣るがかなり良好な加硫特性を示した。恐らく、構造的に 1,4 結合と 3,4 結合の交互性のような立体規則性のためであろうと推定した。

第 4 章では 8 族金属有機化合物(A)〜ブチルリチウム(B) 2 成分系が室温以上の温度でスチレンの立体規則性重合触媒となることを認め、A 成分の金属、酸、およびリガンドの種類、B 成分 / A 成分モル比、溶媒の極性、重合温度などが立体規則性に大きな影響を及ぼすことを示し、適当な還元状態の特定金属、会合状態のブチルリチウムが立体規則性触媒種の形成に関与することを明らかにした。

A 成分としてはバナジウムの有機化合物も有効であることを示し、その他多くの金属有機化合物についても検討し、立体規則性重合との関係を周期律表で整理した。

第 5〜7 章は主としてニッケル有機化合物〜 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 〜 AlEt_3 系シス 1,4 ブタジエン重合触媒によるブタジエンとスチレンの共重合に関する研究である。

第 5 章ではまずブタジエンとスチレンの一段共重合を行ない、この共重合がブタジエンにシス 1,4 配位選択性をもつカチオン重合機構で進むことを共重合曲線、両モノマーの相対反応性比、共重合における活性、分子量と単独重合のそれとの比較、共重合体のブタジエン部のマイクロ構造および、この触媒系の各種ビニルモノマーの単独重合性などの検討から明らかにした。

つぎに、ブタジエンのシス 1,4 重合後、連続してスチレンを 80°C 以下の温度で加え、二段共重合で Ni/Al のモル比を選択することにより、重合初期にホモポリスチレンがわずかに生成するのみで、スチレンの共重合率（重合した全スチレンのブタジエンと共重合したスチレンの割合）が異常に高くなること、第 2 段スチレンの重合がカチオン機構で進み、ポリブタジエンの活性末端でシングルブロック的に重合するであろうことおよび、この新規構造ゴム状 2 段共重合体は特徴ある加硫特性を示すことなどを明らかにした。

第 6 章において、ブタジエンのシス 1,4 重合後、連続して第 2 段スチレンの重合を 140°C のような高温で行なうと、スチレン活性向上と共に、スチレンの共重合率の高い（ホモポリスチレンをほとんど含まない）共重合体が得られることを認め、その第 2 段スチレンの重合は還元状態のニッケルが関与して生成したポリブタジエン開始点によるラジカル型グラフト機構で進むであろうという新しい共重合形式を考えている。すなわち重合条件、重合速度式、全活性化エネルギー、ラジカル重合禁止剤添加の影響、共重合体のハギンスの常数、ポリブタジエン 1 連鎖当りの共重合した平均の長鎖ポリスチレンの連鎖数、ムーニィ粘度、共重合体中のスチレンの共重合分布、未配合物の引張特性、失活ポリブタジエンにニッケル系 3 成分触媒を加えた系によるスチレンのグラフト重合などを検討した。

第 7 章では第 2 段高温スチレン重合時に、有機ハロゲン化合物、金属ハロゲン化合物、金属アセチルアセテート単独またはこれとトリエチルアルミニウム 2 成分系などを添加するとスチレン重合の顕著な加速

効果が認められ、共重合体のスチレン含有率が全般的に高い（ホモポリスチレンの生成が少ない）水準に保持される事実を明らかにした。

有機ハロゲン化物の一つである臭化第3ブチルを添加剤として用いた実験において、重合反応、共重合体の構造解析および物性を検討したところ第6章無添加系の場合とほぼ同じ結果が得られ、この第2段スチレンの高温重合もラジカル型グラフト機構で進むことを明らかにした。無添加系に比べて、ポリブタジエン1連鎖当りに共重合した長鎖または短鎖ポリスチレン連鎖数が増大することなどから、スチレン重合の加速現象はポリブタジエンラジカル開始点の増大反応に、添加剤が関与するためであると考えた。また、臭化第3ブチル添加量の増大と共にポリブタジエンに共重合したポリスチレンの鎖長が短くなり、透明性の良好な新構造ゴムの得られることを酸化分解、NMR 解析、位相差顕微鏡写真などの検討から明らかにした。

第8章では前記ニッケル系3成分触媒によるブタジエンのシス1,4重合後、連続して、これに他の各種ラジカル重合性のビニルモノマーを高温で2段共重合を行なうと、その活性はモノマー反応性の大きさの順位に対応するので、開始反応が律速であることがわかったがアクリロニトリルやメタクリル酸メチルなどに対して活性が極めて小さいことから、ラジカル活性点にモノマー選択性のあることを示した。

つぎに、ブタジエン重合後、スチレンとアクリロニトリルまたはスチレンとメタクリル酸メチルの高温3元2段共重合を行なうと、スチレンの存在下ではじめてアクリロニトリルまたはメタクリル酸メチルの共重合の起こることがわかり、ポリブタジエン—スチレン—アクリロニトリルまたはメタクリル酸メチルの新しい3元共重合法が可能になった。スチレンとアクリロニトリルの共重合曲線および相対反応性比などから、高温第2段重合がラジカル機構で進むことを明らかにした。

また、ブタジエン重合後のスチレンと他の極性ビニルモノマーの3元共重合、ブタジエン—イソプレン共重合後ビニルモノマーの3元共重合などにおいて、また、上記ブタジエンの代りにイソプレン、ニッケル系触媒の代りにコバルト系触媒を用いた共重合などにおいて、第2段のビニルモノマーは多くの場合モノマー反応性の大きさの順位に従う活性で、しかもホモポリマーの生成をほとんど伴わずに重合し、種々の新構造共重合体の得られることを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

重合反応において触媒の研究は重要であるが、この研究も固体酸やニッケル、コバルトの8族金属化合物をふくむ触媒を研究して、エチレン、プロピレンのオレフィンやブタジエン、イソプレンのジオレフィンの重合を行ない特長あるポリマーをつくっている。ことにイソプレンとスチレンとのグラフトポリマー、シス1,4と3,4結合の交互ポリイソプレンなど合成ゴムとしても興味ある新構造のポリマーを合成している。

その第一はシリカーアルミナーチタニアの固体酸にトリエチルアルミニウムを加えた触媒系で、これにより高密度ポリエチレン、イソタクトポリプロピレンが合成されることを見出した。また、これにさらに酸化ニッケルを含めた触媒によりブタジエンがシス1,4重合することを見出した。

つぎはニッケルカルボニル—ルイス酸、又はこれにトリエチルアルミニウムを加えた系の触媒をつく

り、これでシス 1,4 ポリブタジエンをつくった。また、この触媒系をイソプレンに應用して、シス 1,4 重合の他にトランス 1,4 重合、3,4 重合いずれかに制御できることに成功した。とくに面白いのはコバルト—フッ化ホウ素—トリエチルアルミニウム三成分系触媒でイソプレンより 1,4 結合と 3,4 結合が 1 : 1 になったポリマーをつくったが、これは新しい合成ゴムとして興味がある。このゴムは粘着性は悪いが耐老化性が極めて高い特長をもっている。

つぎに見出したポリマーはブタジエンとスチレンのブロックコポリマーである。ニッケル—フッ化ホウ素—トリエチルアルミニウム系触媒はシス 1,4 ポリブタジエンを与えるが、リビング重合の形ですすむことを利用して、つぎにスチレンモノマーを加えて高温にすることによりスチレンをグラフトできることを見出した。この反応のメカニズムは速度式、重合の活性化エネルギー、ラジカル重合停止剤の効果、臭化アルキルの重合促進効果、スチレンのポリマー中の分布など詳細にしらべ、特殊なグラフト 2 段共重合であることを結論している。この方法はスチレンの他、メタクリル酸メチル、アクリロニトリルなどのモノマーもグラフト共重合でき、また、イソプレンポリマーにもグラフト共重合できる。この方法によるスチレングラフトポリブタジエンはいわゆる A—B—A 型ブロックコポリマーと A—B 型コポリマーとの中間の性質を示す合成ゴムとしても興味あるポリマーである。ゴムの性質、位相差顕微鏡写真なども詳しく調べている。

以上のように、この論文は固体酸や 8 族金属化合物と有機金属化合物とを組みあわせた触媒系を研究し、ブタジエンやイソプレンの新しい構造のポリマーやグラフトポリマーをつくり新しい合成ゴムとしての評価も行なったものであり、学術的にも工業的にも貢献するところが少なくない。よってこの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。