

Title	高融点シンジオタクチック1, 2-ポリブタジエンの合成とこれを原料とする炭素繊維の製造研究
Author(s)	芦高, 秀知
Citation	大阪大学, 1983, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/24509
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	あし 芦	だか 高	ひで 秀	とも 知
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	6209	号	
学位授与の日付	昭和58年11月15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	高融点シンジオタクチック1,2-ポリブタジエンの合成とこれを原料とする炭素繊維の製造研究			
論文審査委員	(主査) 教授 村橋 俊一			
	(副査) 教授 寺西士一郎 教授 畑田 耕一 教授 野桜 俊一			
	教授 中村 晃			

論 文 内 容 の 要 旨

シンジオタクチック1,2-ポリブタジエン(s-PB)は, Nattaによって融点154℃のものが合成されているが, その1,2-含量は90%である。これより立体規則性の高いs-PBの合成は極めて困難でこれまで得られていなかった。著者らは, Co-CS₂系触媒を開発し, 216℃に達する立体規則性の著しく高いs-PBの合成に成功するとともに, 80℃の低融点のs-PBまで自由にコントロールして得られることを見出した。このCo-CS₂系触媒を用いる高融点s-PBの合成とその応用は興味深く, また工業的にも重要な研究課題である。

第1編では, Co-CS₂系触媒による1,3-ブタジエンのシンジオタクチック重合反応の全容を明らかにするとともに, s-PBのキャラクタリゼーションを行い, 重合機構の解明を行なった。第1章では, これまでに知られたs-PB重合触媒と立体規制における有機アルミの重要性について明示し, かかる研究上の問題点と本研究の意義について述べた。第2章では, Co-AIR₃-CS₂触媒によるs-PB重合挙動を明確にした。シンジオタクチック重合反応は, Coのブタジエン錯体にCS₂が配位した錯体が触媒となり開始される。第3章では, Coのブタジエン錯体がブタジエンの鎖状2量触媒のCo(C₄H₆)(C₈H₁₃)であることを証明し, これとCS₂の組合せによるシンジオタクチック重合の挙動を検討した。第4章では, 種々の有機アルミとCoの組合せの系にCS₂を共在させて重合の立体規制における有機アルミの役割を明確にした。有機アルミの還元能によりCoの原子価が決まり, CS₂が配位するかどうかが決まる。第5章では, シンジオタクチック重合反応の立体化学を検討し, 1,3-ブタジエンの2重結合がシス開鎖することを証明し重合活性種の構造を決定した。第6章では, 高融点s-PBのキャラクタリゼーションを新手法を開発して行なった。第7章では, 2~6章の結果を総括し, Co-CS₂系触媒によるブタジ

エンのシンジオタクチック重合機構を考察した。

宇部興産(株)は、Co-CS₂系触媒を用いて合成した204℃の高融点の繊維状s-PBによって補強されたシス-1,4-ポリブタジエンゴム(VCR)を開発し、1980年より商業生産に入った。VCRは、成形加工性・耐疲労性・引裂強度などが優れた高硬度ゴムであり、省エネルギー、軽量化が要求される自動車のラジアルタイヤ用ゴムとして使用されている。

第2編においては、高融点s-PBを原料とする高性能炭素繊維の製造法を検討した。第1章では、かかる研究の問題点と意義を明確にした。第2章では、s-PBの熱架橋防止に顕著な効果を示す熱安定剤として3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルオキシ基をもつ化合物を示した。第3章では、炭素繊維用の細繊維の熔融紡糸を検討した。第4章では、s-PB繊維から炭素繊維を製造するには、AlBr₃により環化架橋後、熔融イオウによって脱水素する方法が最適と結論した。第5章では、AlBr₃-イオウ処理法炭素繊維製造の最適条件を決定した。得られた1,400℃焼成炭素繊維は、強度16.7t/cm²、弾性率1420t/cm²であり、3,000℃で20%延伸すると強度20t/cm²、弾性率4,010t/cm²の高性能炭素繊維が得られた。第6章では、s-PBを原料とする炭素繊維の製造法の問題点を示した。

論文の審査結果の要旨

ブタジエンを規則的に重合させると、シンジオタクチック1,2-ポリブタジエン(s-PB)が得られる。これまでに90%規則的な融点154℃のものが合成されているが、著者はコバルト-二硫化炭素系触媒を開発し、立体規則性の極めて高い融点216℃のs-PBを合成すると共に、80℃の低融点s-PBまで自由に制御して合成することに成功している。このCo-CS₂系触媒による高融点s-PBの構造は、赤外、H¹およびC¹³NMRスペクトル等により解析され、ブタジエンの二重結合がシス開鎖して生成し、コバルトのブタジエン錯体に二硫化炭素が配位した錯体が真の触媒であることが明らかにされている。

Co-CS₂系触媒を用いて合成した融点204℃の繊維状s-PBによって補強されたシス-1,4-ポリブタジエンは、1980年より工業的に生産されている。これは成形加工性、耐疲労性、引裂強度が優れた高硬度ゴムとして、自動車のラジアルタイヤ用ゴムに使用されている。

著者はs-PBを原料として高性能炭素繊維の製造を行なっている。高融点のs-PBを変質させずに熔融紡糸することは困難であるが、3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル基を持つ化合物が熱架橋紡糸剤として最適であることを見出し、s-PB繊維の製造に成功した。次いで、炭素繊維を製造する方法を詳細に検討して、臭化アルミニウムにより環化架橋後、熔融硫黄によって脱水素する方法を見出し、高性能炭素繊維の製造に成功している。

以上、本研究は選択的にs-PBを製造する触媒反応を見出し、その触媒機構を解明して、ジエン類の重合研究の進歩に寄与する所大きく、また高融点s-PBを用いてラジアルタイヤ用ゴムや炭素繊維の新工業材料の開発に貢献している。

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。