

Title	オレフィン重合用高活性触媒に関する研究
Author(s)	豊田, 昭徳
Citation	大阪大学, 1989, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1808
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・(本籍)	とよ 豊	た 田	あき 昭	のり 徳
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	8895	号	
学位授与の日付	平成元年11月30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	オレフィン重合用高活性触媒に関する研究			
論文審査委員	(主査)			
	教授	竹本	喜一	
	(副査)			
	教授	村井	真二	教授 松田 治和 教授 大城 芳樹
	教授	園田	昇	教授 笠井 暢民

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、オレフィン重合用高活性触媒の活性点の性質を把握すること、および活性点の性質を制御する方法を明らかにすることを目的とした研究成果をまとめたもので、緒言、本文7章および結論から成っている。

緒言では、本研究の背景、目的および意義を明らかにしている。

第1章では、高活性触媒開発の社会的意義を述べるとともに、今日工業的には主流として用いられている塩化マグネシウム担持型チタン系触媒研究の歴史、および現状に関して検討を加えている。

第2章では、近年注目を集めている線状低密度ポリエチレン開発の目的・製造法をはじめ高圧低密度ポリエチレンとの物性の比較や、線状低密度ポリエチレン物性におよぼす諸因子に関して論ずるとともに、高活性塩化マグネシウム担持型チタン系触媒開発の考え方、さらには、塩化マグネシウムと塩化チタンの相互作用および線状低密度製造用の触媒に要求される触媒性能について明らかにしている。

また第3章では、線状低密度ポリエチレン製造法の基礎的研究として、オキシ塩化バナジウムとトリオクチルアルミニウムとを予め接触させたのちトリエチルアルミニウムとクロロホルムとを組み合わせた系を用い、170℃にて溶液重合し、相手モノマーとしてプロピレン、ブテン-1、または4-メチルペンテン-1の系で検討を行い、塩化マグネシウム担持型チタン系触媒とトリエチルアルミニウムの系での結果と比較している。第4章では、ポリプロピレン製造用触媒として塩化マグネシウム・塩化チタン触媒とトリエチルアルミニウム・安息香酸エチルとの組み合わせ系をとり上げ、プロピレンの重合を行って、活性点に幅広い性質の分布のあること、安息香酸エチルは活性点の形成に直接関与していること、またこのものは低立体規則性の活性点を被毒する作用をもつこと、などを示している。さらに第5

章では電子供与体として安息香酸エチルおよびテトラメチルピペリジンを用いて、それぞれの作用をしらべ、効率に差のあることを明らかにしている。

第6章では高活性の塩化マグネシウム・塩化チタン触媒および非担持型触媒である塩化チタン系を用いたスチレンの重合を行い、プロピレンの場合との比較で各系の特徴および高活性触媒系活性点の性質をしらべている。また第7章では可溶性かつ不均一系の塩化マグネシウム担持型チタン触媒系に匹敵する高立体規則性能をもつエチレンビスインデニルハフニウムジクロリド・メチルアルモキサン触媒系を用いてプロピレンの重合を行い得られるポリプロピレンの分子量分布が重合温度に強く影響されることを見出している。これらの結果をもとに活性点の性質について考察を加えている。

結論では、本研究で得られた主要な知見を総括している。

論文の審査結果の要旨

本論文は、工学的見地から特にすぐれたオレフィン重合用の高活性触媒を開発することを目的として行われた研究成果をまとめたもので、その主な成果を要約すると次のとおりである。

- (1) 線状低密度ポリエチレンの製造に用いられている塩化マグネシウム担持型チタン系触媒を合成する方法として、塩化マグネシウムと塩化チタンの共粉砕法を検討し、得られたポリエチレンの性質向上のための諸因子を解明し、製造法の大幅な合理化への可能性を明示している。
- (2) 塩化マグネシウム担持型チタン触媒に対する安息香酸の添加効果を研究し、これが高立体規則性ポリマーの収率の増加とその規則性の向上を同時に達成することを示している。
- (3) 同じ触媒系を用いてスチレンの重合を検討し、プロピレンの場合との活性点の相違、その反応機構などをくわしく研究して基礎的な知見を得ている。
- (4) またこれらの触媒系に関連して、他の新しい重合触媒系を開発し、とくにエチレンビスインデニルハフニウムジクロリド・メチルアルモキサン触媒系によるプロピレンの重合で立体規則性の高いポリマーの合成に成功している。

以上のように本論文は、高分子化学の合成、物性両面に関して多くの有益な基礎的、工学的知見を与えたもので、その成果は高分子化学および有機合成化学分野に貢献するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。