

氏 名	藤 井 眞 幸 ふじ い ま ゆき
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 1121 号
学位授与の日付	昭 和 54 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	Studies on The Propylene Polymerization with High Performance Catalyst Based on Modified Titanium Chloride (変性塩化チタンを成分とする高性能触媒によるプロピレン重 合の研究)

論文調査委員 (主 査) 教 授 武 上 善 信 教 授 鍵 谷 勤 教 授 多 羅 間 公 雄

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は高分子石油化学製品として重要なポリプロピレン製造のための新しい優れた性能の重合触媒開発を目標に研究したところをまとめたものであって、序論および4章からなっている。

第1章は序論であって、この研究の目的を述べたものである。

第2章はファイバー状ポリプロピレンを重合によって直接的に製造するための触媒開発を目的とする研究について述べたものである。アスベスト、ガラスファイバー、パルプなどの存在下で四塩化チタンを AlEt_2Cl で還元するとファイバー状 TiCl_3 が得られることを見出し、この TiCl_3 と AlEt_2Cl とを組合せた触媒を用いて、溶液重合では例えば 2 mm 、巾約 10μ 、気相重合では例えば長さ $1\sim 2\text{ cm}$ 、巾 $50\sim 70\mu$ の高立体規則性ファイバー状ポリプロピレン粒が好収率で得られることを示し、顕微鏡観察とくに熔融物についての観察から担持に用いたファイバーがプロピレン粒の核に含まれていることを認めている。また、このようにして得たファイバー状ポリプロピレンはエチレン-プロピレン-ジエン系ポリマーのエマルジョンを加えることによって通常の抄紙法による合成紙の製造が可能となることを明らかにしている。

第3章はプロピレン重合に広く用いられている $\text{TiCl}_3\text{-AlEt}_2\text{Cl}$ 触媒系についてイソタクチシティ向上剤として報告されているメタクリル酸メチル (MMA と略記) の添加効果が TiCl_3 表面への MMA の選択的吸着によると考え、 TiCl_3 を MMA 存在下で粉碎したものを用いて触媒を作り、ヘプタン不溶部パーセントによって表示したイソタクチシティを89から最高94に迄向上させることを明らかにしたものである。上の場合には6%以上のMMAを用いると TiCl_3 の凝集が起るが、1モル%の酸素で処理した TiCl_3 を用いると MMA 量を30%まで増加しても凝集が起らず、イソタクチシティは MMA 量 $10\sim 12\%$ において98にも達することを示し、触媒性能におよぼす反応諸条件の影響を詳細に検討して、酸素処理 TiCl_3 を用いた場合についてポリマー量 3000 g/gTiCl_3 以上に至るまでポリマーの高立体規則性が維持されていることを指摘している。

第4章では MgCl_2 担持高活性重合触媒を得る方法を検討し、あわせてこの触媒を用いてのプロピレン

重合の挙動を検討している。著者は安息香酸エチルの存在下で粉碎した MgCl_2 を 1, 2-ジクロロエタンに溶解させた TiCl_3 と処理して得た触媒を用いるが、この方法は AlCl_3 および I_2 の共存下で TiCl_3 がジクロロエタンに溶解することを利用するものであって、フリーデル・クラフツ型反応における塩化アルキルの活性化と類似の機構による錯体化を経て溶解するものと推論している。

次にイソタクチックおよびアタクチック重合速度を解析し、前者については慶伊らが示したような活性増大期はないが活性減衰期および活性定常期を持ち、活性減衰の速度定数は Al/Ti 比によらず一定であるが重合初速度はこの比によって変動すること、定常期の重合速度は Al/Ti 比に影響されないこと、アタクチック重合は定常活性型であること、イソタクチック重合は Langmuir-Hinshelwood 型速度式で説明されうるが、アタクチック重合はこの型でも Rideal 型でも説明できないことなどを明らかにしている。

最後に著者は水素の添加が重合速度の低下とイソタクチシティの低下をもたらす原因は固相の吸着水素による連鎖移動推進のためのイソタクチック重合の抑制と考えられること、重合反応系に加えた安息香酸エチルが重合速度の低下とイソタクチシティの向上をもたらすのは安息香酸エチルがとくに触媒可溶部の方に容易に作用してアタクチック重合抑制に働くと考えられることなどを基に、触媒固相部はイソタクチック、可溶部はアタクチック重合に有効と考えられることを結論し、重合の活性化エネルギーについては反応温度 70°C 以上でマイナス値となることを示している。なお、本触媒は今までに例を見ない高活性の触媒である。

第 5 章では $\text{TiCl}_3\text{-AlEt}_2\text{Cl}$ 型触媒の触媒活性、生成ポリマーのイソタクチシティおよびかさ比重などを総合した触媒性能が本重合に先立っての触媒の予備処理によって顕著に改良されうることを示している。著者はプロピレンの予備重合を行なわせることが有効であり、立体規則性を同じ水準に保ったままで重合温度を 10°C 上昇させること、即ち与えられた反応器を用いてのポリマー生成量を著るしく増大させることを見出している。次にこの予備重合処理法を MgCl_2 担持 $\text{TiCl}_3\text{-AlEt}_3$ 系触媒に適用した場合の結果について述べ、予備重合処理のない場合には活性減衰型であるが、予備重合処理を行なった場合には減衰型に定常型活性部も加わって来ることを示し、活性減衰の形は両者について同じであることを考え合せて、予備重合処理中に減衰型活性部から定常型活性部への部分的転換が起っていることを明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

プロピレン重合触媒についてはポリプロピレンが工業的に製造されるようになって後も多年にわたって極めて多くの研究が行なわれ優れた性能の触媒が開発されて来ているのであるが、とりわけ高イソタクチシティポリプロピレンを与える高活性の触媒に対する要望は極めて強く、本論文はこの要望に応じて優れた性能の触媒を見出すことに成功すると共に、重合によってファイバー状ポリプロピレンを直接に生成するような新しい触媒の研究をも行なっているものであって、その成果は次にまとめるとおりである。

(1) ファイバー状の担持物質の存在下で TiCl_4 を還元して得たファイバー状 TiCl_3 を用いて触媒を作り、これを用いてファイバー状ポリプロピレンを好収率で得ることに成功し、あわせてこのポリプロピレンからの合成紙製造についての基本的検討を行なった。

(2) ボールミル中メタクリル酸メチルの存在下で粉碎処理した TiCl_3 と AlEt_2Cl とを組合せた触媒で

は生成ポリプロピレンのヘプタン不溶部は94%に向上し、酸素処理後同一処方で調製した触媒では生成ポリプロピレンからのアタクチック部の抽出除去が不要と考えられるまでアタクチック部を減少させることができた。

(3) MgCl_2 担持高活性重合触媒を得る方法を検討し、安息香酸エチルの存在下で粉碎した MgCl_2 を1, 2-ジクロルエタンに溶解させた TiCl_3 で処理して得たものに AlEt_3 を組合せた触媒が極めて高い活性を持ち、生成ポリプロピレンのイソタクチシティも高く、生成ポリプロピレンからの触媒除去工程を要しないような高性能触媒の開発を行なうことができた。また、この優れた性能の触媒の挙動を重合速度論の立場から研究して活性触媒の形態を明らかにした。

(4) 上に得た触媒に関連して、本重合に先立って予備重合を行なわせることにより触媒の予備処理を行なうことが触媒の活性向上に有効であることを見出し、この場合についても触媒反応の速度論的解析を行った。

これを要するに本論文は工業的に重要なプロピレン高重合触媒について、イソタクチシティの高いポリプロピレンを与える高活性の触媒の探索を行なって新しい極めて優れた性能の触媒を見出すと共にファイバー状ポリプロピレンを与えるような重合触媒の開発にも成果をおさめ、学術的には重合反応の速度論的検討によってイソタクチックおよびアタクチック重合のそれぞれの触媒作用の解明に努め若干の新しい知見を得ているものであって、工業上、学術上寄与するところが少なくない。

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。