

Title	高融点シンジオタクチック1,2-ポリブタジェ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	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

高融点シンジオダクチック 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

昭和58年8月

声高秀 翔

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

昭和58年8月

高

秀

知

芦

緒

本研究は,著者が宇部興産㈱高分子研究所において永坂博士・上野博士の御指導のもとに 行なった Co-CS2 系触媒プタジエン重合によるシンジオタクチック 1,2 ーポリプタジエ ンの製造と炭素繊維への利用研究の成果を記述したものである。

今日, ブタジエン重合体の工業は極めて重要であり多彩である。ブタジエンホモボリマー に限定してもシス 1,4-ポリブタジエンを筆頭に,トランス 1,4-ボリブタジエン,35 ~40%のシス構造をもつジエンゴム,低融点シンジオタクチック 1,2-ポリブタジエン, 液状ゴムなどが市販され,国内だけでも年産二十数万tの規模に達している。ブタジエンは 安価なモノマーであるので,新規なブタジエンポリマーやブタジエンポリマーを原料とする 高付加価値製品の研究開発が今なお盛んに進められている。

シンジオタクチック 1,2-ボリブタジエン(以後s-PBと略す)は、1955年に初めて 合成され¹⁾ その翌年にはNattaとCorradiniによりその結晶構造が報告されている²⁾ 用いら れた融点154℃の s-PB はビニル含量が90 %程度で立体規則性は高いものではない。結晶 化度15~25%,融点70~85℃のゴムと熱可塑性樹脂の中間の性質を有するs-PB が突 き破り強度,酸素・炭酸ガス透過性,自己粘着性などユニークな特長を持ったフィルムを与え ることが見出されJSBにより世界で初めて企業化された^{3,4)} そして包装材料・各種履物底 材,チューブ,ホースなど熱可塑性樹脂としてだけでなく,スポンジや硬度ゴム製品などに 販路を広げつつある⁵⁾ これまで,熱可塑性樹脂領域の s-PB が企業化された例はない。これ は、1)活性の高い重合触媒がなかった。2) s-PB の熱安定剤がない。3) 特長のある用 途がなかったなどのためと考えられる。

杉浦,上野らによりこれまでにない高い結晶性を有する s-PB が可溶性コバルト化合物-トリアルキルアルミニウム-OS2触媒により高活性で得られることが著者の所属する宇部興 産㈱高分子研究所において見出された。コバルト塩とトリアルキルアルミニウムの組合せは プタジエンの鎖状2量化触媒であり[?] 二硫化炭素が鎖状2量化触媒をシンジオタクチック 1,2-重合触媒にかえていることになる。二硫化炭素はチーグラーナッタ触媒の触媒毒とし て知られ⁸, この触媒効果は驚くべきものである。

著者は1970年より1982年7月までこの触媒系によるs-PBの重合とその用途開発に 従事した。本研究の目的の一つはコバルトー二硫化炭素系触媒プタジエン重合によるs-PB の生成条件と触媒の作用を明らかにしてこれまで試みられなかったs-PB重合機構を考察す ることである。

得られた s-PBは80℃の低融点のものから216℃に達する高融点のものまであり、これらは反応性の高い側鎖二重結合をもった一連の興味深い新規材料である。永坂博士と著者らはこの新規材料を付加価値の高い炭素繊維の製造原料とすることを試みた。本研究のもう

(1)

一つの目的は高融点高結晶性 s-PBの性質,反応性を明らかにし,これを利用して炭素繊維への用途を拓くことである。1980年代は複合材料の時代といわれ強化剤の炭素繊維がその中で最も重要を位置を占めるだろうと予想されている⁹,現在,工業的を炭素繊維材料はポリアクリロニトリル及び石油ビッチであるが,ポリアクリロニトリルを原料とする場合は熱処理工程でシアン化水素を大量に発生するという欠点があり収率も低い。石油ビッチを原料とする場合,収率は高いが前駆体繊維が比較的脆く取り扱いが困難である。s-PBを用いることによって公知原料からの炭素繊維製造法にみられる欠点を解消し高品質の炭素繊維を高収率で得ることができれば工業的にも価値あるものと考えられる。

筆者は本研究の最後の4年間 s-PB強化シスポリブタジエンの研究開発に従事した。これは UBEPOL-VCRの商品名で企業化され,現在ラジアルタイヤ用ゴムとして使用されている。¹⁰⁾ 本論文中,研究論文として学会誌に発表または投稿中のものは次の通りである。

 Melt Spinning of Syndiotactic 1,2-Polybutadiene for Preparation of Carbon Fibers

H. Ashitaka, Y. Kusuki, Y. Asano, S. Yamamoto, H. Ueno and

A. Nagasaka, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 21, 1111 (1983)

Preparation of Carbon Fibers from Syndiotactic 1,2-Polybutadiene
 H. Ashitaka, Y. Kusuki, S. Yamamoto, Y. Ogata and A. Nagasaka,

submitted for publication

Syndiotactic 1,2-Polybutadiene with Co-CS₂ Catalyst System. I
 Preparation, Properties and Application of Highly Crystalline Syndiotactic
 1,2-Polybutadiene

H. Ashitaka, H. Ishikawa, H. Ueno and A. Nagasaka, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 21, 1853 (1983)

4. Syndiotactic 1,2 - Polybutadiene with Co-CS₂ Catalyst System. Il
 Catalysts for Stereospecific Polymerization of Butadiene to Syndiotactic
 1,2 - Polybutadiene

H. Ashitaka, K. Jinda and H. Ueno, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 21. 1951(1983)

5. Syndiotactic 1,2-Polybutadiene with Co-CS₂ Catalyst System. II
¹H- and ¹³C-NMR Study of Highly Syndiotactic 1,2-Polybutadiene H. Ashitaka, K. Inaishi and H. Ueno, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 21, 1973 (1983)

6. Syndiotactic 1, 2 - Polybutadiene with Co-CS₂ Catalyst System. N Mechanism of Syndiotactic Polymerization of Butadiene with Cobalt Compounds - Organoaluminum - CS₂

H. Ashitaka, K. Jinda, and H. Ueno, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 21, 1989 (1983)

本研究に関する特許出願は以下のとおりである。

(1)	「シンジオタクチック 1,	2ーポリプタジエンの溶	融紡糸方法	」 特公昭50-10,417
	永坂 晃,上野治夫,	芦高秀知, 楠木喜博,	星野貞夫,	上條博造
(2)	「炭素製品の製造方法」	特公昭50-39,420		
	永坂 晃,芦高秀知,	楠木喜博, 吉永利宗,	尾田伝一	and a second s
(3)	「炭素製品の製造方法」	特公昭50-39,421		
	永坂 晃,芦高秀知,	楠木喜博, 吉永利宗,	尾田伝一	$\phi_{i} = -\frac{1}{2} \left[-\frac{1}{2} \left[-\frac{1}{2} \right] \right]$
(4)	「炭素製品の製造方法」	特公昭50-39,422		
	永坂 晃,芦高秀知,	楠木喜博,尾田伝一,	飯沼晃一	
(5)	「炭素製品の製法」 特公	8昭50-39,423		and the second
	永坂 晃,岩井 正,	岡本秀正,芦高秀知,	尾形義明	алан Алан (1997) айт сайт сайт (1997) ••••
(6)	「炭素製品の製造方法」	特公昭50-39,424		
	永坂 晃,岩井 正,	岡本秀正,芦高秀知,	尾形義明	
(7)	「炭素製品の製法」 特分	8昭50-39,425		
	永坂 晃,芦高秀知,	楠木喜博,尾田伝一,	飯沼晃一	
(8)	「炭素製品の製造方法」	特公昭50-39,426		
	永坂 晃,芦高秀知,	楠木喜博,山本修二	•,	
(9)	「炭素製品の製造法」 特	₣公昭50-39,631	•	
	永坂 晃,芦高秀知,	楠木喜博, 吉永利宗		
(10)	「炭素製品の製法」 特分	\$昭50-39,632	, -	
	永坂 晃, 芦高秀知,	楠木喜博, 吉永利宗		
(11)	「炭素製品の製造方法」	特公昭50-39,634		
	永坂 晃, 芦高秀知,	山本修二,尾形義明		
(12)	「炭素製品の製法」 特分	8昭51-23,399		
	永坂 晃,芦高秀知,	楠木喜博,山本修二,	尾形義明	
(13)	「炭素製品の製造方法」	特公昭 51 - 7,211		
	永坂 晃,芦高秀知,	吉永利宗		
(14)	「炭素製品の製造方法」	特公昭51-24,471		
	永坂 晃,芦高秀知,	楠木喜博,尾形義明		
(15)	「炭素製品の製法」 特分	8昭51-24,470		
	永坂 晃, 芦高秀知,	楠木喜博, 尾形義明,	山本修二	
(16)	「炭素製品の製造法」	穿公昭 5 1 − 2 4, 4 6 9		
	永坂 晃, 芦高秀知,	楠木喜博,尾形義明,	山本修二	
(17)	「シンジオタクチック 1,2	-ポリプタジエンの溶融	,紡糸方法」	特公昭 51 – 33,207
	永坂 晃,芦高秀知,	楠木喜博,尾形義明		

(18) 「炭素繊維の製造法」 特公昭52-21,605

永坂 晃, 芦高秀知, 楠木喜博, 吉永利宗, 尾田伝一

- (19) 「補強ポリプタジエンゴムの製造法」 特開昭56-88,409芦高秀知,大泉恭平,陣田一也,稲石種利
- (20) 「補強ポリプタジエンゴムの製造法」 特開昭 56-88,408
 芦高秀知,陣田一也,稲石種利
- (21) 「1,3-ブタジェンの重合方法」 特開昭56-88,410
 芦高秀知,陣田一也,稲石種利
- (2) 「1,2-ボリブタジェンの製造方法」 特公昭56-18,127
 永坂 晃,上野治夫,矢野武文,芦高秀知,井上俊宏,田村雅範,室岡栄治
- (2) 「補強ポリプタジエンゴムの製造法」 特開昭57-125,206
 上野治夫, 芦高秀知, 陣田一也, 稲石種利, 中島晃一, 渡辺政夫
- (2) 「補強ポリブタジエンゴムの製造法」 特願昭 56-208,107
 前原信則,字多田 紀文,小田泰史,芦高秀知,石川英雄
- (25) 「補強ポリプタジエンゴムの製造方法」 特顧昭56-208,108
 前原信則, 宇多田 紀文, 小田泰史, 芦高秀知, 石川英雄
- (26) 「1,2-ポリプタジエンの製造方法」 特開昭55-120,611
 芦高秀知,陣田一也,稲石種利,室岡栄治,大泉恭平,栗原秀夫
- (27) 「補強ポリプタジエンの製造法」 特願昭57-10,923
 上野治夫, 芦高秀知, 陣田一也, 中島晃一
- (28) 「補強ジェンゴムの製造方法」 特願昭57-69,649
 上野治夫, 芦高秀知, 陣田一也, 中島晃一
- (29) 「補強ポリプタジエンの製造法」 特願昭 57-174,017
 上野治夫,芦高秀知,中島晃一
- (30) 「1,3-ブタジェンの重合方法」 特顧昭57-179,150
 上野治夫,芦高秀知,中島晃一
- (31) 「補強ポリブタジエンゴムの製造法」 特顧昭 57-125,063
 前原信則, 宇多田 紀文, 小田泰史, 芦高秀知, 石川英雄
- (32) 「補強ポリプタジエンの製造法」 特願昭 57-183,749
 前原信則,字多田 紀文,小田泰史,芦高秀知,石川英雄
- (33) 「補強ボリブタジエンの製造法」 特願昭57-214,706
 上野治夫,芦高秀知,陣田一也,中島晃一
- (34) 「補強ポリプタジエンの製造法」 特願昭58-36,690
 前原信則,字多田紀文,小田泰史,芦高秀知,石川英雄
- (35) 「1,2-ポリブタジエンの製造方法」 特開昭58-34,816
 上野治夫,芦高秀知,陣田一也,中島晃一

副論文は以下の通りである。

- 10,11-Dihydro-5H-dibenzo [a,d] cycloheptenylidene
 守谷一郎,村橋俊一,吉永宇宙男,芦高秀知, Bull. Chem. Soc. Jpn., <u>40</u>, 1506(1967)
- 2. Flash Photolysis of 5-Diazo-10, 11-dihydrodibenzo[a, d] cycloheptenylidene
 I. Moritani, S. Murahashi, H. Ashitaka, K. Kimura, H. Tsubomura,
 J. Am. Chem. Soc., 90, 5918 (1968)

		

次

第	1	編	高	系融点シンジオタクチック 1.2-ポリプタジエンの合成	page
	第	1	章	緒 言	1
	第	2	章	Co(acac)3-AlEt3-CS2 触媒を用いるブタジエンの重合	5
	第	3	章	Co(C4H6)(C8H13)-CS2系触媒を用いるブタジェンの重合	15
	第	4	章	CS2-可溶性コバルト化合物ー有機アルミニウム触媒を用いる	
				ブタジエンの重合	22
	第	5	章	成長反応の立体化学と活性種の構造	3 5
	第	6	章	高結晶性 s-PBのキャラクタリゼーション	42
	第	7	章	総括討論:Co-CS2系触媒を用いるシンジオタクチック重合の機構	61
	結		論		68
	引	用	文 献		70
第	2	編	直	高融点シンジオタクチック 1.2-ポリプタジエンを原料とする	
			炭	素繊維の製造研究	
	第	1	章	緒 言	77
	第	2	章	シンジオタクチック 1,2-ポリプタジエンの熱架橋防止剤	84
	第	3	章	溶融紡糸	91
	第	4	章	不融化・脱水素反応とこれらの組合せによる各種炭素繊維製造	
				法の比較	101
	第	5	章	高融点シンジオタクチック 1,2 - ポリブタジエンを原料とする	
				AlBr ₃ – イォウ法炭素繊維の製造	114
	第	6	章	総 括 討 論	127
	結		論		133
	引	用	文 献		134

謝

辞

,

第

1

編

第1編 高融点シンジオタクチック 1,2-ポリブタジエンの合成

第1章 緒 言

Ziegler Natta 触媒によって不可能と考えられていた立体規則性ポリジェンが製造できる ようになったのは1950年代中頃である。それ以来,報告されたジェン重合触媒の特許や文 献は莫大な数にのぼっている。ポリブタジェンの4つの立体規則性ポリマー(cis - 1, 4,trans-1, 4, syndio-1, 2, iso - 1, 2) も主として Natta グループにより1950年代に全 て合成され構造決定された¹⁰

シンジオタクチック 1,2 - ポリプタジエン(s-PB)は1955年Nattaらにより合成さ れ¹) 彼らによって結晶構造解析も行われた²) Nattaらのs-PBは,融点が約154℃,1,2 構造は約90%とあまり高いものではない。その後,種々のs-PB重合触媒が開発されTi, Cr, V, Mo, Fe, Co, Pd などの金属を含む触媒が知られている(表1-1参照)。中でも Co触媒が重合活性及び立体規則性の高いs-PBを与える。

Susaはコバルト化合物とAIR3又はAIR3とAIR2Xの混合物(R=アルキル,X=ハロゲ ン)からなる触媒により実際上純粋な高結晶性 s-PB を得たと報告した²⁰⁾LongiaveとCastelli も可溶性コバルト塩と(Et2Al)2O, (Et2Al)2N Ph, Et2Al-N(Ph)-AlEtClの組合せ で、高結晶性 s-PB が得られると報告した¹⁹⁾しかしながら、コバルト塩とAIB。の組合 せはブタジエンの鎖状2量化触媒ⁿであり可溶性コバルト-AlR₃-H₂Oの組合せはシス1, 4-1,2 等量重合反応触媒³⁷⁾であってシンジオ重合反応は起らない。この系統の触媒は反応各 成分の添加順序,熟成条件,不純物,溶剤など各種条件の影響に敏感で少しの条件の差で生 成するポリマーの微細構造が乱れたり全く重合しなくなったりするので、 何らかの考察を進め るためには非常に詳しい条件の規定がなければならない。11.380 Susa らの条件の記述は,不充 分であるがコバルト系触媒によって非常に高い立体規則性をもった s-PB が得られたことは 間違いないであろう。世界で初めて企業化された低結晶性 s-PB 重合触媒もコバルト系 (CoBr2 [PPh3]2-Al (i-Bu)3-H2O)^{4,24)}である。Co塩-AlR3 とジメチルフマレートな ど適当なジエノフィルの組合せて約150℃の融点をもつ s-PB が得られ^{22,23)}Co(SCN)2-(AIEtCl)₂ SO₄ により約130 Cの s-PB が得られた²¹⁾ 杉浦,上野らにより高結晶 s-PB 重 合触媒のCo-AlR₃-CS₂が報告²⁵⁾されて以来,種々のイオウ化合物が検討され,フェニル イソチオシアネート²⁸⁾もCo-有機アルミの組合せにより s-PB 重合触媒になることが見出さ れた。重合活性はCS2系に比較するとかなり低いが高結晶性 s-PBを与えた。H2S²⁶⁾やギサ ントゲン酸化合物²⁷⁾についても報告されたが、追試した結果、H2Sの場合はs-PBは得られ なかった。キサントゲン酸化合物については低収量ではあるが s-PB が得られた。しかした

- 1 -

がら重合系内にはかなりの量の CS_2 が検出された。キサンドゲン酸化合物が有機アルミにより分解され、生成した CS_2 が重合に関与していると考えられる。これまでに知られている s-PB重合触媒中でCo-有機アルミニウム- CS_2 触媒が立体規則性の著しく高いs-PBを最も高活性で与える。

金	a~PB 重合触媒	文		
属		結晶化度	献	eis-PB重合触碟
Ti	$Ti(OR)_4 - AIR_3, AI(NEt_2)_3$ $Ti(NEt_2)_4 - AIEt_3, AIHCl_2OEt_2$	low	1 12	TiI4-AIR3 ²⁹⁾ TiCl4-AIR3-I2(ヨウ素化初) ³³⁾
v	$\begin{pmatrix} V (acac)_{3} \\ VO (OR)_{3}, VO (acac)_{2} \end{pmatrix} - AlEl_{3}$	low	13 14	
Cr	$\begin{pmatrix} Cr(acac)_3, Cr(PhCN)_6 \\ Cr(Co)_5 Py \end{pmatrix} - AIR_3$	low	15	$Cr(\pi - C_4H_7)_3 - (HCI, CCI_3COOH)^{313}$
Мо	M02 (acac)2, M0Cl5 M0 (acac)3 M0O2 (OR)2	low	11 16	
Fe	$ \begin{array}{c} FeCl_{3} \\ Fe(acac)_{3} \end{array} - AlEt_{3} - \begin{pmatrix} PX_{3} \text{ or } SbX_{3} \\ P(OR)_{3} \\ P(OX)_{3}, PR_{3} \end{pmatrix} $	low .	17	
Pd	PdCl2, K2 PdCl4, (NH4)2 PdCl4	low	18	
	Co化合物-(El2Al)2(), EtCIAI-N(Ph)-AlE12?	very high?	19	$Co_2 (CO)_8 - A1Et_2 CI^{31}$
	Co化合物-AIR3. AIR3-AIR2CI ?	very high?	20	A1E1+C1-H+O ³²⁾
12	$C_0 (SCN)_2 [P(C_6H_5)_3]_2 - (Et_2AI)_2 SO_4$	low	21	Co化合物 AlEtaCla-n n=1, 1.5 33) AlEtaCl-BFa+OEta 34)
	Co化合物-AIR3- (マレイン酸ジエステル) Co-π-錯体	high	22 23	Sn Et ₂ – A1Br ₃ ³⁵⁾
	CoBr2 (PPh3)2 - AIR3 - H2O	lów	24	$Co(C_4H_6)(C_8H_{23})$ - $CCl_3COOH \text{ or } BF_3 \cdot OEt_2^{-36}$
Co	Co化合物-AIR₃-(CH₃)₂N(CH₂)₂N(CH₃)₂+SOCI₂	high	25	
	Co化合物- $\binom{A1R_3(+H_2O)}{A1R_3+A1R_2Cl}$ - $\binom{H_2S?}{(R-O-C-S-)_2}$	very high	26 27	
1	Co化合物-(AIR3+AIR2CI)-PhNCS	very high	28	
	Co化合物 - AIR3 - CS2	very high	6	

表 1-1 s-PB 重合触媒と cis-PB 重合触媒

。?記号は追試できなかったものを示す。

- 2 -

Ziegler Natta 触媒,又は遷移金属錯体触媒によるブタジエン重合においては特定の遷移 金属が特定のボリマー構造を規制するのではなく,Ti,Co,Cr,Ni,Pd,Mo などの遷移 金属はそれぞれアルミニウム化合物を含めた配位子の種類を変えることにより cis-1,4-PB, trans-1,4-PB又は1,2-PBを与える。金属と配位子の組合せが立体規制に重要 である¹⁰表1-1に示したように酸性度の高い有機アルミニウムや電気陰性度の大きい配位子 の配位した金属錯体からシス-1,4-PBが得られ、酸性度の低い有機アルミニウムや電気陰 性度の小さい配位子の配位した金属錯体から1,2-PBが得られる。アルミニウムや電気陰 性度の小さい配位子の配位した金属錯体から1,2-PBが得られる。アルミニウム化合物は、 遷移金属に適した酸化状態にまで還元あるいは酸化すると同時に遷移金属の一配位子として 不安定な酸化状態にある遷移金属を安定化し、そしてその錯体に対応したミクロ構造のポリ ブタジェンが生成すると考えられる。

立体規制のメカニズムはまだよくわかっていない。歴史的には① $\pi - T$ リル末端説^{39,40,41)} ②モノマー配位説^{42,43,44)}③モノマーの配位とポリマー末端の両者関与説⁴⁵⁾④尾部配位(back biting coordination)説^{46,47)} などで説明される。Ziegler Natta 触媒では,活性種の構造に 関する実験的裏づけをとるのが困難であり決め手がない。しかしながらアルキル置換ブタジ エンの重合や $\pi - T$ リル錯体触媒ジエン重合の¹H-NMR 研究などにより, 1,4-構造を与 える活性種が $\pi - T$ リル構造をとっていることが明らかとなり,立体規制が $\pi - T$ リル末 端の構造によって行われる説^{48,49,50)}が有力となっている。

1.2-ボリブタジェンは π -アリル末端の C-3 炭素へ,金属に単座配位して活性化され たブタジェンが攻撃するメカニズムで説明される⁴²⁾が、明確な証拠があるわけではない。 s-PBの生成機構はほとんど取り扱われていない。竹内らは、Co(acac)₂-AlEt₃-H₂O-PR₁R₂R₃ (R₁ R₂ R₃ はエチル又はフェニル)触媒1.2-重合において、R₁ R₂ R₃ が 全てフェニル基の場合にのみシンジオタクチック構造となり、一つでもエチル基に置換され るとアタクチック構造になることを見出した²⁴⁾彼らは、トリフェニルホスフィンの立体的重 ばりが特に大きいことに着目し、シンジオタクチック構造の生成を配位子の立体障害の効果 と考えている。彼らによると、1.2-PB の生成は、ホスフィンが配位することによりブタ ジェンの配位座が一つに制限されるためと考えているので、ポリプロピレンの生成と同様に 活性種を考える^{51.52)}と、ホスフィンを含む触媒の立体的重ばりによってシンジオ構造を与え たことになるが、この規制は逆にアイソタクチック構造生成に有利になるはずであって、 s-PB生成機構ではない。

可溶性コバルト化合物-AlR₃-CS₂ 触媒はこれまでにない高融点s-PBを高活性で与える⁵³⁾が、 Co-AlR₃の組合せは鎖状2量化触媒である。CS₂はブタジエンの鎖状2量化触媒を高融点 s-PB 重合の触媒にかえていることになる。触媒毒としてのイメージの強いCS₂のこのよう な特異な触媒作用は驚くべきものがある。

Co と AlEt₂ Cl - H₂O 又はAlEt_{1.5} Cl_{1.5}の組合せは工業的に重要なシス重合触媒であり、シ ス-1、4 - 含量は 99 %に達する。有機アルミを酸性度の低いAlEt₃ に変えると鎖状2量化

- 3 -

触媒となり、さらにこの系にCS2を存在させると1、2-含量99.7%、シンジオタクティシ ティ99.6%に達するs-PBが得られる⁵⁴⁾同じCoから配位子を変えるだけで、このような 生成物の構造の著しい変化が得られることは驚きであるが、さらにいずれの重合活性も高い ので立体規制のメカニズムの解明に適した例を提供しているとみることができる。

本編は CS₂のこの特異を触媒作用を検討し、Co-CS₂系触媒によるブタジエンのシンジオ重 合機構を解明することを目的とした。第2章では、Co-AlR₃-CS₂触媒 s-PB 重合の挙動を 明確にした。シンジオ重合反応は Co のブタジエン錯体と CS₂の反応物が触媒となり開始さ れることが判明した。第3章では Co のブタジエン錯体が鎖状2量化触媒の Co(C₄H₆)(C₈H_B) であることを証明し、この Co(C₄H₆)(C₈H₁₃)と CS₂の組合せによる s-PB 重合の挙動を検 討した。 CS₂は可溶性コバルト-AlEt₂Cl-H₂O 系触媒によるシス重合にほとんど影響を及 ぼさないことが知られている。有機アルミニウムの種類によって CS₂が作用したり、しなか ったりしていることになる。第4章では種々の有機アルミニウムとコバルトの組合せの系に CS₂を存在させて、有機アルミがコバルトを通じ重合の立体規制を行う機構について検討し た。第5章では、パーデューテロブタジエンと cis、cis-1、4-d²-ブタジエンの共重合体を 合成し、s-PB 重合反応の立体化学を検討し活性種の構造を推定した。

ここで得られた高融点 s-PBの立体規則性は著しく高いため難溶性であり、従来のゴムの 分析方法は使うことができない。研究に当ってはキャラクタリゼーションの手法開発も大き な課題である。第6章では、IR、¹Hと¹³C NMR、GPC、DSC、Vibron などを用いて、s-PB のキャラクタリゼーションを行なった。第7章では、第2~6章の結果を総括し Co-CS₂系触媒 s-PB 重合機構を考察した。

- 4 -

第2章 Co (acac)₃-Al Et₃-CS₂ 触媒を用いるブタジェンの重合

§ 2-1 緒 言

可溶性コバルト化合物-トリアルキルアルミニウム-CS2からなる高結晶性シンジオ タクチック 1,2-ボリプタジエン(s-PB)重合触媒について触媒添加順序や触媒量の 重合に及ぼす影響と重合動力学を検討することにより重合挙動を明確にし、触媒の作用 機構と活性種に関する考察を行なった⁵³⁾

§ 2 − 2 実 験

2-2-1 試 薬

 CS_2 , ベンゼン, その他有機試薬は, 和光純薬工業又は純正化学の特級品を, モレ キュラーシーブ 4Aを用いて乾燥した。 $Co(acac)_3$ は和光のものをそのまま用いた。 AlEt₃ など有機アルミニウムは, 東洋ストーファ製のものを濃度 60 g/Lのベンゼン 溶液にして用いた。1, 3-ブタジエンは純度 99.8 wt % で, 0.2 wt %のC4 炭化水素 を不純物として含んでいる。安定剤の t-ブチルカテコールは 60 ppm 以下, プロバ ジエン, 1, 2-ブタジエン, エチルアセチレン, バーオキサイド類, ケトン類, 水分は 5 ppm 以下である。ベンゼン, ブタジエンは, CS_2 濃度が 0.005 mg/L 以下のもの を使用した。1ソプレンは重合用高純度品をモレキュラーシープズ 4A で乾燥した 後,使用直前に,蒸留して使用した。

2-2-2 実 験

温度計,攪拌棒,窒素導入管及び排出管を付けた2ℓのセバラブルフラスコを充分 窒素置換した後,10重量%に調整したプタジエンのベンゼン溶液1ℓを入れカール フィシャー法により水分量を測定した。所定量の水を添加後,30分以上攪拌して溶 解し,湯浴にて40℃まで昇温後,AlEt₃,Co(acac)₃,CS₂のベンゼン溶液を次々と 注射器にて加え,40°±0.2℃で30分重合した。重合の停止は少量の塩酸と2,6-ジーtープチル-4-メチルフェノールを含むメタノール又は、トリス(ノニルフェニ ル)ホスファイト,2,6-ジーt-プチル-4-メチルフェノールをそれぞれ0.65g, 0.35g含んだベンゼン10mℓ を加えて行い,その後少量の塩酸を含んだメタノー ル1ℓを加えポリマーを析出させた。□過後、メタノールで良く洗浄した後、50℃ 以下で真空乾燥した。

2-2-3 s-PB とゴム状ポリマーの分離

2 mm 以下の大きさに小さく切ったポリマー2.00gを200mlのn-ヘキサン中に入れ、50℃で激しく攪拌しながら分散させた。ゴムが溶解し、s-PBが細く分散したものを、東洋フィルターのガラス円筒ロ紙(No.86)を用いてロ過し、さらにソッ

- 5 -

クスレー抽出器を用いて n-ヘキサンで4時間抽出した。可溶分は集めて, n-ヘキ サンを留去した後,不溶分は円筒ロ紙のまま真空乾燥した。 2-2-4 n-ヘキサン可溶部の分析

〔ŋ〕, ミクロ構造の測定を行なった。〔ŋ〕は 0.1 g/de のトルエン溶液として 30 ででキャノンフェンスケ粘度計を使用して比粘度を測定し下式により〔ŋ〕を算出した。

 $\left(\eta\right) = \frac{\sqrt{1+1.48 \eta_{sp}} - 1}{0.74 \text{ C}}$ (2-1)

ミクロ構造は約4g/Lの二硫化炭素溶液を0.2 cm 岩塩セルを使用して赤外スペクト ルにより測定した。

2-2-5 n- ヘキサン不溶部 (s-PB)の分析

溶液粘度はテトラリン溶液を 135 C で測定した。結果は 0.2 g/de の濃度の還元 粘度 η_{sp/C} で表示し、可溶部の〔η〕と区別した。浸透圧より求められた数平均分子量 Mn と固有粘度〔η〕の関係を式(2-2)に示す。

$$\left(\eta\right)_{\tau \models \tau \mid \nu}^{135 \,\mathrm{C}} = 8.18 \times 10^{-5} \cdot (\mathrm{Mn})^{0.84} \tag{2-2}$$

融点及び融解熱はDSC(RIGAKU 8085)を用いて窒素中測定した。サンプル 量は15 mg,昇温速度は10℃/min,融点はピーク温度であり,温度と熱量はイン ジウムによって補正した。

¹Hと¹³C NMRスペクトルは150℃の o- ジクロルペンゼン (o-DCB) 溶液を JNM-FX200-FT (JEOL Co. Ltd)を用いそれぞれ199.55MHz及び50.15 MHz で測定した。

2-2-6 CS₂ 濃度の定量

重合液10mlを、6.5 mgのトリス(ノニルフェニル)ホスファイトと3.5 mgの 2、6-ジーt-プチルー4-メチルフェノールを含む10mlのベンゼンを30mlの スクリューバイアル中で稀釈した後、100 mgの水を加えて加水分解し、その2 μ l をHitachi FPD GC (type 163-5052)を用いて分析した。60/80メッシュ のクロモソルプ102を3mガラスカラムにつめ、160℃で分析した。

§ 2-3 結果と考察

2-3-1 触媒添加順序の影響

表 2-1 に触媒添加順序が重合収量に及ぼす影響を示した。Co(acac)₃とAlEt₃の 反応はプタジエン存在下に行う必要がある。これは、プタジエンの鎖状2量化反応の 際の傾向^{7,55)} と同じであり、コバルトのプタジエン錯体の生成が重要である。コバル トのプタジエン錯体とCS₂が反応して活性種が生成すると考えられる。Co(acac)₃

- 6 -

とAlEt₃がブタジェン存在下に反応する際にはOS₂は存在させない方が好ましい。これはOS₂存在下にCo(acac)₃とAlEt₃を反応させると中間体の Et – Co又はH – Co 結合^{56,57)}とOS₂の反応がコバルトのプタジェン錯体生成反応と競争的に起り活性種の 生成量が減少するためと考えられる。

 $Co(acac)_{3} + AlEt_{3} \longrightarrow (Et-Co, H-Co) \frac{Bd}{CoO \mathcal{T} \not{s} \not{z} \not{z} \not{z} d a} (2-3)$ $Co(acac)_{3} + AlEt_{3} \longrightarrow (Et-Co, H-Co) \frac{Bd}{CoO \mathcal{T} \not{s} \not{z} \not{z} \not{z} d a} (2-3)$ $Co(acac)_{3} + AlEt_{3} \longrightarrow (Et-Co, H-Co) \frac{Bd}{CoO \mathcal{T} \not{s} \not{z} \not{z} \not{z} d a} (2-3)$

 х		with $Co(acac)_3 - AlEt_3 - CS_2^a$			
Experiment	×	Addition order	Polymer yield (g)	m p (C)	η _{sp} /C (dL/g)
1		$b \rightarrow Co \rightarrow Al \rightarrow FB \rightarrow CS_2$	Trace	•••	•••
2		$b \rightarrow C_0 \rightarrow Al \rightarrow CS_2 \rightarrow FB$	0	•••	• • •
3		$b \rightarrow CS_2 \rightarrow Co \rightarrow Al \rightarrow FB$	0	•••	•••
4		$FB \rightarrow Co \rightarrow Al \rightarrow CS_2$	7.2	205	2.1
5		$FB \rightarrow Al \rightarrow C_0 \rightarrow CS_2$	6.8	205	2.0
6	.*	$FB \rightarrow CS_2 \rightarrow Al \rightarrow Co$	5.4	205	2.2
7		$FB \rightarrow CS_2 \rightarrow Al \rightarrow (fb + Co + al)$	8. 3	205	2. 3

Table 2-1 Effect of Addition Order in Syndiotactic Polymerization with $Co(acac)_2 - AlEt_2 - CS_2^{a}$

a Polymerization conditions; b = benzene 100 mL, $Co = Co (acac)_3 0.045 \text{ mmol}$, fb = benzene 8.6 mL + butadiene 0.85g, $Al = AlEt_3 3 \text{ mmol}$, $al = AlEt_3 0.05 \text{ mmol}$, $CS_2 0.13 \text{ mmol}$, FB = benzene 860 mL + butadiene 85g; polymerization temperature 40 C, time 30 min.

図2-1にCS2の添加位置を最初と最後にした 場合について重合中のCS2濃度を測定した結果 を示す。Co(acac)3の緑色はAlEt3を加えると 瞬時に消失し,Co濃度の高い場合はワインレ ッドの0価Coのブタジエン錯体が生成する。そ の際にCS2が存在するとコバルトのブタジエン 錯体とCS2の反応により直ちに重合が開始され るがCS2の消費反応も瞬時に起る。重合時間0 分に外挿した時のCS2反応量からCS2とブタジ エンのEt-Co又はH-Coへの反応性の比は約 10,000と計算された。



得られたポリマーが s-PB であることは、KBr 錠剤法IRによる667 cm⁻¹⁵⁸⁾のビーク及びX 線回折スペクトル²⁾の比較により確認した(詳 図 2-1 触媒添加順序と CS2濃度 細なキャラクタリゼーションは第6章に示した)。 (重合条件は表 2-1 下欄参照)

- 7 --

2-3-2 高結晶性 *s*−PBの生成の様子

高融点,高結晶性 s-PBは難溶性であり,融点が210℃のボリマーでは沸とうキ シレンにも不溶の部分が少量ある。これも150℃以上のテトラリンや o-ジクロル ベンゼンには完全に溶解するが,沸とうトルエンには96 多以上とけないで残る。従 って重合と同時に結晶化してくる。析出した重合結晶はカリフラワー状に発達してベ ンゼンを溶積比で30倍以上も含んだ膨潤ゲルである。粒子の大きさは s-PBの分子 量・融点により著しく異なり,攪拌にも影響される。融点や分子量の高い程,あるい は攪拌の弱い程,粒子は大きくなった。大きいものは5~7mmのコンベイ糖状になる。 重合後,静置すれば粒子同士がくっつき寒天状となった。テトラリン,キシレンなど の高沸点溶剤に高温でとかした後,冷却静置しても同じ様に寒天状になった。析出重 合系であるために見かけ上,不均一重合であるが,分子量分布(後出)はMwとMn の比が1.5~22と小さく,均一触媒の特徴^{59,60)}を示している。

2-3-3 水とトリエチルアルミニウム濃度の影響

表 2-2 には、水とトリエチルアルミニウム濃度の影響を示した。 図 2-2 に示す 如く、適当量の水はあった方が良いが、s-PB重合には不可欠なものではない。最大 収量を示すH₂O/AlEt₃ モル比は約 0.85 であってこれは、Co(acac)₃-AlEt₃-H₂O 触媒を用いるシス-1、2-等量重合反応⁶¹⁾の収量が、最大の時のモル比とほぼ一致し ている。H₂O/AlEt₃ モル比が 0.75以下では、s-PBのみが生成したが、0.9以上 では、少量のゴム状物質(シスと1、2の比が約1)が生成した。AlEt₃に水を加えて いくとモル比が 1.0 程度まで酸性度が増大することが知られている^{62,63)} s-PB重合は、 適度の酸性度を有する有機アルミニウムにより活性化されるといえる。

図2-3 に示す如く,活性化する有機アルミニウムの量にも最適量がある。これは量が増えるに従い,活性化されるが, CS2の副反応による失活が増大するためと考えられる。下式に示すCS2とAlEt3の直接反応が報告されている。

$$Et_2AI - S - C - Et + Et_3AI - Et - C - Et + Et_2AI - S - AIEt_2 \qquad (2-6)$$

$$Et-C-Et+Et_{3}Al \longrightarrow Et_{3}CS-AlEt_{2} \qquad (2-7)$$

しかしながら重合条件における触媒濃度では、AlEt₃ 又はAlEt₃ と水の反応物と CS₂の直接反応はほとんど起らないことは確認した(図2-1のロ印)。上記の副反応 はコバルトにエチル化された後,起ると考えられる。重合中のCS₂の副反応はH₂O/ AlEt₃ モル比の小さい程大きく,還元力の大きさと一致している。

- 8 -

		Catalynat				Fracti	onation	with bo	iling	n-hex	ane	D
Experi-	Catalyst			Polymer	Ins	oluble	part	Soluble part				Recovery
ment	H ₂ O	AlEt ₃	H ₂ O/AlEt ₃	yield		mp	η _{sp/C}		Mie	rostruc	ture	of CS ₂
	(mmol)	(mmol)	(mol ratio)	(g)	(%)	(C)	$(d\ell/g)$	[7]	cis	trans	1, 2	(%)
101	0.17	3.0	0.056	6.3	> 9 9	205	2.04	*				44
102	0.75	· 3.0	0.25	8.7	>99	206	2.24					45
103	1.50	3.0	0.5	11.8	>99	206	2.60	•				49
104	2.25	3.0	0.75	14.7	>99	206	3.00					57
105	2.70	3.0	0.9	16.1	97.5	206	3.40	•••	37	4	59	65
106	3.00	3.0	1	13.6	96.1	206.5	2.90	0.57	46	3	51	70
107	3.45	3.0	1.15	6.2	79.0	•••	1.89	1.77	62	3	35	88
108	4.50	3.0	1.5	0.6	81.8	•••	•••	4.28	49	10	41	100
109	0.45	0.9	0.5	9.2	>99	206	1.66					82
110	1.0	2.0	0.5	9.5	>99	206	2.06	· • ·	÷			56
111	2.5	5.0	0.5	10.5	>99	206.5	2.76					38
112	4.5	9.0	0.5	7.3	>99	205.5	2.70					26

Table 2-2 Polymerization by $Co(acac)_3$ -AlEt₃-H₂O-CS₂ Catalyst ^a

a Polymerizations conditions: benzene 860mL, butadiene 85g, H₂O variable, AlEt₃ variable, Co(acac)₃
 0.045mmol, CS₂ 0.13mmol; catalyst components were added in this order; polymerization temperature 40°C, polymerization time 30 min.





(Experimental conditions as in Table 2-2)





(Experimental conditions as in Table 2-2)

2-3-4 重合の動力学

H2O/AlEt3 モル比をかえて,重合収率,分子量,副反応OS2の経時変化を測定した結果を図2-4 に示す。時間-収率,時間-分子量の関係はこの重合系が典型的な迅速開始非定常連鎖移動重合系⁶⁵⁾であることを示す。初期重合速度は,モノマー濃度の一次に比例した(モノマー濃度は5,10,15,20 wt %, コバルト濃度は0.02,0.045,0.07,0.09 mmol/L まで変量した)。モノマーとコバルト濃度をかえると重合収率は一次的に増大したが分子量はほとんど変らなかった。一次停止で取り扱うと成長速度定数 kp はほぼ一定の値が得られたが,2次停止反応を仮定⁶⁶⁾した場合コバルト濃度を増やすと著しく滅少するような異常な結果を与えるので,停止反応は2次停止反応より自己停止と考えられる。



Fig. 2-4 Conversion, reduced viscosity and consumed CS_2 as a function of time and $H_2O/AlEt_3$ ratio

(Experimental conditions as in Table 2-2)

-10-

重合の素反応は(2-8)~(2-11)により表わされる。

.開	始	;	[Co]	+	$CS_2 P_1^*$		(2-8)
----	---	---	------	---	---------------	--	-------

成長;
$$P_n^* + M \xrightarrow{k_p} P_{n+1}^*$$
 (2-9)

$$\frac{\epsilon}{2}$$
 (2-10)
連鎖移動; Pn + M $\frac{k_{tr}}{2}$ Pn + P₁ (2-10)

自己停止; $Pm \xrightarrow{k_t} Pm$ (2-11)

式(2-8)~(2-11)より, t分後の活性種濃度(2-12), モノマー濃度(2-13), 数平均重合度(2-14)が求められた。

活性種濃度

 $[P^{*}]_{t} = [P^{*}]_{o} \cdot \exp(-k_{t} \cdot t)$ (2-12) モノマー濃度 [M]_t = [M]_o · exp(-(k_p[P^{*}]_o/k_t)(1-exp(-k_t · t))) (2-13) 重 合 度

 $Pn = ((M)_o - (M)_t) / ((P^*)_o + k_{tr} (M)_o / k_P -$

 $(k_{tr}[M]_{o}/k_{p})\exp\{(-k_{p}[P^{*}]_{o}/k_{t})\cdot\exp(k_{p}[P^{*}]_{o}/k_{t})\exp(-k_{t}\cdot t)\}) \quad (2-14)$

図2-4のデータから,式(2-12)~(2-14)の関係を用いて速度パラメーターを 求めた結果を表2-3 に示す。初期の活性種濃度は約0.014 mmol/& であり,これ は,使用したコバルトの約30%に当る。H2O/AlEt3 モル比をかえても停止速度定 数,及び連鎖移動定数は変らないが,成長速度定数の変化が大きく,収量や分子量の傾 向と一致している。適度の酸性度の有機アルミニウムが配位することによって成長反 応速度が,促進されることがわかる。

$H_2O/AlEt_3$ (mol ratio)	^k p (L/mo1 min)	kt (L/mol min)	$\frac{(P^*)_0 \times 10^5}{(mol / \ell)}$	$k \operatorname{tr}$ ($\ell/\operatorname{mol} m \operatorname{in}$)
0.056	1160	0.152	1.06	0.291
0.25	1423	0.167	1.37	0.310
0.50	1913	0.181	1.50	0.365
0.75	2280	0.161	1.46	0.420
0.90	3444	0.180	1.08	0.568
1.0	2071	0.143	1.29	0.416

Table 2-3 Influence of $H_2O/AlEt_3$ Molar Ratio on Kinetic Parameters $(Co(acac)_3-AlEt_3-H_2O-CS_2 \text{ Catalyst System})^a$

a Polymerization conditions; benzene 860ml, butadiene 85g, at 40°C with H₂O(variable)-AlEt₃(3.0mmol)-Co(acac)₃(0.045mmol)-CS₂(0.13mmol) as the catalyst. 2-3-5 イソプレンとの共重合

 $Co(octoate)_2-AlEt_3-H_2O-CS_2 触媒によるプタジェンのシンジオタクチック重合$ 反応に及ぼすイソプレンの影響を表 2-4 及び図 2-5 に示す。

1 IJ PB 部分の構造 ボ モ 7 マ 重合 収量 No. D Ip/Bd モル比 Ip/Bd¹¹ モル比 mp シンジオタク ティンティ Bd (g) Ip (g) ∛sp/C 1,2-含量 (g) (T) ---1 85 0 0 17.0 206 5.70 99.0 99.2 3.93 2 83 4.2 0.0402 14.7 201.1 3 81 21 0.206 7.4 179.1 2.08 0.0472 78 42 0.428 5.5 152.0 1.47 0.0852 >95 99.3 4 5 (œ) < 0.4 液状 0 85

表2-4 ブタジエンのシンジオタクチック重合に及ぼすイソプレンの影響

(重合条件) モノマー/ベンゼン→ $H_2O \xrightarrow{40 \text{ C}} AlEt_3 \rightarrow Co (Oct)_2 \rightarrow CS_2$ 40 C 30 分重合 1 ℓ 1.5 mmol 3 0.043 0.13 注 1) ¹H NMR 2) ¹³C NMR



図 2-5 ブタジエンのシンジオタクチック重合に及ぼすイソプレンの影響

-12-

イソプレン濃度が高くなる程重合収量,分子量,融点は低下した。No.1~3 は重合 中,高融点 s-PBの合成に特有のゲル状結晶粒子が析出したが,No.4 は均一溶液の まま重合が進行した。No.5 の場合メタノールを加えてもポリマーが析出してこない のでベンゼン,メタノールを留去して液状物を回収した。

イソブレンとブタジェンが共重合していることは I R, ¹H-及び¹³C NMR により 確認した。No.4のポリマーの I R スペクトルには s-PB に ないビークが~890 cm⁻¹ と~1375 cm⁻¹ に認められ,それぞれイソプレン重合体単位の 3,4 構造の 2 重結合伸 縮振動及びメチル基に帰属された^{67,68)} 図 2-6 には No.4の¹H NMR スペクトルを示 す。No.4 には s-PB にみられ ないメチル基に基づくと考えられるビークが,1.057, 1.18, 1.646, 1.679, 1.718 ppm にみられた。詳細な検討は行なっていないがそれ ぞれ, 1,2-, 1,2-, トランス 1,4-, 3,4-, シス 1,4- と帰属する^{69,70)} とその 面積 比からイソプレン単位の異性体構造比は

1. 2-:3, 4-: cis-1, 4: trans - 1, 4 = 37:15:21:27 と求められた。

イソプレンとプタジエンの反応性比は約1/5 であった。図2-7の^BC-NMRに示す ようにプタジエンの1,2 構造部分は,高いシンジオタクティシティを保っているが イソプレンが共重合され,融点は低下したと考えられる(シンジオタクティシティの 定量については第6章参照)。



(用いたサンプルは表2-4のNo.4)

-13-



図 2-7 114 ppm 付近の¹³C NMR スペクトル

第3章 $Co(C_4H_6)(C_8H_{13})-CS_2$ 系触媒を用いるブタジェンの重合

§ 3-1 緒 言

第2章に参いてCo(acac)₃-A1Et₃-CS₂触媒 s-PB 重合の活性種はコベルトのブタジ エン錯体とCS₂の反応により生成すると考えた。コベルト系鎖状2量化触媒としてコベ ルト化合物とA1Et₃ などの種々の還元剤の組合せが提案されてきた^{7,57,71,72)}が、その活 性種は、Nattaらが単離し⁷³⁾構造決定⁷⁴⁾したCo(μ^4 -C₄H₆)(μ^5 -5-methylhepta-1,5 -diene-1-yl)(Co(C₄H₆)(C₈H₁₃)と略す)(I)と考えられている⁷⁵⁾本章ではブタジ エン存在下Co(acac)₃ とA1Et₃を等モルで反応した後、n - ベンタンで再結晶すること によって(I)を単離した。さらに、単離した(I)とCS₂の組合せが高結晶性 s-PBの重 合触媒になることを見出した。この(I)-CS₂ 系触媒の重合挙動を詳細に検討し重合反 応機構を考察した。これよりCo(acac)₃-A1Et₃-CS₂ 系触媒の活性種の基本構造は(I) とCS₂の反応物であり、さらにこれにA1Et₃が配位活性化していると結論した⁵³⁾

§ 3 - 2 実 験

3-2-1 Co(C₄H₆)(C₈H₁₃) (1)の合成

(Nattaらの合成法)⁷³⁾

詳細は不明であるので以下の処法で行なった。

$$C_{0}Cl_{2} + 3C_{4}H_{6} + N_{a}BH_{4} \frac{-35 C}{x \beta / -\nu} C_{0}(C_{4}H_{6})(C_{8}H_{13})$$
(3-1)
(1)

無水塩化コバルト 3.23g(25 mmol)をエタノール20mlに分散させ、-30℃ に冷却しブタジエン83ml(1mol)を加えた。NaBH4のエタノール溶液(1.9g (50 mmol)/50 ml エタノール)を-30℃で15分にわたって滴下した後、-30 ℃でさらに2時間反応した。その後水 3.6 ml を含むエタノール36mlを10分間で 滴下し、-70℃に冷却後、ロ過した。ロ液は減圧により濃縮乾固した(5℃、最終 0.07 mmHg)。ペンタン100 ml で溶解し、-70℃に冷却後口過した。ロ液は15g のNa₂SO₄を用いて、乾燥後、30 ml に濃縮し、-78℃で一夜放置し、結晶を析出させた。 ペンタン溶液は注射器で抜き取って結晶を分離し、-5℃、0.1 mmHg で3時間乾燥 した。融点は35~37℃であった(lit.⁷³⁾ 36.5~37.0℃)。

(Co(acac)₃とAlEt₃の反応による合成)

 $Co(acac)_3 + 3C_4H_6 + A1Et_3 \longrightarrow Co(C_4H_6)(C_8H_{13}) + A1(acac)_3 \quad (3-2)$

-15-

Co(acac)₃ 8.9 g(25 m mol)をベンゼン20 meに溶解し、これにBd 83 me(1 mol)を加えた。溶液を0℃に保ちAlEt₃ 3.5 me(25 m mol)を添加した。この時、発熱が見られる。攪拌しながら減圧下濃縮乾固後、ベンタン70 me+30 me で抽出 し、-70℃に冷却後 n過した。 n液は5℃で濃縮乾固し赤褐色の固体 7.52 g を得 た。融点 34~36℃、元素分析(Found; C 6 1.1, H 8.2, Calcd; C 6 4.9, H 8.6)。 IR(KBr法)によるとAl(acac)₃による peak 以外 Natta のものと一致し た。 Natta 5の方法で得た(I)にAl(acac)₃を加えてIRを測定したものとの比較か 54 wt%のAl(acac)₃が不純物として入っていることがわかった。 NMR(in d⁶-ベンゼン)によると acac に基づくプロトン以外は Natta 50 方法によるものと一致した。

§3-3 結果と考察

3-3-1 Co(C₄H₆)(C₈H₁₃)(I)の単離とシンジオタクチック重合の触媒作用

ベンゼン溶剤中, ブタジエン存在下に Co(acac)₃と等モル量の AlEt₃ を反応させ, 反応液がワインレッドになったことを確認した後, ブタジエンとベンゼンを留去した。 n-ベンタンにより(I)を溶解させ, 不溶の Al(acac)₃をロ別した後, (I)の n-ベ ンタン溶液を濃縮し -78℃ で結晶化させた。

 $Co(acac)_3 + A IEt_3 + 3C_4H_6 \frac{1 \beta}{2a} Co(C_4H_6)(C_8H_{13}) + AI(acac)_3$

アタジエンの鎖状2量化反応はAlEt₃/Co(acac)₃ モル比が3で飽和活性に達して 本り⁷⁾(I)の生成には3倍モルのAlEt₃が必要と考えたが、等モル量でスムースに進 行することを見出した。アタジエンによる促進作用及びAl(acac)₃の生成しやすさが、 この反応を容易にさせていると考えられる。単離した(I)は、Natta 6の方法によっ て得られたものと同一であることをIR、NMR、融点により確認した。表 3-1 に示 すように(I)とCS₂の組合せが重合温度40℃で約190℃のs-PBを与えた。第2 章で考察したコバルトのアタジエン錯体は(I)であることが証明された。AlEt₃過剰 の系に比べて、融点、重合収量、分子量は低い。過剰の有機アルミニウムが、(I)-CS₂系触媒を活性化していると考えられる。還元剤としては、AlEt₃の他にAl(*i*-Bu)₃、 Al(C₁₆H₃₃)₃、Al(*i*-Bu₂)H などが有効であり、 色の変化より判断すると還元速度 は遅いがAlEt₂(OEt)、n-BuLi、Bu₂Mg、n-BuMgBr も有効であった。但し、 n-BuLiの場合、(I)を調製する際にゴムの生成が認められた。Bonnemann らがビ リジン合成触媒として報告⁷⁵⁾した種々のコバルト化合物と還元剤の組合せも有効と考 えられる。

No.	合成	法	ポリマー 収 量 (g)	mp (C)	η _{sp} /C
1	$CoCl_2 + Na BH_4$	(単離)	4. 5	190	0.63
2	C_0 (acac) ₃ + AlEt ₃	(単離)	4.7	190	0.65
3	$Co(acac)_3 + AlEt_3$	(in situ)	5. 4	192	0. 5 7

表 3-1 Co(C₄ H₆)(C₈ H₁₃)-CS₂触媒 s-PB 重合

<重合条件> Bd 84g Bd 濃度 10wt % 40 ℃, 30分重合 Bd (Bz sol) —— CS₂ —— Co(C₄ H₆)(C₈ H₁₃) 1000 mℓ 0.13mmol 0.043mmol

3-3-2 CS2 濃度の影響⁷⁶⁾

 $CS_2 濃度の影響を図 3-1,図 3-2 に示す。図 3-1 の収率及び分子量の時間変化は、$ $典型的を迅速開始非定常連鎖移動重合系の特徴⁶⁵⁾を示している。<math>CS_2 濃度が増大するに$ つれ初期重合速度は増大したが、停止反応速度も顕著に増大し、早く飽和収率に達す るようになる。また加水分解により生成する硫化水素と分子量は増大した。これは式 $(3-5) の CS_2 の可逆配位を含む式(3-3)~(3-8) の反応が起っているためと考$ えられる。 $CS_2 が脱離するとH-Co結合が生成しやすくなり、連鎖移動反応がCS_2 の$ $配位と競争的に起る。<math>CS_2 濃度が高い & CS_2 が配位して重合は続行されるが, CS_2 濃$ 度が低いと連鎖移動して分子量は低下する。H-Co結合が生成するとブタジエンと $<math>CS_2 が 競争反応する。 ブタジェンと反応すると(I) に戻るが, CS_2 と反応すると失$ 活し、加水分解によって硫化水素が発生する。

s-PB 重合の活性種の構造は、CS2の可逆配位を考慮するとCo(C4H6)(C8H13)と 良く似ていることが考えられる。

$[C_0-Bd] + CS_2 \longrightarrow [C_0-Bd(CS_2)]$	(3-3)
$[C_0-Bd(CS_2)] + Bd \longrightarrow [PC_0(CS_2)]$	(3-4)
$[PC_0(CS_2)] = [PC_0] + CS_2$	(3-5)
(PCo) + (Co-H)	(3-6)
$(C_0-H) + Bd \longrightarrow (C_0-Bd)$	(3-7)
$(C_0-H) + CS_2 \longrightarrow C_0-CSSH + C_0-SCSH +$	(3-8)

s-PBの分子量がD化プタジェンを用いても変らないことから、連鎖移動反応の律 速段階が、CS2の脱離段階であって水素移動反応段階でないと考えられる。連鎖移動 の反応式を式(3-9)のように表わすことができる。

-17-



Fig. 3-1 Influence of concentration of CS_2 on the syndiotactic 1, 2polymerization with $Co(C_4H_6)$ $(C_8H_{13})-CS_2$.

Fig. 3-2 Amount of evolved H_2S stopped at 30 min vs.concentration of CS_2 .

Polymerization conditions; benzene $860 \text{ m}\ell$, butadiene 85g, $CS_2 0.13 \text{ mmol}$, $Co(C_4 H_6)(C_8 H_{13}) 0.168 \text{ mmol}$, temperature 40 C

$$\begin{array}{c} H \\ C_0(CS_2) & \longrightarrow \end{array} \begin{array}{c} H \\ C_0 + CS_2 & \underline{rapid} \\ H - C_0 \end{array} + H - C_0 \end{array} (3-9)$$

No.	モノマー	モノマー濃度 (wt%)	収量 (g)	m p (C)	η _{sp} /C
1	C4 H6	3. 1	2.05	194.8	1.03
2	1, 1, 4, $4 - d^4 - C_4 H_2 D_4$	3. 1	2.21	194.3	1.09
3	$C_4 D_6 / c, c-d^2 - C_4 H_4 D_2 (5.2:1)$	3. 3	2. 58	194.5	1.07

表 3-2 D 化 ブ タ ジ エ ン の 重 合

(最初0.33mmo1/ℓ, 5分後 0.22mmo1/ℓ, 30分後 0.22mmo1/ℓ) 重合温度 32℃, 合計 90分重合

ベンゼン中 $Co(acac)_3$ とAlEt₃の反応により生成した H-Co 結合⁷⁷⁾と CS₂ が反応して、加水分解によりH₂Sが生成することは確認した。

重合条件: ブタジエンのペンゼン溶液 110 ml, CS_2 1.3 mmol/ ℓ

 $Co(C_4H_6)(C_8H_{13})(in situ)$ 合計 0.77mmo1/ ℓ

3-3-3 重合温度の影響

重合温度の影響を図3-3 に示す。重合温度が上がると収量は増大するが、分子量 と融点は低下した。重合温度を上げて収量が増加するのに分子量が低下するのは成長 速度に比べモノマーへの連鎖移動速度が相対的に大きくなるためである。融点が低下 するのは 1,2-含有率とシンジォタクティシティが低下するためである⁵⁴⁾が、分子 量低下による寄与も考えられる。





Polymerization conditions: benzene $860 \text{ m}\ell$, butadiene 85 gH₂O(1.1mmol), CS₂(0.13 mmol), Co(C₄ H₆)(C₈ H₁₃) (0.168 mmol) polymerization time 30 min

-19-

3-3-4 重合溶剤及びドナー物質添加効果

表 3-3 に 重合溶液の 影響を示す。塩素系溶剤を用いた場合,重合収量及び融点・ 分子量は高く,n- ヘキサン中では低い。酢酸エチルやアセトン中でも重合したが、こ れらドナー性溶剤を用いると融点は低下した。アクセブター性の溶剤の方が、ドナー 性溶剤より高融点、高分子量 s-PBを与えた。塩素化溶剤のアクセブター性は良く知 られている⁷⁸⁾ n- ヘキサンに比較してベンゼンはアクセブター性が強い⁷⁹⁾ CS₂溶剤では 重合は瞬時に終了し、高分子量 s-PBが生成したが、融点はベンゼンに比べても低い。 CS₂がドナーとしても作用したと考えられる。 CS₂ は π -配位して s-PB 重合活性を 示す⁷⁶⁾が、n-ドナーとしても配位し融点を低下させる。

Table 3-3 Influence of Solvents on s-PB Polymerization with $Co(C_4H_6)(C_8H_{13})-CS_2$ Catalysts ^a

Experiment	Solvent	Polymerization temperature (C)	Polymer yield (g)	m p (C)	Reduced viscosity (dℓ/g)
501	1,2-dichloroethane	45	64	196	1.45
502	Dichloromethane	25	57	203	3.5
503	1, 1, 2 – trichloroe thane	45	60	196	1.22
504	1, 1, 2, 2 – te trachloroe thane	45	4.3	200	•••
505	Chlorobenzene	45	48.5	194	0.77
506	o-dichlorobenzene	45	44.3	199	1.15
507	Xylene	35	23.2	196	0.596
508	Benzene	35	21.0	195	0.692
509	Hexane	35	7.4	166	0.168
510	Ethyl acetate	35	44.6	131	0.816
511	Acetone	35	14.3	98	0.867
512	Ethanol	35	5.0	107	0.457
513	Düsopropyl ether	35	0. 1	•••	
514	CS ₂	25	10.7	190	10.0

a Polymerization conditions: solvent 760mL, butadiene 74g; Co(C₄H₆)(C₈H₁₃)0.2mmol (in 514, 0.0125 mmol), CS₂ 0.12 mmol; polymerization time 30 min.

この重合系の特徴の一つは 水に影響されないことである。 ベンゼンを溶剤とする重合系 に、ベンゼンと同量の水を加 えても重合結果は全く変らな かった。懸濁重合によってs-PBを合成することもできた。

表3-4 には、ベンゼン 溶剤 とする系に、ドナー物質を添加 した時の重合結果を示す。 求核 性の強い化合物程融点低下降 下は大きい。DMSOやDMFで は30mmol/ℓの濃度で融点が 約100℃まで低下した。

Table 3-4	Influence of Additives on Polymeri-
	zation with $Co(C_4H_6)(C_8H_{13})-CS_2^{a}$

Additive	convers (mmol)	sion (H)	m p (C)	∜sp/C (dℓ/g)
None		60	195	0.95
Methanol	500	97	155	0.78
1 — butanol	500	57	175	1.02
2-butanol	500	67	184	0.96
2 - methyl - 1 - propanol	500	38	179	0.96
2-methyl-2-propanol	500	28	194	1.05
Acetone	500	93	158	0.87
Benzophenone	500	100	177	0.86
Cyclohexanone	500	100	140	0.82
<i>p</i> -methoxybenzaldehyde	500	100	97	1.32
Tetrahydrofuran	500	92	185	•••
Dimethylsulfoxide	30	10	100	•••
Dime thylformamide	30	59	98	•••
Tri-n-butylphosphineoxide	500	100	100	•••

a Polymerization conditions: benzene 760ml, butadiene 74g; Co(C₄H₆)(C₈H₁₃) (I) 1mmol, CS₂ 0.6mmol; addition order: (benzene+butadiene), CS₂, additive, (I); temperature 30 °C, time 60 min. ドナー又はアクセプターが活性種に相互作用する様式は下式であらわされる。

Nucleophile		Electrophile
Electron Pair Donor (A	$(\oplus^{\delta} - B^{\Theta^{\delta}}) \longrightarrow$	Electron Pair Acceptor
Lewis Base	活性種	Lewis Acid

求核的又は求電子的にのみ作用するだけでなく、両方の作用効果を示すものがあり、 添加剤の効果を統一的に解釈することは容易でない。求核的作用の強さはDN(Donor, Number), 求電子的作用の強さはAN(Acceptor Number)で表わされる。 表3-5に主な化合物のDN, AN及び ϵ (誘電率)を示す。これらの値と融点、重合活性の相 関づけを試みたが成功していない。

Solvent	AN	DN	ε·	Solvent	AN	DN	ε
CH ₂ Cl CH ₂ Cl	_	-	10.1	Dimethylformamide	16.0	27.0	36.5
Benzene	8.2	0.1	2.3	Me thy lenechlori de	20.4	—	—
Nitrobenzene	14.8	4.4	34.8	Methanol	41.3	19	35.2
Acetonitrile	18.9	14.1	38.0	Ethanol	37.1	18.5	24.8
Dioxane	10.8	14.8	2.2	2-propanol	33.5	_	-
Propanitrile	—	16.1	27.7	Acet ica cid	52.9	-	-
Acetone	12.5	17.0	20.7	1-Butanol		18.0	19.0
Diethyl ether	3.9	19.2	4.3	Triethylamine	Ι.	61.0	1
Tetrahydrofuran	8.0	20.0	7.6	Ammonia	_	59.0	17.0
Dime thyl sulf oxide	19.3	29.8	45.0	Ethylamine	_		6.9
Pyridine	14.2	33.1	12.3	Trifluoroaceticacid	105.3		-
Water	54.8	18.0 (33)	81.0	Isopropyl amine	_	57.5	6.0
Hexane	0	_	_	2-methyl-2- propylamine		57.5	6.0

Table 3-5 Acceptor Number and Donor Number of Solvents 79,80

第4章 CS₂-可溶性コバルト化合物-有機アルミニウム 触媒を用いるブタジェンの重合

§ 4-1 緒 言

第2章と第3章において、Co(acac)₃-AlEt₃-CS₂触媒を用いるシンジォタクチッ ク重合の活性種は、0価のコバルトのプタジエン錯体 Co(C₄H₆)(C₈H₁₃)(I)とCS₂の 反応物であり、過剰のトリエチルアルミが活性化した形を考えた。水の添加効果によっ てシンジオ重合を活性化する有機アルミには、最適な酸性度があることがわかった。

可溶性コバルトーA1Et2C1-H2O 触媒を用いるシス重合^{81~84)}のコバルトの原子価状 態は(1)価とされている^{85,86)} この系にはCS2は H2S, Et-S-Etと異なり, ほとんど作 用しないと報告されている⁸⁷⁾ これが事実であれば, CS2 は有機アルミニウムによって規 定されたコバルトの酸化状態によって相互作用したりしなかったりしていることになる。 本章では, 種々の有機アルミニウムについてシンジオタクチック重合の活性化作用を 考察するとともに, CS2 が0 価のコバルトプタジエン錯体に配位してシンジオタクチッ ク重合するという性質を利用して, 有機アルミニウムとコバルトの原子価状態の関係を 考察した⁵³⁾

§4-2 実 験

4-2-1 重 合

200 ml スケールの重合実験を 500 ml の3 方コックを上部に設置した三角フラス コ中で行なった以外は、これまでに述べた方法と同様である。

n-BuLi… 市販の n-ヘキサン溶液(25g/250 ml) をそのまま使用した。全 アルカリ濃度は 1.668 mmol/l, 塩化ベンジルを用いて定量した n-BuLi 濃度は, 1.561 mmol/l であった。

Bu2Mg… Texas Alkyls製の組成式 7.5 Bu2Mg・AlEt3の n- ヘブタン溶液をそのまま用いた。Mg含量は 1.6 wt%, Al 含量 0.24 wt% である。 4-2-2 有機アルミの酸性度の測定

有機アルミの酸性度をトルエンを溶剤としてアクリロニトリルのβ-炭素の¹³Cの NMR シフトデータより求める古川らの方法⁸⁸⁾を用いて測定した。但し測定溶剤には ペンゼンを用いた。

(測定条件)

装 置:¹³C NMR JEOL JNM PS-100

バルス 幅 13µsec (45°), 繰返し時間 1.5 sec

測定温度 室温 溶剤 ベンゼン。 TMS 入り C₆D₆ を外部標準とした。

-22-

(測定試料)

アクリロニトリルは Ca H2で脱水蒸留して用いた。水とAIEt2Clの反応は1 mol/ℓの AIEt2Cl ベンゼン溶液中に,水を飽和したベンゼンを添加して行 なった。これを 40℃ 以下で濃縮して測定した。

§4-3 結果と考察

4-3-1 Co(acac)₃-AlEt₃-AlEt₂Cl-CS₂ 触媒を用いるブタジェンの重合

A1Et3とA1Et2C1の合計を一定にして、両者のモル比をかえて重合を行なった結 果を表4-1及び図4-1に示す。A1Et3よりもA1Et3とA1Et2C1の混合した 系が活性化効果は大きいがA1Et2C1の割合が増えすぎると、却って低下した。A1Et3 とA1Et2C1のモル比が 65:35位の所で最大活性を示した。CS2の副反応はA1Et3 よりも還元力の弱いA1Et2C1の割合が増えるのに従って減少した。CS2の副反応は 有機アルミニウムとの直接反応はほとんど起らないので有機アルミニウムによるCo のエチル化を経由して起る。A1Et2C1のみの場合、シスPBとともにs-PBが生成 した。シスPBは、系内の微量水分があるために生成したと考えられる。有機アルミ ニウム量が増大すると活性化に有効であるがコベルトへのエチル化を経由するCS2の 副反応も増大し、図4-2に示す如く有機アルミニウムに最適量がみられる。 図4-3 に示す重合の経時変化は、速度論的には迅速開始非定常連鎖移動重合系に属し、2章 と同じ取り扱いができる。表4-2に動力学的データを示す。有機アルミニウムをかえるこ とにより、収量、分子量が変化するのは主として重合の成長速度定数が変化するためである。

		Catalys	Polymer			Recovery	
Experiment	AlEt ₃ (mmol)	AlEt ₂ Cl (mmol)	AlEt ₃ /AlEt ₂ Cl (mol ratio)	yield (g)	mp (C)	"sp/C (dL/g)	of CS ₂ (%)
201	0	3	0	6. 0	202	1.35	79
202	0. 3	2. 7	0.11	5. 0	201	1.78	74
203	0.75	2.25	0.33	9. 7	203	1.92	60
204	1.5	1. 5	1.0	11.1	2 06	2.73	43
205	1.95	1.05	1.86	12.4	207	3.04	40
206	2.25	0.75	3. 0	11.0	206	2.98	36
207	3. 0	0		6. 7	206	1.96	33
208	0.5	0.5	1.0	6. 0	204	1.14	67
209	2.5	2.5	1.0	7.6	205	1.89	39

Table 4-1 Polymerization of Butadiene with $Co(acac)_3$ -AlEt₃-AlEt₂Cl-CS₂ Catalysts^a

a Polymerization conditions: benzene 860 m ℓ , butadi ene 85g; H₂O (about 0.03 mmol)-AlEt₃ (variable) -AlEt₂Cl (variable)-Co(acac)₃(0.043 mmol)-CS₂(0.13 mmol) catalyst components added in this order; temperature 40°C, time 30 m in; insoluble part with boiling *n*-hexane is more than 99% except 201, which was 50%.



Fig. 4-1 Butadiene conversion to syndiotactic 1,2-polymer and reduced viscosity as a function of the AlEt₃/ (AlEt₃ + AlEt₂Cl) ratio.

Experimental conditions as in Table 4-1.



Fig. 4-2 Butadiene conversion to syndiotactic 1,2-Polymer and reduced viscosity as a function of AlEt₃ and AlEt₂Cl.

Experimental conditions as in Table 4-1.





Experimental Conditions as in Table 4-1.

Table $4-2$	Influence of	AlEt ₃ /(AlEt ₃ +	AlEt ₂ Cl) M	lolar	Ratio on	Kinetic
	Parameters ($Co(acac)_3-AlEt_3$	-AlEt ₂ Cl-C	CS₂ Ca	atalyst	System]

AlEta/(AlEta + AlEtaCl)	Kinetics parameter					
mol ratio	kp ℓ/mol・min	kt ℓ/mol·min	(P*) × 10 ⁵ mol/l	ktr ℓ/mol・min		
0. 1	804	0. 1 1 9	0. 9			
0. 2 5	899	0.100	1. 3 9	0.255		
0. 5	1147	0.101	1.29	0.215		
0.65	1650	0.126	1. 2 0	0.281		
0.75	1194	0.125	1.44	0.191		
1. 0	1591	0. 2 7 5	1. 2 9			

Polymerization Conditions: benzene 860 mL, butadiene 85g; H_2O (about 0.03 mmol) AlEt₃ (variable) AlEt₂Cl (variable) Co (acac)₃ (0.045 mmol) CS₂ (0.13 mmol)

 $AlEt_3 + AlEt_2Cl = 3 mmol$

Catalysts components are added in this order. Temperature 40°C.

図 4-4 には、 $H_2O-CS_2-A1Et_3-Co(C_4H_6)(C_8H_{13})$ 触媒 s-PB 重合を温度を 変えて行なった結果を示す。分子量は 10C 以下の低温の場合、時間とともに上昇す る傾向があるが、20C 以上では、重合率が上昇してもほとんど変らなかった。重合 時間 30 分でとると重合温度 20~30C で最大活性を示した。高温になると初期重 合速度は大きくなるが、 CS_2 の副反応も活発となり、停止速度も大きくなって収率は 速く平衡に達する。この重合系と、 $Co(acac)_3$ を用い $H_2O-A1Et_3-Co(acac)_3 - CS_2$ の添加順序で行なった系とはほぼ同様の結果を与えた。



Fig. 4-4 Butadiene conversion, consumed CS_2 , and reduced viscosity as a function of time and temperature in the syndiotactic polymerization with $Co(C_4H_6)$ $(C_8H_{13})-AlEt_3-H_2O-CS_2$ catalyst.

Polymerization conditions: benzene 860 m ℓ , butadiene 85g; H₂O 1.5 mmol, AlEt₃ 3.0 mmol, CS₂ 0.13 mmol, Co(C₄H₆)(C₈H₁₃) 0.045 mmol

-26-
4-3-2 Co(octoate)-AlEt2Cl-H2O-CS2触媒を用いるプタジエンの重合

表 4-3 に Co(octoate)₂-A1Et₂Cl-H₂O 触媒によるブタジェン重合の触媒変量 実験結果を示した。CS₂が Co-A1Et₂Cl-H₂O 系シス重合に全く影響ないことは No.305と No.306 の比較により明らかである。表には示していないが, さらに Co (octoate)₂ の量の 250 倍, A1Et₂Cl 量の3倍モル以上のCS₂を加えても重合取 量やミクロ構造は全く変らなかった。しかしながら, H₂O 量を極端に下げてコバルト より少なくするとCS₂が存在する系では s-PB が得られた。No.312とNo.313 に 示すように Co(octoate)₂ の量を増加させてH₂Oより多くするとやはり s-PB が生 成した。

これらの結果は次の様に解釈される。 I 価の Co(octoate)₂が過剰の AlEt₂Cl に よって還元され、 I 価そしてさらに 0 価まで還元される。 H₂O と AlEt₂Cl の反応物 があるとこれが I 価の状態のコバルトと強く結合しこれを安定化し、シス重合のみが 起る。H₂O の量がコバルトより少ないと 0 価のコバルトまで還元されるものがあり、 これが CS₂ と反応して s - PB が生成する。

—				nation wi	ith boi	ling 7	ı-he	xane	_				
		C	atalvet			Ins	olubl	e part	_	Solubl	e pa	rt	Recoverv
Fynari-		(mmol)			Polymer		mp η _{sp} /C		Microstructure				of CS ₂
ment	H ₂ O	Al Et ₂ Cl	Co(octoate) ₂	CS2	(g)	(%)	(T)	$(d\ell/g)$	(7)	cis	1,2	t rans	(%)
301	0.03	4.4	0.043	0.13	9.9	11.0		2.04	0.32	94.5	1.3	4.2	95
302	0.78	4.4	0.043	0.13	64.3	0			2.00	98.0	1.0	1.0	100
303	1. 3 3	4.4	0.043	0.13	50.0	0			4.34	98.8	0.5	0.6	100
304	0.04	2.9	0.043	0.13	7.6	2.4			0.36	92.7	1.9	5.3	100
305	0.78	2.9	0.043	0.13	48.0	0			3.06	97.0	1.4	1.7	100
306	0.78	2.9	0.043	0	46.2	0			3.05	97.1	1.2	1.3	••••
307	0.02	3.0	0.043 ²⁾	0.13	6.0	50	202	1.35	•••	•••		•••	79
308	0.02	3.0	0.043 ³⁾	0.13	6.5	82	202	1.52	•••	•••	••••	•••	90
309	0.14	2.0	0.24	0.34	28.7	25.8	202	1.56	0.22	79.0	4.4	16.6	•••
310	0.14	5.0	0.24	0.34	42.5	21.0	201	•••	•••	•••	•••	•••	•••
311	0.14	20.0	0.24	0.34	52.5	10.3	202	2.21	0.25	78.1	5. 3	16.6	•••
312	0.46	2.28	1.78	0.34	4.7	27.0	197	•••	•••	•••	•••	•••	•••
313	0.46	2.28	0.055	0.34	62.0	0	•••	•••	2.10	96.0	2.0	2.0	100

Table 4-3 Polymerization of Butadiene with $H_2O - AlEt_2Cl - Co$ (octoate)₂-CS₂ Catalysts¹⁾

1) Polymerization conditions: benzene 860 mL, butadiene 85g; catalysts components were added in the order in which they are listed; 301-308: temperature 40°C, time 30 min; 309-313: temperature 25°C, time 60 min.

2) $C_0(acac)_3$ was used.

3) $C_0(C_4H_6)(C_8H_{13})$ was used.

I価のコバルトを安定化する H₂O と AlEt₂Cl 反応物の構造⁸⁹⁾は(4-1)式のエチ ルクロルアルミノキサン又は(4-2)式⁹⁰⁾(4-3)式⁹¹⁾に示すもっと複雑な構造が考 えられている。

$$2 A 1 E t_2 C 1 + H_2 O \longrightarrow \stackrel{E t}{\underset{C_1}{\overset{E t}{\longrightarrow}}} A 1 - O - A 1 < \stackrel{E t}{\underset{C_1}{\overset{E t}{\longrightarrow}}} (4-1)$$

$$2 \underset{C_1}{\overset{E_t}{\underset{C_1}{\rightarrow}}} \xrightarrow{A_1 - 0} \xrightarrow{A_1} \xrightarrow{A_1} \xrightarrow{C_1} \xrightarrow{A_1 - 0} \xrightarrow{A_1 - 0} \xrightarrow{A_1} \xrightarrow{C_1} (4-2)$$

$$2 \text{ A1Et}_2 \text{ C1} + \text{ H}_2 \text{ O} - (\text{Et} \text{ C1} \text{ A1})_2 \text{ O} \text{ J}_{4.9}$$
 (4-3)

4-3-3 Co-AlEt₂Cl-H₂O-有機ドナー又は有機金属化合物-CS₂触媒を用いる ブタジエンの重合

表 4-4 には、Co-AlEt₂Cl-H₂O-CS₂ 触媒にさらに有機ドナー性化合物を添加した結果を示す。Co-AlEt₂Cl-H₂O系シス重合触媒に有機ドナー性化合物を添加した時の効果は良く調べられている $_{0}^{92}$ ドナーの添加によりシスー1,4 含量が低下するが、低下の大きさはドナーの塩基性度の大きい程大きい。松崎、安川は $_{,}^{92}$ ドナーが直接金属に配位してエレクトロンドナー・アクセプター相互作用によってブタジエンのシス配位に必要な金属の dπ 軌道の電子密度を減少させるためと考えた。

とこでは、CS₂を存在させてドナーの添加効果を明確にしようと試みた。添加剤に よって重合系は著しく異なり、ジグライムなどボリエーテルでは s-PB のみが生成 し、テトラヒドロフランではシスPB と s-PB が 65 対 35 の比で得られジフェニ ルエーテルではシスPBのみが生成した。 s-PB が得られる傾向はドナー性の順序 とも一致した。その他の添加剤についても同様な結果が得られた。

ドナー性の強い添加剤では,系の中の比較的強い酸性度の有機アルミニウムとコン ブレックスをつくり,シス重合させる酸性度の高い有機アルミニウムの濃度を低下さ せるか全く消失させる。ドナーは,有機アルミニウムの不均化を誘発し,生成した酸 性度の高い有機アルミニウムと錯体を生成し,酸性度の低いフリーの有機アルミニウ ムを遊離することは知られている^{93,94)}強いドナー添加剤では重合系内の有機アルミニ ウムの還元力は増大しCoは0価にまで還元されて s-PB が得られる。

コバルト化合物と AlEt1.5Cli.5, AlEt Cliを用いて CSiと有機ドナー存在下の反応を調べたが同様な結果が得られた。

トリフェニルホスファィトやトリメチルホスファィトは重合を全く禁止した。ホスファィト類は Coに直接に配位していると考えられる。

表 4-5に A1Et₂C1-H₂O-エーテル系の酸性度を古川らのAN 錯体のβ-炭素の ケミカルシフトを測定する方法⁸⁸⁾を用いて測定した結果を示す。測定値は上記の考察 を支持している。即ち、シスポリプタジェンが主生成物のジォキサン系ではケミカル

Experiment	Additive	Polymer yield (g)	mp (C)	s-PB content (%)
601	CH3O(CH2CH2O)2CH3	1.05	201	> 9 5
602	CH ₃ O(CH ₂ CH ₂ O) ₃ CH ₃	1.56	197	>95
603	Tetra hy drof uran	3.74	203	3 5
604	$(CH_3)_2$ CHOCH $(CH_3)_2$	8.49	202	8
605	Dioxane	1 0. 0 2	205	2
606	Diphenyl ether	17.50		0
607	Dimethyl fumarate	1.75	201	> 9 5
608	$CH_3COOC_2H_5$	2.46	203	85
609	(CH ₃) ₂ CO	2.52	204	70
610	CH₃OH	12.77	• •••	0
611	(CH ₃) ₂ NCHO	1.74	203	> 9 5
612	$(C_2H_5)_3N$	2.51	204	75
613	CH3CN	2.45	203	3 5
614	Pyridine	6.08	201	10
615	Triphenylamine	1 6.32	•••	0
616	(CH ₃) ₂ SO	1.51	203	>95
617	Tripheny lphosphineoxide	2.09	201	85
618	Trimethylphosphate	2. 2 1	201	>95
619	Trimethylphosphite	0		•••
620	Tripheny lphosphite	0		••••
621	Methyloleate	3.74	202	30
622	AlEt ₃	7.4	212	>95

Table 4-4 Polymerization with Co(octoate)₂-AlEt₂Cl-Additive-CS₂ Catalyst^a

a Polymerization conditions: benzene 190 mL, butadiene 18.7 g; H_{2O} (0.12 mmol), CS₂ (0.075 mmol), AlEt₂Cl(1mmol), additive (0.3 mmol), Co(octoate)₂ (0.012 mmol), with catalysts components added in this order; temperature 20-25°C, time 60 min; s-PB content was calculated from heat of fusion by DSC using the relationships between s-PB content and heat of fusion on the polymer including s-PB with melting point above 200°C.

No.	Organo- alum i num	H ₂ O/A1 mol ratio	Organic donor (donor/Al mol ratio)	Chemical shift ¹⁾ (this work)	ppm from ²⁾ TMS
1	None	••••	•••	1 36. 15	1 36. 5
2	AlEt ₃	0	•••	142.21	•••
3	AlEt ₂ Cl	0	•••	146.25	146.2
4	AlEt1.5 Cl1.5	0	•••	147.94	147.0
5	AlEtCl ₂		•••		148.9
6	AlEt ₂ Cl	0.178	•••	147.89	•••
7	AlEt ₂ Cl	0.178	Diglyme (0.3)	141.78	
8	AlEt ₂ Cl	0.178	Iso-amyl ether (0.3)	145.37	
9	AlEt ₂ Cl	0.178	Dioxane (0.3)	146.39	•••

Table 4-5 Chemical Shifts of β -Carbon of Acrylonitrile Complexed with Organoaluminum.

1) Chemical shift was measured in benzene solution as external reference from TMS in C_6D_6 , at 20°; AN/Al mol ratio 1. 2.

2) From Furukawa; AN/Al mol ratio 1.0, solvent toluene.



シフトの値が大きく(酸性度が高く)AlEt₂Cl と同程度であり,シンジオタクチック 1,2-ポリプタジェンのみを生成するジグライム系のケミカルシフトは AlEt₃ と同程度になっている。

図 4-5 には、H2O-AlEt2Cl-Co (octoate)2-methyl oleate-CS2 触媒プタ ジェン重合においてH2O と methyl oleateの濃度を変化させた時の結果を示す。H2O-AlEt2Cl-Co (octoate)2 触媒に methyl oleate を加えるとシス重合収量は低下し、 CS2 存在下では s-PB 重合も起るようになる。

表 4-6 には、シス重合触媒の Co(octoate)2-AlEt2Cl-Hoに CS2と有機金属を 加えた系の重合結果を示す。AlEt3、BuLi、Et2Mg などの有機金属が有効であり、高融 点 s-PB を高活性で与えた。AlEt3、BuLi、Et2Mg などの有機金属がエチルクロル アルミノキサンと反応し、酸性度を下げてCo(0)まで還元するためと考える。AlEt3 では Co(l)を安定化するエチルクロルアルミノキサンと反応してしまい、シス重合活性 はなくなるが、エチルクロルアルミノキサンへの反応性がなくなる程度までAlEt3にH2O を反応させたものを加えるとシス重合とシンジオタクチック 1、2-重合が同時に起っ



Fig.4-5 Polymer yield of cis-1,4 (---) and syndiotactic 1,2 (---) polymer as a function of methyl oleate.

H₂O concentration: (Δ) 0.15, (u) 0.3, (O) 0.5 mmol/ ℓ . Polymerization conditions as in Table 4-4.

	Addition Order of Catalyst Components	Polymer		8 – P B		Recovery
	(Amount of catalyst, mmol/L)	yield (g)	Content (%)	mp (C)	$\eta_{\rm sp/C}$	of CS₂ (%)
1	$\begin{array}{c} H_2O \rightarrow A1Et_2Cl \rightarrow A1Et_3 \rightarrow Co \ (oc \ to a \ te)_2 \rightarrow CS_2 \\ (1.11) \ (2.92) \ (2.32) \ (0.043) \ (0.13) \end{array}$	2 2. 6	>95	206	5. 0 1	36
2	$\begin{array}{ccc} H_2O & \rightarrow A1Et_2C1 \rightarrow n-BuLi \rightarrow Co(octoate)_2 \rightarrow CS_2 \\ (1) & (4) & (2) & (0.043) & (0.13) \end{array}$	3 3. 7	> 9 5	205	6.29	50
3	$ \begin{array}{c c} (H_2O \rightarrow Al Et_2Cl \rightarrow n-BuLi) \rightarrow Co (octoate)_2 \rightarrow CS_2 \\ (1) (4) (2) (0.043) (0.13) \end{array} $	3 5. 4	>95	206	5.07	57
4	$\begin{array}{c c} n-\operatorname{BuLi} \to \left(\begin{array}{c} \operatorname{H}_2 \operatorname{O} - \operatorname{AlEt}_2 \operatorname{Cl} \right) \to \operatorname{Co} (\operatorname{octoate})_2 \to \operatorname{CS}_2 \\ (2) & (1) & (4) & (0.043) & (0.13) \end{array}$	0.85	>95			0. 1
5	$\begin{array}{ccc} n-\mathrm{BuLi} \rightarrow & \mathrm{H_2O} & \rightarrow \mathrm{Al}\mathrm{Et_2Cl} \rightarrow \mathrm{Co}(\mathrm{octoate})_2 \rightarrow \mathrm{CS}_2 \\ (2) & (1) & (4) & (0.043) & (0.13) \end{array}$	3 4.8	>95	206	6.56	59
6	$\begin{array}{ccc} H_2O & \rightarrow A1Et_2Cl \rightarrow Bu_2Mg \rightarrow Co(octoate)_2 \rightarrow CS_2\\ (1.5) & (4) & (1.5) & (0.043) & (0.13) \end{array}$	2 2. 4	>95	206	8.20	60
7	$\begin{array}{ccc} H_2O \rightarrow A1 \operatorname{Et}_2C1 \rightarrow [A1\operatorname{Et}_3 - H_2O] \rightarrow Co(octoate)_2 \rightarrow CS_2\\ (1.5) & (4) & (4) & (3.5) & (0.043) & (0.13) \end{array}$	37.1	1 1. 8	206	2.70	
8	$\begin{array}{ccc} H_2O \rightarrow [AlEt_2Cl-Al(i-Bu)_2H] \rightarrow Co \ (octoate)_2 \rightarrow CS_2 \\ (1) \ (4) \ (4) \ (0.043) \ (0.13) \end{array}$	0.51	>95	206	0.74	0

表 4-6 Co(octoate)₂-A1Et₂C1-H₂O-有機金属-CS₂ 触媒 を用いるブタジエンの重合

(重合条件) プタジエン 85g, ベンゼン 860mℓ → 触媒 → 40℃, 30分重合

-31-

た。系内でエチルクロルアルミノキサンとエチルアルミノキサンが共存し、エチルア ルミノキサンが0価のコバルトを安定化し、エチルクロルアルミノキサンが1価のコバ ルトを安定化するためと考えられる。有機金属にn-BuLiを用いた場合、触媒の添加 順序が重合収量とCS2の回収率に大きい影響を与えた。n-BuLiがブタジエンと接触し た後AIEt2CI又はエチルクロルアルミノキサンと反応するとCS2と著しく反応性の高 い化合物が生成するものと考えられる。ジエチルアルミニウムハイドライド、AIEt2H はAIEt3と比較してCS2と反応性が高く、特にCoが存在する時は著しい。式(4-4) の反応が起っているかもしれない。

 $R \xrightarrow{6} + A_1 E_{t_2} C_1 \xrightarrow{R} + A_1 E_{t_2} H + L_i C_1 \quad (4-4)$

ブタジエンと n-BuLiを接触させても, n-BuLi 1 モル当り0.5 モルの H2O を 反応させた後 AlEt2Cl と反応させると, 高いシンジオ重合活性が得られた。AlEt3 の代りに AlEt3 と NaOH の反応物⁹⁵⁾(Na[Et3Al-O-AlEt2])を用いることも できる。その場合, AlEt3に比べ必要な有機アルミの量は少なくてすむ。

 $CS_2 はシス重合の I 価のコバルト, Co(I) には何ら相互作用せず 0 価のコバルト,$ Co(C₄H₆)(C₈H₁₃) には反応して <math>s - PB を与えた。 CS_2 の金属錯体には(A),(B), (C),(D) が知られているが^{90,97)}低原子価状態の Co に配位することから s - PB重 合の活性種は(B)型の $\pi -$ 配位によるものと考えられる。

			$M - X + CS_2 \rightarrow$
$\mathbf{M} \leftarrow \mathbf{S} = \mathbf{C} = \mathbf{S}$	S_−C [#] ^S M	$\begin{array}{c} \mathbf{M} - \mathbf{C} - \mathbf{S} - \mathbf{M} \\ \mathbf{II} \\ \mathbf{S} \end{array}$	M - C - S - X, M - S - C - X $M - S = C = S - X, M < C - X$
(A)	(B)	(0)	(D)

4-3-4 Co-有機アルミニウム-CS2 系触媒における有機アルミニウムの種類とCo の原子価状態の影響

 $C_0 - f$ 機アルミニウム $- CS_2$ 系触媒において有機アルミニウムの種類と原子価状態の異る C_0 の影響を検討した。 C_0 には II 価の C_0 (acac)₃ と 0 価の C_0 (C_4H_6) (C_8H_{13})を第3章で述べた方法により合成しin situで用いた。 in situ 法で調製した $C_0(C_4H_6)(C_8H_{13})$ には、不純物としてこれと等モル量のAl (acac)₃を含んでいる。 表4 -7 に結果を示す。

A1Et₂C1-CS₂-Co(C₄H₆)(C₈H₁₃)の場合,H₂Oは少ないので1価への酸化速度 が遅くn-ヘキサン不溶分が80%のポリマーが得られた。s-PBへの転化収率は 6.4%であった。ここで、s-PB転化収率はポリマー収率×HI/100である。

AlEt₂Cl-CS₂-Co(acac)₃を用いた場合, I価まではかなりの速さで進むがシ

-32-

			Ċ	Co (acad	:)3		$Co(C_4H_6)(C_8H_{13})$					
Elema el	0		·	Frac	tionatic	on		Fractionation				
Experi-	Org ano-	Polymer	Inso luble		Soluble		Polymer	Insoluble		Soluble		
ment	aluminum	yield	HI	η _{sp/C}	(η)	cis	yield	HI	$\eta_{\rm sp/C}$	[7]	cis	
		(g)	(%)	$\begin{pmatrix} d\ell \\ g \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} d\ell \\ g \end{pmatrix}$	content (%)	(g)	(%)	$\begin{pmatrix} d\ell \\ g \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} d\ell \\ \underline{\ g} \end{pmatrix}$	(%)	
1	None			_			2.21	100	0.91			
2	AlEt ₃ -0.5H ₂ O	15.0	100	5.08	•••		17.8	100	5.03	•••	•••	
3	AlEt ₂ Cl	3.52	15	2.72	0.46	77	6.72	81	2.81	0.23	7 9	
4	AlEt _{1.5} Cl _{1.5}	69.5	0		1.83	97	2.70	1		1.82	96	
5	$AlEt_{3} - 0.5H_{2}O$						37.1	100	3.13	•••		
6	AlEt ₂ Cl	16.4	73	1.56	0.35	60	25.6	95	1.48	0.08	62	
7	$AlEt_{1.5}Cl_{1.5}$	35.4	0	•••	0.46	80	6.0	52	4.75	0.31	81	
8	AlEtCl ₂						20.2	0.9	3.23	0.71	92	

Table 4-7 Polymerization with CS_2 -Organoaluminum -Co(acac)₃ or Co(C₄H₆)(C₈H₁₃)^a

a Polymerization conditions: benzene 860 mL, butadiene 85g; addition order; benzene+butadiene-CS₂-aluminum compounds-cobalt compounds except 2 and 5, where benzene+butadiene-H₂O-AlEt₃-cobalt compounds-CS₂; catalyst; Co(C₄H₆)(C₈H₁₃) was prepared *in situ* from the reaction of Co(acac)₃, AlEt₃, and butadiene; organoaluminium 3mmol, CS₂ 0.13mmol, cobalt compounds 0.045mmol (1-4) or 0.25mmol (5-8); temperature 25°C, time 30 min; fractionation by *n*-hexane; HI = hexane insoluble parts in percent of polymer produced.

ス重合速度に比べ0価まで還元される速度は遅いため s-PB は少量しか生成せず, HIは15%でありs-PBへの転化率は0.64%であった。AlE $t_{1.5}Cl_{1.5}$ を用いた 系でも同様な結果が得られた。即ちCo(C4H6)(C8H13)を用いた時はs-PB 添加率 は大きいが、Co(acac)3を用いた場合、シス重合のみでs-PB は得られない。Co (C4H6)(C8H13)-AlE $t_{1.5}Cl_{1.5}$ 触媒のシス重合を25Cで30分行なった後、CS2を 添加し30分重合したがs-PB 重合収率は初めに添加した場合の約10分の1にな った。シス重合によるモノマー濃度の低下はわずかであるのでこれは0価から1価への 反応がゆっくりと起ったためと考えられる。

4-3-5 イソプレン,トランスー1,3-ペンタジェンとの共重合

Co(C₄H₆)(C₈H₁₃)-CS₂触媒を用いるシンジオタクチック重合時のジェンモノマー の影響をイソプレン,トランス-1,3-ペンタジェンについて検討した。結果を表4-8に示す。イソプレン,ペンタジェンが存在すると重合収量,融点,分子量は低下し た。IR と¹H 及び¹³C NMR スペクトルからイソプレン又はペンタジェンがプタジ エンと共重合されていることが明らかとなった。イソプレン,ペンタジェンともプタ

-33-

ジェンより反応性は小さく、反応性比は Pd/Bd = 1/5、Ip/Bd = 2/5、であった。 Co(octoate)₂-A1Et₃-H₂O-CS₂触媒イソブレンとの共重合の場合、Ip/Bd = 1/5であったのと比較すると Co(C₄H₆)(C₈H_B)-CS₂ ではイソブレンの相対反応性 が大きくなっている。これは立体的環境がゆるやかなためと考えられる。詳細なキャ ラクタリゼーションは行なっていないが、簡単に異性体比とシンジオタクティシティ を定量した。 1,2-PB部分のシンジオタクティシティは、イソプレンではあまり変 っていないが、ペンタジェンの場合かなり小さい値が得られた。ペンタジェン共重合 体ではペンタジェン部分との重なりなど定量法上の問題があるが詳細な検討は行わな かった。 2-3-5 に用いた仮定によりイソプレンの異性体構造比を出してみるとおよ そ1,2-: 3,4-: cis-1,4: trans-1,4 = 12:63:5:19 となった。これら の値を考察するためには、もう少し詳細なキャラクタリゼーションによって確証が必 要である。

	モノ・	₹ — (m	mol)	Pd又は In /Pd	重合収量	mp	n (C	ポリマー中の Pd/Bd	シンジオタク ティシティ
	Pd	Ιp	Bd	I p/Bd モル比	(g)	(C)	√ sp/C	or Ip/Bd	(%)
710	25.8	_	129.2	0. 2	1. 3	164.9	0. 49	0.040	(91.6?)
712	—	25.8	129.2	0. 2	1.35	128.4	0.36	0. 083	94.4
711	—	—	-129.2	0	3. 5	185.9	0.63		95.5

表 4-8 s-PB 重合反応に及ぼす Ip, Pd の影響

(重合条件)

モノマー/ ベンゼン 40 C85 ml 0.6 mmol/l 0.74 40 C, 60 分重合

-34-

第5章 成長反応の立体化学と活性種の構造

§5-1 緒 言

シンジオタクチック 1,2 ポリプタジェンは下図に示すようにモノマーの攻撃面の表 裏⁹⁸⁾の交互方向と二重結合のトランス開鎖(5-1)又はモノマー攻撃面の交互方向と二 重結合のシス開鎖(5-2)によって生成する^{99,100)}



二重結合の開鎖の方向は d⁶-ブタジエン (C₄D₆) とシス, シス 1, 4 - d²- ブタジエン (C, C-d²-C₄H₄D₂) 共重合体の ¹H NMRにより決めることができる。シス開鎖すると、式(5-3)の Trans Syndiotactic (TS) 構造となり, トランス開鎖すると式 (5-4)の Gauche Syndiotactic (GS)構造となる¹⁰¹⁾



GS構造,TS構造に対応する隣接水素間のカップリン定数JGS,JTSは次式で表わされる。

シンジオタクチック 1,2 -ポリプタジェンの場合,明らかに $J_{TT} > J_{GG}$ であり J_g , J_t は約2及び約12Hz であるので,カップリング定数が,7Hz よりかなり大きい 時はTS構造に,7Hz よりかなり小さい場合GS構造と決定することができる。 s-PB 重合の成長反応における2重結合の開鎖方向を C₄D₆ と cis, cis-d²-C₄H₄D₂のモル 比5.5:1共重合体を用いて検討し,これまでに得られた知見と合わせて活性種の構造 を推定した。

得られたカップリング定数の値から s-PB の o-DCB 溶液中の 150 ℃ におけるコン フォメーションを考察した。

§5-2 実 験

 C_4D_6 は Merck & Dohme 社製アイソトーブ純度 98 %以上のものを使った。 5-2-1 シス,シス-1,4-d²-ブタジェン(cis, cis-d²-C₄H₄D₂)の合成

cis, cis-d²-C₄H₄D₂は, Porri, Aglietto の方法¹⁰²⁾により合成した。



5-2-1-1 1, 3, 4, 4-テトラクロロプテン-1(Ⅱ)

(I) 1260g, BPO 31.4g をオートクレーブで 70 ℃ 70 時間反応した。
(I)を 367g回収, (I)を 417g 得た(49℃/2~54℃/3.5mmHg)。残渣 はトリマー以上と考えられる。GC分析によるとA(7.3分), B(11.6分)に2 つありA:Bの比は1.1:1 であった。シス体,トランス体に対応するものと考えられる。GC-Mass ビークを示す。

Mass I	No.	87	51	122	89	124	50	88	86	61	62	126	5 2	63	85	123
ピーク	A	100	53	40	33	29	18	6.8	6. 2	5.0	4.8	4.8	4.0	3.4	2.7	2.2
強度	В	100	56	36	32	26	25	6. 8	7.1	8.6	8.2	4. 1	4.4	3. 0	3.0	3. 3

5-2-1-2 1,4 ジクロロ−1,3ブタジエン(Ⅱ)

(Ⅱ)よりほぼ 100 % の収率で(Ⅲ)が得られた。GC 分析によるとC(19.3分)
 D(26.6分), E(29.2分)に3つのビークがありその割合は25.5%, 56.8%,
 17.7% であった。Cがシス,シス体であることを分取したものの屈折率より確

認した。 $[n_D^{20} = 1.5212, (lit^{102}) 1.5212)$], NMR スペクトルの比較よりD がシス,トランス体で,Eはトランス,トランス体と考えられる。

(精密蒸留)シス,シス体の分離は、35 cm の回転パンド式蒸留装置を用いて 87 mmHg で蒸留した。純度 98.4 % のシス,シス体を得た(1.6%の不純物はシ ス,トランス体であった)。精密蒸留の条件とシス,シス体の純度を表5-1 に 示す。

還流時間(sec)/ 滴	流出時間 (sec) / 滴	還 流 比	温度(℃)	シス,シス体含量 (%)
2 5	2 5	1	35	77
1 5	. 30	2	40	86
15	90	6	.40	9.7.9
2 5	100	4	41	99.3

表5-1 蒸留条件とシス,シスー体含量

5-2-1-3 cis, cis-d²-C₄H₄D₂ (N)

純度 98.4 % のシス,シス体(\square)から, Porri, Agliettoの方法¹⁰²⁾を用いてCl をDに置換した。(\square) 6.5 g からドライアイスメタノール温度でトラップして 1.3 m ℓ の cis, cis-1, 4-d²-プタジエン(N)を得た。 1,4-位へのD化率は¹H NMR より約 98 % と求められた。カップリング定数¹⁰³⁾よりシス,シス体の生成を確 認した。

5-2-2 共重合体の重合

200 mとの3つロフラスコに2.7gのC₄D₆, 0.49gのcis, cis-d²-C₄H₄D₂を 含むベンゼン溶液 110 mとを入れ, CS₂0.14 mmol 添加後32 ℃にしてCo(C₄H₆) (C₈H₁₃)のベンゼン溶液を0.0363 mmol 加え重合を開始した。5分後と30分後に 0.0242 mmol ずつの合計0.0847 mmol のCo(C₄H₆)(C₈H₁₃)を加え,全部で90分重 合した。収量は2.58g(収率80%) 融点197℃, $\eta_{sp/C}(o-DCB, 140℃ C =$ 0.2g/dℓ)は1.07であった。用いたCo(C₄H₆)(C₈H₁₃)のベンゼン溶液はベンゼン 中ブタジェン存在下にCo(acac)₃とAlEt₃を室温で1分反応させ(2/2.1/100 mmol), 直ちにブタジェン,ベンゼンを滅圧下に留去した後,ベンゼンを加えたも ので等モル量のAl(acac)₃を不純物として含んでいる。

§ 5-3 結果と考察

5-3-1 シンジオ重合の成長反応の立体化学

図5-1の1.33 ppm のダブレットよりカップリング定数が 8.98 Hz と求められ

-37-

た。これは TS 構造に対応するカップリング定数である。従ってシンジオタクチック 1,2 - ボリプタジェンが生成する時はモノマーの攻撃面が交互方向に,二重結合が シス開鎖して進むことが明らかとなった。高融点s-PBの主鎖メチレンプロトンに対 し AA'X X'スピンモデル¹⁰⁴⁾を適用し、上述の 8.98 Hz をいれて GS 構造に対応する プロトンのカップリング定数 4.67 Hz が求められた。Zymonas¹⁰⁵⁾らは中融点の s-PB(合成法から推定すると150 C程度)のo-ジクロルベンゼン溶液の 120 C に おける¹H NMR スペクトルを解析し、J_{TS} = 6.8~8.3 Hz, J_{GS} = 5.3~6.8 Hz と求めているが、測定温度を考慮すると彼らの J_{GS} は大きすぎ、J_{GS} は小さすぎる。 J_{GS} とJ_{GS} の和は 13.6 Hz で、著者が得た値 13.65 Hz と良く一致している。彼 らの解析に誤りがあったものと考えられる。



図5-1 共重合体の¹H NMR スペクトル 〔測定条件 150℃, 10wt% in o-DCB:d⁴-o-DCB(3:1)〕

 $\nu_{\rm C} = 1.28 \text{ ppm} \qquad \nu_{\rm X} = 2.26 \text{ ppm} \qquad \nu_{\rm B} = 4.96 \text{ ppm} \qquad \nu_{\rm M} = 5.57 \text{ ppm}$ $\begin{pmatrix} 251.37 \text{ Hz} \\ 260.35 \text{ Hz} \end{pmatrix} \qquad \begin{pmatrix} 441.69 \text{ Hz} \\ 450.67 \text{ Hz} \\ 459.25 \text{ Hz} \end{pmatrix} \qquad \begin{pmatrix} 983.34 \text{ Hz} \\ 993.51 \text{ Hz} \end{pmatrix} \qquad \begin{pmatrix} 1101.24 \text{ Hz} \\ 1110.02 \text{ Hz} \\ 1119.39 \text{ Hz} \end{pmatrix}$

-38-

s-PB重合の活性種の構造は第3章において $C_0(C_4H_6)(C_8H_{13})$ と類似の構造をも ち,第4章においては CS_2 がπ配位していると考えられた。さらに2重結合の攻撃面 が交互でありシス開鎖によりシンジオ重合することが証明された。図 5-2にはこれ らを満足する活性種の構造を示す。アンチーπ-アリル構造の生長末端が Co に配位 し,さらに、プタジェンはシス-2座配位し、2量化触媒のビニル基の位置に CS_2 が π-配位した構造である。これから図 5-3 のように重合反応が進むと s-PBが生成 する。1,2-構造含有率が高いのはアリル C3 での反応が C1 位置の反応に比べ て速いためである。C1 で反応するとシス-1,4-構造となる。シンジオタクティ シティが著しく高いのは、図 5-3 に示すような経路が他の重合経路に比べて安定で あるためである。アンチーπ-アリルが C2-C3の回りにC1-C22重結合が回転し て異性化すると図 5-4の (B)のシン構造が生成する。(B)はC3 に関するコンフィ ギュレーションが (I)と変わらないので (B)からもシンジオタクチック構造が生成す る。(A)のようなプタジェンの配位方向が逆のものからヘテロタクチックな構造が生 成する。1,4-構造の生成とヘテロタクチックな構造の生成によりs-PBの融点が低 下する。



図5-2 鎖状2量化とs-PB 重合の活性種の構造







-39-

5-3-2 高結晶性 s-PBのコンフォメーション

 J_{TS} , J_{GS} が正確に求められたので、s-PBのコンフォメーションをシンジオタク チックポリプロビレン(s-PP)との比較において検討した。式(5-5)と(5-6)より、

$$J_{TS} + J_{GS} = J_T + J_g = 8.98 + 4.67 = 13.65 Hz$$
 (5-7)

J_t, J_g は表5-2に示すように化合物により異るが, J_g の方がパラッキが少ない ので J_g= 2 Hz とおく。この値はポリマーに良く用いられる値である。そうすると (5-7)式より J_t = 11.65 Hz と求めることができる。この値を(5-5)又は, (5-6)に代入して P_{TT}= 0.723, P_{GG}= 0.277 と求められた。従って, o = ?クロルペンゼン中 150 C における s-PBのコンフォメーションは下式のように表わ すことができる。

 $+(TT)_{1.6}(GG)(TT)_{n}$

TT とGG 構造の自由エネルギー差は 0.804 kcal/mol と求められた。表5-3 には、s-PBのデータをs-PP¹⁰¹⁾との比較において示した。s-PPに比べs-PBの方 がTT 構造をとりやすい。s-PBの場合、安定な結晶構造は平面ジグザグ²⁾ であり、 s-PPの場合 (TTGG)_nの8の字型らせん構造^{106,107)} であるのと対応する。TT 構造 の間にある GG と TT の間の自由エネルギー差は Borisova ら¹⁰⁸⁾によりs-PBの場合 + 1.0 kcal/mol, s-PPでは - 1.0 kcal/mol と計算されている¹⁰⁹⁾ 最近, s-PP と s-PBの詳細なコンフォメーション解析が Corradini, Napolitano らにより 報告されている¹¹⁰⁾

Jt	Jg	Literature
9.2	1.9	M. Karplus, J. Chem. Phys., <u>30</u> , 11 (1959)
16.0	2.5	K. L. Williamson and Johnson, J. Am. Chem. Soc., <u>83</u> , 4623 (1961)
11.0	3.5	R. U. Lemienx and W. J. Lown, Can. J. Chem., <u>42</u> , 893 (1964)
14.3	3.1	R. J. Abraham, Mol. Phys., <u>5</u> , 513 (1962)
12.1	2.5	R. A. Wohl, Chimica, <u>18</u> , 213 (1964)
11	2	F. A. Bovey, High Resolution NMR of Macromolecules, page 201, Academic
		Press, 1972
12	2	A. A. Bothner-By in J. S. Waugh (Ed.), Advances in magnetic Resonance,
		Vol. 1, Academic Press, New York, 1965
18.0	ך 9.2	
15.3	3.4	N Shappard and I. I. Turner Prog. Roy. Soc. A 252, 506 (1959)
10.5	3.0	N. Sheppard and 5. 5. Furner, Floe. Roy. Soc., <u>A252</u> , 500 (1555)
16.35	2.01	
10.25	2.01	H.S. Gutowsky, G. G. Belford and P. E. Mcmahon, J. Chem. Phys., <u>36</u> , 3353 (1962)
12.5	1.5	F. A. Bovey, F. P. Hood, E. W. Anderson and L. C. Snyder, J. Chem. Phys., <u>42</u> , 3900 (1965)

Table 5-2 Trans and Gauche Coupling Constants

NMR paramet	ers	Syndiotactic 1,2-polybutadiene	Syndiotactic polypropylene ²⁾
Data (Hz)	J_{TS}	8.98	8. 3
	J_{GS}	4.67	4.8
	Jg	2. 0	2.0
	J _t	11.65	11.1
Conformation	P _{TT}	0.723	0.692
	P _{GG}	0.277	0.308
Free-energy difference	G(kcal/mol)	0.804	0.641

Table 5-3 Conformation of Syndiotactic PB and PP¹⁾

1) Solvent o-dichlorobenzene; s-PB 150 C, s-PP 130 C.

2) Reference 101

第6章 高結晶性 s-PB のキャラクタリゼーション

§ 6 - 1 緒 言

第2章から4章において、Co-有機アルミニウム-CS2 触媒および Co(C4H6) (C8H13)-CS2 触媒によって高結晶性 s-PB が得られることが明らかになった。 ここで得られた s-PB は高い立体規則性のために難溶性であって高沸点溶剤を用い 高温でないと溶解しないので低融点 s-PB¹¹¹⁰のように通常のゴムの分析法で分析で きない。高温で測定する際は、側鎖ビニル基のために劣化の心配がある。本章の一つ の目的は高結晶性 s-PB にあった分析法を検討することである。

ポリマーの構造は重合反応の動力学過程によって決まるので、ミクロ構造を正確に 求めることによって成長反応のエネルギー差を議論できる。¹¹²⁾また末端構造を検討す ることによって連鎖移動反応に関する知見を得ることができる。本章のもう一つの目 的は、s-PBの詳細なキャラクタリゼーションによって重合機構を明らかにするこ とである。

§ 6 − 2 実 験

6-2-1 ミクロ構造の定量法

高融点 s-PB では IR 測定用の適当な溶剤がないので、 ミクロ構造測定法として は¹H 及び¹³C NMR が用いられる。

6-2-1-1 IRの測定

高融点 s-1,2-PB には IR 測定用の適当な溶剤がなくフィルム法か KBr 法 で測定する必要がある。溶液からフィルムにする方法は失透しやすくフィルムが非 常にもろいので使えない。熱成型によるフィルムは融点の高い場合,失透や熱劣化 の恐れがあり, うすくて均一な無配向フィルムを得ることが難しい。 KBr 法は均 一分散させる為のすり合せの時間が長いのが欠点であるが,比較的再現性良く得ら れるのと,反射法 IR 以外に測定手段のないゲルのミクロ構造の測定には有効である。

s-1, 2-PBの赤外スペクトルについては、G. Natta が初めて報告⁵⁸⁾しており、その後、偏光赤外による Morero の報告,¹¹³⁾ "Overlay caluculation"による Zerbiの報告¹¹⁴⁾がある。又、ラマンスペクトルについては Cornell らの研究¹¹⁵⁾がある。 at-1, 2-PBの赤外スペクトルについては Silas,¹¹⁶⁾ Binder,¹¹⁷⁾ 大塚¹¹⁸⁾ が報告し ており、s-1, 2-PB との比較がなされている。

(測定法)

差秤量によって正確に秤りとった 0.2~0.3 mg のポリマーを, 200~250 mg の KBr を入れたメノウ乳バチ中に加えこれを充分すり合わせて粉砕混練し

た。ボリマーの粒度が吸光度に影響する^{104,105,106)}ため 30~90 分すり合わせが 必要であった。¹⁰⁷⁾ これを真空乾燥後,錠剤を成型し日立 EPI-G2簡易型赤外分 光器で測定した。図**6-1**に s-PB の IR スペクトルを示す。トランス-1,4, ビニル,シス-1,4の吸光度 D_T, D_V, D_C を 961,907,730 cm⁻¹から求めた。 ビニル基の吸光度をペレット中の試料量で割った値(K_V値)を表**6**-1に示す。 1,2 -含量が事実上 100%の試料について K¹⁰⁰を求めておき K_V/K¹⁰⁰×100 によって 1,2 含量を求めることができる。再現性は非常に良い。しかしながら, K_V が一定値に達するまでのすり時間が試料や,測定者によってかなり異ること, そして K_V 値一定に達するまで長時間を要すること,試料によっては長時間の混



図 6-1 シンジオタクチック 1,2-ポリブタジエンの IR スペクトル (KBr 錠剤法)

表 6-1 Ky值

r# 45	mp	1,2一含量(%)	 K v 値の再現性				
武 科	(C)	(¹ H NMR)	1	2	3		
C — 87	185.5	9 3. 3	2.10	2.11			
C - 90	189.0	9 4.2	2.19	2.18	—		
$C-87-G^*$	163.0		1.17	1.26	1.23		

* C-87-Gは C-87を熱架橋したもので、150℃の o-ジクロル ペンゼンに全く不溶の試料

-43-

練によって劣化現象もみられるなどの問題もある。

Morero の吸光係数¹¹³⁾を用いて100% に規格化する方法によって測定法を簡単にできるが D_C が小さいために精度の点で問題がある。田中,武内ら¹²³⁾は s = PBのビニル基の吸光係数が at = 1, 2 - PB のものに比較して大きいことを報告している。

6-2-1-2 ¹H 及び ¹³C NMRの測定

(装置と測定)

測定には JNM-FX 200 FT を用い, ¹H NMR は 199.55 MHz, ¹³C NMR は 全プロトンデカップリングのもと 50.15 MHz で測定した。パルス間隔は 4秒, 積算回数は 1000 回から 13,000 回でありポリマー濃度の低い程積算回数を 多くした。ピーク強度は, スペクトルを 3 枚以上のゼロックスコピーにとり, 切 り抜き重量を平均して求めた。全てのケミカルシフトは TMS 基準で表示した。 (測 定 試 料)

高結晶性 s - PB は少量のゴム状ポリマーを除くため溶液から再結晶化して精 製した。 mp 208℃ の s - PB の場合の精製例を示す。

3.00gの s-PB を, 攪拌しながら 3Lの沸とうキシレンに完全に溶解し, 110℃ に冷却しこの温度で4時間再結晶化させた後室温まで冷却した。これを 100 メッシュのステンレス金網を用いてロ過した後キシレン洗浄を繰り返し, n-ヘキサンさらにメタノールで置換した後, 50℃以下で真空乾燥した。再結 精製したポリマーは精製前の 98%以上あった。

10 mm ϕ のサンプル管に精製した s - PB を秤量していれ滅圧 $-N_2$ 導入を繰 り返して窒素置換し,窒素雰囲気下, o - ジクロルベンゼン(o - DCB) 1 m ℓ , $d^4 - o - DCB$ 1 m ℓ , TMS 25 $\mu \ell$ を加えた。さらに150℃ で溶液の高さが 5 5 - 5 8 mm になる様に o - DCB を追加(約 0.25 m ℓ 必要)した後テフロン製の中栓を して液を押えテフロン製のキャップをしその内周及び外周にシールテープを巻きつ けて,空気の侵入を防いだ。

窒素中で試料溶液を作るのは、測定中の劣化を防ぐためであり、d⁴-o-DCB を 用いたり、中栓や液の高さに留意するのは、ポリマー析出による分解能の低下を防 止するためである。

ポリマー濃度は通常 5~10 wt/voℓ% であるが,分子量により 3~70% まで 変化させた。150℃ において充分流動性を保っている濃度を目安とした。 6-2-2 分子量分布の測定

(GPCの測定)

GPC は島津製 GPC-1A, カラムは東洋ソーダ製 G4000, G5000, G6000, G7000 を用いた。試料溶液は 0.3 wt/vol%の BHT を含む o - ジクロルベ

ンゼンを溶剤とし 0.3 wt/voℓ%の濃度に調製した。測定温度は 140℃ である。 (汎用較正曲線)^{124,125)}

表6-2に示す標準ポリスチレンを用い図6-2の較正曲線を作製した。0.25

No	Mw Mw/Mn	[7] 140°C	(n)-M	G	(Mw)		
140+	(カタログ値)	$(g/m\ell)$	LAD-MIM	Mw	Mn	Mw/Mn	ΔMn
1	288×10 ⁴ 1.09	707	2.04 ×10 ⁹	267×10 ⁴	179	1.49	0.4
2	77.5 1.01	210	1.63 ×10 ⁸	75.3	49.2	1.53	0.52
3	42.0 1.04	125	5.25 ×10 ⁷	40.1	25.ô	1.57	0.53
4	10.7 1.01	46	0.492×10 ⁶	9.64	6.55	1.47	0.41
5	1.00 1.06	11	1.1 ×10 ⁵			_	_

表6-2 標準ポリスチレンの測定

カウント毎の強度データから分子量 及び分子量分布を計算した。標準ボ リスチレンの測定値は Mnが小さく でて, Mw/Mn は約0.5 大きくなっ た。 s-PB の[7] 及び GPC を 140 C で測定し, 図6-2の関係 を用いて s-PB の測定結果から Mark-Howink 定数 K, α を決定し た。 α と K の値は, まず α を 仮定し この α を 用いて 9 種の試料について K をもとめKのバラッキが最小とな る α , 及びその時のK である。

6-2-3 結晶化度の測定

理学電気製自記X線回折装置を用い結 晶粉末を透過法により測定した。

(測 定条件)

35 kV, 20 mA, スリット DS 1/6°, RS 0.15 mm, SS 1/6, (Niフィルター) スキャン スピード 1°/min, 時定数 1秒



図 6 - 2 汎用較正曲線

結晶と非晶の分離は2 θ = 8 ~ 30°の部分につき下図6 -3の簡便法で行なった。 Hermann らの分離法¹²⁶⁾ についても検討したが上記の簡便法と1 ~ 2%しか差がないのと認意性が残るため簡便法により結晶化度(%)を出した。



Fig.6-3 X-ray diffraction curve of syndiotactic 1,2-polybutadiene

$$\frac{\text{Crystallinity}}{(\%)} = \frac{\text{Cr}}{\text{Cr} + \text{Am}} \times 100$$

§6-3 結果と考察

6-3-1 高温溶液における s-PB の劣化

»-PBを空気中150℃以上にさらすと、架橋反応が進行する。しかしながら、バ ルクの状態では適当な安定剤のもとに窒素中加熱すれば210℃で30分以上熱処理 しても架橋反応はほとんど起らない。¹²²⁾溶液粘度やGPOによる分子量測定の際には酸 素存在下の溶液状態で長時間加熱されるのでこの時の熱劣化について検討した。図6 -4及び図6-5に示すように135℃テトラリンや140℃。-ジクロロベンゼン中で長 時間加熱すると溶液粘度は少し低下するが、GPC測定に必要な時間の加熱ではほと んどないとみて良い。

テトラリンは市販のものをそのまま使用すると安定剤を入れても粘度の低下は大きいので蒸留精製する必要がある。粘度低下が大きいのは貯蔵中のパーオキサイドの生成によるためと考えられる。

窒素置換して o-DCB 溶液にしたものは、NMR 測定温度 150 C に 16 時間放置 した後も¹H NMR スペクトルには全く変化がみられなかった。

-46-





○ … o-DCB □ … tetralin distilled before use) △ … tetralin

Concentrations of both s - PB and BHT were 0.3 wt/vol% of solvent.



Fig.6-5 Decrease in reduced viscosity of s-PB heated in o-DCB solution at 140°C in air.

6-3-2 ¹H NMR スペクトル(1,2- 含量の測定)

融点が200℃及び208℃の s-PBの200MHz¹H NMR スペクトルを図6-6 に示す。1,2-構造に基づく強い吸収が,1.33,229,4.97,5.58 ppm にみら れ,それぞれ主鎖及び側鎖2重結合のメチレン、メチンプロトンに帰属される。¹²³⁾ 211と5.39 ppmに1,4-構造に基づく非常に小さいビークがみられる。1,2-構造 含有率は次式により計算した。オレフィン部からも定量できるが、近くに溶剤の大き なビークがあるので定量性は式(6-1)の飽和部分の方がすぐれている。

1.2構造含有率(%) =
$$400 \cdot I / (2 + 3I)$$

 $I = I(1.33) / I(2.29)$
(6-1)
(6-1)

 [(1.33)とI(2.29) は8倍に拡大したスペクトルチャートについて0.9 ~ 1.7 ppm と1.9 ~ 2.6 ppm のビークの切り抜いた紙の重量で、それぞれ3回以上の平均値である。
)

図 6-6 の 200 C 及び 208 C の 融点の s-PB の 1, 2- 含量は 97.3%, 99.6% と 求められた。1,2-構造の定量分析の再現性を, NMR 測定日をかえて検討したが, 208 C のポリマーに対して 99.6%, 99.4%, 99.7% とかなり良い結果が得られ た。分解能が悪い条件で測定すると1,2-含量の測定値は低下した。

融点が150℃程度の s-PBの¹H NMR スペクトルについてはZymonasらが報告している。¹⁰⁵⁾ アイソタクチック-1,2-ポリプタジエン(*i*-PB)との比較からタクティシティの定量の可能性を見出しているが、精度の非常に悪いものである。

-47-

208 $\mathbb{C}0^{1}$ H NMR スペクトルの解析結果を、Zymonasらの結果とともに表6-3 に示す。 カップリング定数は、第5 章 図 5-1 に示した $C_{4}D_{6}$ -cis、cis-1.4-d²- $C_{4}H_{4}D_{2}$ 共重合体及び、図 6-7 に示したシンジオタクチック 1、2-ポリ(1、1、4、4-d⁴ - プタジェン)の値及びこれらの値を代入して図 6-6 の 208 $\mathbb{C}0$ s-PB について計算した値である。主鎖メチレンのピークをAA' XX'モデルにより解析し $J_{GS} = J_{C'X'} = 4.98$ Hz が求められた。





$\nu_{\rm C} = \nu_{\rm C'} = 1.33 \rm ppm$	$ u_{\rm X} = 2.29 {\rm ppm}$	$ u_{\mathrm{M}} = 5.58\mathrm{ppm}$
257.59 Hz 264.40 Hz 271.24 Hz $\nu_{A} = 4.97 \text{ ppm}$ $\nu_{B} = 4.98 \text{ ppm}$	438.72 Hz 446.05 Hz 453.37 Hz 460.45 Hz 467.53 Hz 474.85 Hz	1095.95 Hz 1104.74 Hz 1114.01 Hz 1122.80 Hz 1132.08 Hz
983.89 Hz 987.31 Hz 989.26 Hz 999.51 Hz	$J_{C C'} = -14.00 \text{ Hz}$ $J_{C'X} = 8.98 \text{ Hz}$ $J_{C X} = 4.89 \text{ Hz}$ $J_{A B} = 1.95 \text{ Hz}$	$J_{BM} = 10.53 \text{ Hz}$ $J_{AM} = 17.66 \text{ Hz}$ $J_{MX} = 8.55 \text{ Hz}$

-48-



Fig. 6-7 ¹H-NMR spectrum of syndiotactic 1,2-poly (1,1,4,4-d⁴-butadiene)

Table 6-3 Chemical Shift and Coupling Constant of Syndiotactic 1, 2-polybutadiene



С	hemical shift	(ppm)	Coupling constant (Hz)			
	This work ¹⁾	Zymonas et al.2)		This work ¹⁾	Zymonas et al. ²⁾	
$H_C = H_C'$	1.33	1.21	J _{AB}	2.20	2.2	
$H_X = H_X'$	2.29	2.19	JAM	16.24	17.3	
H _A	4.97	4.87	JAX	•••	-0.5	
H_B	4.98	4.88	J _{BM}	10.17	10.5	
H_{M}	5.58	5.45	J _{MX}	8.55	8.9	
			JCC'	•••	-14.0	
			$J_{CX'} = J_{C'X}$	8.98	6.8 - 8.3	
			$J_{CX} = J_{C'X'}$	4.67	5.3 - 6.8	
_			J _{BX}	•••	-0.3	

1) This work: s-PBmp 194-210°C; measurement in o-DCB at 150°C

2) Zymonas et al.: s-PB about 155°C, presumed from the preparation; measurement in o-DCB at 120°C.

-49-

6-3-3 ¹³C NMR スペクトル

図 6-8 に融点 200 Cの s-PBの¹³C NMR スペクトルを示す。1,2-構造に基く強い4本の吸収が39.45,42.25,114.4,143.79 ppm にみられた。図 6-9 には融点 208 C と 156 Cの s-PBの飽和炭素部分の¹³C NMR スペクトルを示す。

1,2 構造を有するポリプタジェンの¹³C NMRスペクトルは一般に複雑であるが^{127,128,} ^{129,130)} 高融点 s-PBの場合少量のシス 1,4 構造を含むのみであるので簡単なスペク トルになっている。中融点の s-PB である156 ℃の s-PB には約1.5 %のトランス構 造とシス 1,4 構造が14%あるので図6-9 に示すように少し複雑になっている。

飽和炭素部分のビークの帰属には荒木らの手法¹²⁷⁾を用いた。即ちGrant¹³⁰⁾らが飽和 炭化水素部分に用いた経験則に2重結合の影響を加味した式(6-2)から得られた計 算ケミカルシフトと実測値の比較により行なった。 A_1 は温度依存性が考慮された Randallらの値¹³¹⁾をそのまま用い, B_c はs-PBやシス PBの実測値から決定して用い た。用いた A_1 , B_c の値を表6-4に示す。

$$\delta_{\rm C} (\rm ppm) = -2.35 + \sum_{\rm I} A_{\rm I}m_{\rm I} + \sum_{\rm C} B_{\rm c.}n_{\rm C}$$

(6-2)

δ_C … 化学シフトの予想値(TMS 基準)

- m1: 注目炭素から1番目にあたる炭素数
- nc: 注目炭素に対し補正を要する不飽和炭素グループ数
- A1: 1 番目の炭素の影響量
- Bc: 補正を要する二重結合の影響量

(carbon)	Aı	(carbon)	B _C
α	8.61±0.18	2°(3°)	- 0.96
β	9.78 ± 0.16	3°(2°)	- 1.79
r	-2.88 ± 0.10	C (α)	- 1.77
δ	0.37 ± 0.14	C (7)	- 0.50
ε	0.06 ± 0.13		

表6-4 A1 と Bc

2°(3°): (α位にオレフィン性ビニル炭素を伴う)第3級炭素を伴う第2級炭素

3°(2°): 第2級炭素に隣接した(α位にオレフィン性ビニル炭素を伴う)第3級炭素

C(a): a位にオレフィン性シス炭素をもつ炭素

C(r): r位にオレフィン性シス炭素をもつ炭素

孤立したシス 1,4-構造が s-PB 中にあるとき,主鎖炭素のケミカルシフトは表64の値を用いて下式のように推算された。()内には帰属した実測値を示す。
推算式の精度から実測ビークの帰属に認意性が残るものには*印をつけた。



計算 ケミカルシプト 39.44, 42.27, 39.38, 41.84, 41.39, 35.90, 25.37 (実測値) (39.45) (42.25) (39.45) (41.80^{*}(41.45)^{*}(36.10) (25.42)

34.13, 41.89, 41.84, 39.38, 42.27, 39.44 (33.92)(41.59)^{*}(41.00)(39.45)(42.25)(39.45) 図6-8に示すように、200℃の s-PBにはシスーシス連鎖に基づくシグナルもみ られたが、208℃の s-PBには孤立シス 1,4 結合の存在を示す小さいビークが25.43、 33.90、36.10、41.02、41.45、41.59、41.80 ppmにみられるのみである。融点が 208、200、157℃の s-PBについてこうして帰属された結果とシス 1,4-及びトラ ンス 1,4 構造が1、2-PB中にランダムに分布されていると仮定して求めた相対強度 と実測値を表6-5 に示す。目的炭素の表示は古川らの方法¹³²⁾に従った。ランダム分 布を仮定した強度の計算値と実測値は良く一致することから s-PBにかけるシス 1, 4 - 構造の分布はランダムと結論された。





(A) scale \times 1, (B) scale \times 10

-51-

頭ー頭結合,尾ー尾結合は計算ケミカルシフトの精度を考慮してもこれらに該当す るビークは見られなかった。

側鎖メチレン炭素は,モノマーシークエンスの影響をほとんど受けないので,シン ジオタクティシティの定量に用いた。側鎖メチン炭素はタクティシティの影響だけで なくモノマーシークエンスの影響を受け¹²⁷⁾そのいずれも分離は小さいので帰属は困難 である。mp 156℃の s-PBの側鎖メチンピーク位置と高さの比を下に示す。

ビーク位置(ppm)	143.54	143.40	143.27	143.18	143.30	142.82
ピーク高さ(比)	100	18.3	14.1	4.9	11.1	3.0

143.54 ppm のビークは rrrr 構造を有するビニルペンタッドに基づくもので、モノ マーシークエンスやタクティシティの変化したものは高磁場側にある。

1,4 - 構造炭素吸収領域からもモノマーシークエンス分布の影響を知る¹²⁸⁾ことがで きるが, o-DCBの吸収と重なるので検討していない。

Resonance	e Region of Aliphati	ic Carbons.	
mp 208 C	mp 200 °C	mp 156 °C	Calcul
 			,

Table 6-5 Chemical Shift Data and Relative Intensities in s-PB;

mp 208 °C			2	mp 200 C			mp 156 °C			Calculated		
Peak ¹⁾	Chemical shift	Inten (9	sity ²⁾ 6)	Chemical shift	Inten (9	sity ²⁾ 6)	Chemical shift	Inten (9	sity ²⁾ 6)	Assignmentd	chemical shift	
	(ppm)	Obsd	Calcd	(ppm)	Obsd	Calcd	(ppm)	Obsd	Calcd		(ppm)	
							25.14					
1	25.42	0.54	0.50	25.45	1.38	1.36	25.28	5.82	5.95	VV^©V	25.37	
							25.42					
				27.83			27.67			VO ^B C	27.76	
2	•••	•••	•••		0.11	0.08	27.73	3.03	2.00			
				28.04			27.87			C ^A @V	27.82	
3	•••	•••	••••	•••	•••	•••	33.00	1.50	1.50	Т		
4	33.90	0.46	0.50	33.94	1.30	1.36	33.76	5.24	6.05	VO ^B VV	34.13	
5	•••	•••	•••	34.82	0 .06	0.04	34.62	1.06	0.87	C (⊗ ² C	34.97	
6	36.10	0.37	0.49	36.14	1.66	1.32	35.96	5.62	5.20	VVزC	35.90	
7	39.45	48.97	48.51	39.50	45.13	45.92	39.27	32.79	31.16	VV©³VV	39.44	
							(39.39) ³⁾					
8	40.19	•••	•••	•••	•••	•••	•••	•••	••••	•••	•••	
9	41.00	0.46	0.49	41.06	1.75	1.32	40.81	4.76	5.20	C@²VV	41.84	
10	41.45	0.47	0.49	41.51	1.50	1.32	41.31	4.55	5.20	VV © ³C	41.39	
11	41.59	0.46	0.49	41.64	1.40	1.32	41.41	4.57	5.20	C⊘³VV	41.89	
12	41.80	0.46	0.49	41.86	1.28	1.29	41.70	4.74	4.39	VV©²VC	41.84	
13	42.25	47.81	48.0.3	42.31	44.35	44.63	42.03	25.53	26.30	VV©²VV	42.27	
14	•••	• •••	•••	44.00	0.07	0.04	43.71	1.05	0.87	C (©³ C	43.84	

1) See Fig.6-9.

2) Intensity was calculated by assuming a random distribution of 1.2, cis-1.4, and trans-1.4 units.

3) Parentheses shows that assignment is tentative.





Fig. 6-9 Aliphatic region for the 13 C NMR spectra of syndiotactic 1,2-Polybutadiene having mp 208 and 156 C.

シンジオタクティシティの定量は側鎖ビニルメチレン炭素のベンタッド¹¹⁸⁾のシグナルに より行なった。側鎖ビニルメチレン炭素は溶剤と重なり、主鎖の飽和炭素部分のビー クは 1,4 -構造の影響を受けるので定量には好ましくない。側鎖メチレン炭素は、図 6-10に示す様に 114.3 ppmの大きなビークと 114.1 ppm に小さなビークが認め られ、114.4 ppmに小さなビークが分離された。これらはそれぞれ、rrrr、rmrr+ rrmr、mrrr + rrrm に帰属した。表 6-6 に示すように Elgert のケミカルシフ ト¹³³⁾と異なっているが、これは測定試料及び条件が異なっているためと考えられる。 高結晶 s-PB については上記3 つのビーク以外は見当らず、シンジオタクティシテ ィ S %は式 (6-3) により求めた。

-53-



Fig. 6-10 ¹³C NMR vinyl methylene carbon region for s-PB with mp 202 °C.

Table $6-6$	Pentad of Monomer Units with Resonances of
	Side Vinyl Methylene Carbons.

<u></u>	Atactic 1, 2 - PB ¹⁾		8- PI	s-PB(mp 80C) ²⁾			s-PB (mp 208C) ²⁾		
		Inte	nsity		Intensity			Intensity	
	(ppm)	Obsd	Calcd	(ppm)	Obsd	Caled	(ppm)	Obsd	Caled
rmmr			0.06			0.021			
rmmm mmm r	112.94	0.27	0.13	113.53	0.027	0.009			
mmmm			0.07			0.001			
rrmr rmrr	110.00	0.02	0.12	112.00	0.010	0.197	114.06	0.007	0.007
mrmr rmrm	113.30	0.23	0.13	113.90	0.218	0.042			
rrmm mmrr	112 /0	0.06	0.13	11200	0.079	0.042			
mmm mmrm	115.49	0.20	0.13	113.90	0.075	0.009			
rrrr	113.97	0.06	0.06	114.21	0.462	0.463	1 14.27	0.986	0.986
rrrm mrrr	114. 13	0.12	0.12	114.30	0.010	0.197		$(0.007)^{3}$	0.007
mrrm	114.28	0.06	0.06		0.218	0.021			
P(r)		0.49			0.825			0.9965	
S (%)		24			68			99.3	

1) Elgert's data measured in CDCl₃ at 35°C.

2) This work measured in \circ -DCB at 150°C.

3) Srrrm was estimated to be equal to Srrmr.

$$\frac{\psi + \psi + \psi + \psi + \psi}{\psi + \psi} = \frac{I(rrr) + I(mrrr + rrm) \times 100}{I(rrrr) + I(mrrr + rrm) + I(rmrr + rrmr)} \quad (6-3)$$

シス含量が 98 ダ のシスー PB にみられる 1,2 -構造のケミカルシフトは 114.1 ppm であり、これは -C-C-O-O-C-C-に対応する。 しかしながら、 s-PB の 114.1 ppm のビークが隣接するシスー1,4 構造単位の存在によるものでないこと は、シスー1,4 含量定量値の方がヘテロタクティシティより少し大き目であることか ら明らかである。式 (6-4)の炭素A及びBも 114.3 ppm のビークに重なるものと 考えられる。

重合温度をかえて作製した s-PB の ¹H NMR より求めた 1,2 含量と ¹³C NMR より求めたシンジオタクティシティの定量値から、1,2 - と cis - 1,4 成長及び、シ ンジオタクチックとアイソタクチック成長の活性化自由エネルギー差及び活性化エン トロピー差を求めた。結果を表6-7 に示す。図6-11 には、シンジオタクチック とアイソタクチック成長についての plot を示す。Co(acac)₃-A1Et₃-A1Et₂Cl-CS₂系触媒重合の場合測定点は少なくて誤差は大きいと考えられるが、 $\triangle \triangle H^{\ddagger}, \triangle \triangle S^{\ddagger}$ の値は Co(C4H₆)(C₈H₁₃)-CS₂系に比較すると大きい。いずれの触媒系においても $\triangle \triangle H^{\ddagger}$ は 5.7 kcaℓ/mol 以上の大きい値が得られた。成長末端と配位モノマー間の立 体的障害のみを考えるだけではとうてい説明できない値である。

シンジオタクティシティを水添後のメチル炭素のペンタッドより求めることもできる^{134, 135)}が、上記の直接測定の方が優れている。

Table 6-7	Free-Energy Enthalpy and Entropy
	of Activation.

	Syndiotactic propag	and isotactic ation	1, 2- and cis-1,4 propagation		
Catalyst	$\frac{\Delta \Delta H^{\ddagger}}{(\text{kca}\ell/\text{mol})}$	$\frac{\triangle \triangle S^{\ddagger}}{(ca\ell/Kmol)}$	$\frac{\Delta \Delta H^{\ddagger}}{(\text{kca}\ell/\text{mol})}$		
$C_0 (C_4H_6)(C_8H_{13}) - CS_2$	- 5. 7	-10	-6.7	— <u>1</u> 6	
$C_0(acac)_3$ -AlEt ₃ -AlEt ₂ Cl-CS ₂	- 9.6	-20	-1 4.0	-34	



Fig. 6-11 Temperature dependence of P(r)/P(m)

(A) $Co(acac)_3$ -AlEt₃-AlEt₂Cl-CS₂ catalyst system

(B) $Co(C_4H_6)(C_8H_{13}) - CS_2$ catalyst system

(C) BuLi in THF (from data of Elgert¹¹⁵⁾)

6-3-4 ポリマー末端構造

シンジオタクチック 1,2-重合の開始-連鎖移動反応が式(6-5)で進むと、末端構造は2-メチル-3-プテニル基と、共役2重結合になる。

低分子量 s - PB について末端構造の検討を行なった。 $Co(C_4H_6)(C_8H_{13}) - CS_2$ 触媒を用い 70℃ で重合した低分子量 s - PB の ¹H NMR スペクトルを図6 - 12に示す。 1,2 - 含量は 86.3 % であった。このポリマーの分子鎖数は使用した触媒の 40倍近くあり分子末端は連鎖移動-再開始反応により決まっている。

0.94 ppmのダブレット ($J = 6.6 H_z$)は、2-メチルー3-プテニル基のメチル プロトンに帰属された。このメチル基が1分子に1つあるとして計算した重合度は 110 であった。この試料の¹³CNMR スペクトルには式(6-5)の(I)のC₁~C₁₂ の計算ケミカルシフトに対応するピークがみられた。但し、そのうちの半分位が大き なピークと重なっている。ケミカルシフトの計算値と5-メチルー1、3、6-ヘプタト リエン (MHT) のケミカルシフトを参考にして帰属した結果を表 6-8 に示す。





Fig.6-12 ¹H NMR spectrum of low molecular weight s-PBobtained by the polymerization with Co(C₄H₆) (C₈H₁₃)-CS₂ catalyst at 70°C.

-57-

Table 6-8 Chemical shift and Assignment of Chain Ends of s-PB and 5-Methyl-1,3,5-Heptatriene (MHT)^a

	7	7			
	Chain ends of	f s-PB (ppm)	MHT (ppm)		
Carbon	Calcd	Obsd	In o-DCB at 100°C	In benzene at 70°C	
1	2 0. 9	2 1. 2	1 9. 73	1 9. 8 1	
2	38.1	(38.9)	40.26	4 0. 5 2	
3	4 4. 3	(44.2)	•••	•••	
4	38.9	(39.5)	•••		
5	4 2. 2	(42.0)	•••	•••	
6		141.2	1 4 2. 4 2	1 4 2. 5 9	
7		112.6	113.14	113.26	
8	· •••	(38.9)	•••	•••	
9	41.8	(4 1. 8)		•••	
10		(46.1)		•••	
				•••	
11	•••	130.1	(o-DCB)	130.4	
12	•••	137.4	137.49	1 3 7. 7	
13		137.6	138.46	1 3 8. 5	
14	• •••	115.0	115.13	115.3	

 $\begin{array}{c} 1 \\ CH_3 & 2 \\ 6 \\ 4 \\ \end{array} \begin{array}{c} 3 \\ 4 \\ \end{array} \begin{array}{c} 5 \\ 8 \\ \end{array} \begin{array}{c} 9 \\ 10 \\ 11 \\ 12 \\ 14 \\ \end{array} \begin{array}{c} 13 \\ CH_3 \\ 2 \\ CH_3 \\ \end{array} \begin{array}{c} 2 \\ 11 \\ 12 \\ 14 \\ \end{array} \begin{array}{c} 13 \\ CH_3 \\ 2 \\ 11 \\ 12 \\ 14 \\ \end{array} \begin{array}{c} 14 \\ CH_3 \\ 2 \\ 11 \\ 12 \\ 14 \\ \end{array} \begin{array}{c} 14 \\ CH_3 \\ 2 \\ 11 \\ 12 \\ 14 \\ \end{array} \begin{array}{c} 14 \\ CH_3 \\ 2 \\ 11 \\ 12 \\ 14 \\ \end{array} \right)$

a Parentheses indicate that the peak overlaps with large peaks.

5-メチルー1,3,6-ヘプタトリエンは、ブタジエンの $Co(acac)_3 - AlEt_3$ (モル比 1:3)触媒を用いた鎖状2量化反応により合成しガスクロ分取して得た もので赤外は文献のものと一致した。NMR スペクトルは C_6D_6 溶剤とし 10 wt/ volgの濃度で 70℃ で測定したものである。

¹H NMR : δ 1.02 (3H, doublet J = 7.08 Hz), δ 2.77 (1H, quartet)

 δ 4.95 (4H, multiplet), δ 5.5 \sim 6.4 (4H, multiplet)

¹³C NMR (バルス間隔4秒で, 1000 回積算)スペクトル及び帰属を図6-13 に示す。

無水マレイン酸のエン反応はこの条件では起らない。無水マレイン酸付加物の¹³C NMR には、共役ジェンに基く C₁₁~ C₁₄ のピークはみられない。

-58-



Fig.6-13 ¹³C NMR spectrum of 5-methyl-1, 3,6-heptatriene

このポリマーと無水マレイン酸とのディールスアルダー 付加反応,下式 (6-6)を 試みた。



無水マレイン酸のエン反応は、この条件下では起らない。無水マレイン酸付加物の¹³C NMR には、共役ジェンに基く C₁₁~C₁₃ のピークはみられない。

6-3-5 分子量分布及びその他 2,3 の性質

融点,分子量の異る s-PB の GPC スペクトルを測定し,汎用較正曲線によって 解析した分子量分布測定結果を表 6-9 に,得られた固 有粘 度と分子 量の関係を 式 (6-7)~(6-8)に示す。但し,GPC から得られた Mw, Mn のうち Mw は Mw

-59-

をそのまま, Mn については標準ポリスチレンについて得られた分子量分布の広がり に対する補正 0.5を入れ Mw/(Mw/Mn - 0.5)を用いた。

[η] 0-DCB 140°C	=	9.41	×	$1 0^{-5}$	×	Mn ^{-0.854}	(6-7)
$\left[\eta\right]_{140\%}^{0-\text{DCB}}$	=	6.90	×	1 0 ⁻⁵	×	Mw ^{-0.828}	(6-8)

式(6-7)の関係式と浸透圧から求めた Mn と [7]の関係式(2-2) は少し違いは あるがこれは図6-2の較正曲線が低分子量部の分離カラムが少ないためにまがって おり、この影響がでたためではないかと考えられる。 s-PBの分子量分布は重合条 件をかえて融点、分子量が変化しても、時間をかえても約2程度であって、ほとんど かわらない。均一触媒系、連鎖移動重合の特徴を示している。表6-9はs-PBの キャラクタリゼーションの結果をまとめたもので、ミクロ構造測定結果だけでなくX 線結晶化度、融解熱なども併記した。結晶化度 100% に外挿した融解熱は 1.33 kcal/mo1(=24.6 cal/g)と計算された。低融点 s-PBの側定値から 0.75 kcal/ mol と推定されている¹¹¹が、これは明らかに低すぎる。

n Number (mp	Heat of fusion	Crystal-	[η]	¹ H NMR	¹³ C NMR (%)					
	(T)	(cal/g)	(%)		(%)	1,2	cis - 1,4	trans-1,4	S	Н	I
501	210	18.8	77.5	6.06	99.72	99.0	1.0	0	99.6	0.4	0(4×10 ⁻⁴)
502	208	18.5	79.7	5.08	99.74	99.2	0.8	0	99.4	0.6	$0(9 \times 10^{-4})$
503	207	17.9	• •••	3.88	99.40	99.1	0.9	0	99.2	0.8	0(1.6×10 ⁻³)
504	206	18.1	81.7	2.00	99.02	98.8	1.2	0	98.8	1.2	$0(3.6 \times 10^{-3})$
505	204		78.5	1.89	98.39	98.1	1.9	0	98.5	1.5	$0(5.7 \times 10^{-3})$
506	202	17.8	77.2	1.94	97.75	96.8	2.1	0	97.9	2.1	0(1.1×10 ⁻³)
507	200	19.0	78.3	1.11	97.28	96.0	4.0	0	97.8	2.2	$0(1.2 \times 10^{-3})$
508	192	18.3	72.2	0.46	95.35	93.6	6.4	0	95.1	4.9	$0(6.3 \times 10^{-2})$
50 9	189			0.53	94.56	93.6	6.4	0	95.2	4.8	$0(6.1 \times 10^{-2})$
510	187			0.80	93.47	91.0	9.0	0	95.8	4.2	$0(4.6 \times 10^{-2})$
511	156	10.8	55.6	0.12	86.27	83.2	16.1	0.8	87.7	11.9	0.4 (0.40)
512	157	•••	55.6		85.50	83.7	15.6	0.8	86.3	13.3	0.5 (0.51)

Table 6-9 Microstructure and Property of Syndiotactic 1,2-Polybutadiene^a

^a The mole fractions of the three triad placements; I=isotactic, H=heterotactic, and S=syndiotactic, were determined from the pentad signal of the vinyl methylene carbons (δ =114 ppm), according to K.-F. Elgert et al. I () was calculated from the equation I=H²/4S.

-60 -

第7章 総括討論:Co-CS2系触媒を用いる

シンジオタクチック重合の機構

 $Co(acac)_3-A1Et_3-CS_2 系シンジオタクチック重合の開始反応は、プタジェン存在下にCo(acac)_3 とA1Et_3 が反応して生成したコバルトのプタジェン錯体に、CS_2 が配位することにより開始される。コバルトのプタジェン錯体はNatta らが鎖状2量化触媒として単離したCo(C4H6)(C8H13)(I)と同一種であることを確認した。単離した(I)とCS_2の組合せでシンジオタクチック重合が開始された。(I)が高収率で生成されるような触媒添加順序が、重合活性が高い。CS_2 を添加すると重合は瞬時に開始され、重合速度論では迅速開始系と類別される。(I)の生成が速いことは緑色からワインレッドへの変化により確認された。$

 $Co(acac)_3 + A1Et_3 + 3C_4H_6 \longrightarrow Co(C_4H_6)(C_8H_{13}) + A1(acac)_3$ (7-1) (1)

CS2の配位形式は side on 型と考えられる。この配位形式は低原子価錯体に見られる形で あり、コバルト錯体の例を下に示す。

 $(\eta^{5}-C_{5}H_{5})C_{0}(PPh_{3})(\pi-CS_{2})^{137,138}$ Co $[P(OEt)_{3}]_{3}(\pi-CS_{2})^{139}$ $(\eta^{5}-C_{5}H_{5})C_{0}(PMe_{3})_{3}(\pi-CS_{2})^{140}$

CS2には屈曲形の低い励起状態^{141,142)}があって,低原子価金属錯体には強いルイス-π-酸として作用する。金属からの逆配位による安定化が重要であり,シス重合条件の比較的高 い原子価状態にあるコバルトでは逆配位ができないので CS2は錯体を形成することができ ない。



CS2の配位によりコバルトのエネルギーレベルは低下し成長反応速度が大きくなり,水素-コバルト結合が不安定化するために高重合体が得られたと考えられる。活性種の形式原子価 は0価である。シスポリプタジェンを生成するコバルトの原子価状態は1価と考えられて いる。

Perry らは¹⁴³⁾ イソプレンの TiCl₄-Al $(i-Bu)_3$ -CS₂ 触媒を用いた高立体規則性シス-1, 4-ポリイソプレンの重合において, CS₂ がオリゴマーの生成を抑制しシス-1, 4-ポリ イソプレンの選択性を向上させる効果の説明を次のように行なった。即ち, CS₂ が回収でき ることからエンドオン型のドナー形配位によってオリゴメリゼーションサイトを失活させる

-61-

ためシスー1,4-ポリイソプレンの選択性が向上したと考えた。 Co-CS2系触媒を用いる シンジオタック 1,2 重合においてはπ-配位した CS2錯体から CS2が回収された。



 CS_2 からの副生物が重合触媒になってシンジォ重合が起るのでないことは $(OS_2$ の副反応 は重合の進行とともに起こるが、重合は迅速開始系である。(OO)副反応量と重合収量とは関係 がない。(OO)(I)- CS_2 系触媒重合では CS_2 はほぼ全量回収できる。(OO)副生硫化物の硫化水素、 エチルメルカプタン、スルフィド類を CS_2 の代りに加えたが重合しない、などの事実により 断定できる。

(1) - CS₂ 系触媒重合において CS₂ 濃度を増加させると活性種濃度が増大し重合初期速度, 分子量,硫化水素副生量及び停止反応速度が増大した。これは CS₂の可逆配位を含む式 7 -3 ~ 8を考えることによって説明される。 CS₂が脱離すると水素 - コバルト結合は安定となり, 式 7 - 6の反応が起りやすくなる。水素 - コバルト結合とプタジエンが反応すると(1)に戻 るが, CS₂と反応すると停止し,反応物は加水分解によって硫化水素を副生する。D化した プタジエンを用いても分子量が変らないことから連鎖移動反応の律速段階が水素引き抜き段 階にあるのではなくて CS₂の脱離であると考えられる。

 $C_{0}(C_{4}H_{6})(C_{8}H_{13}) + CS_{2} \longrightarrow C_{0}(C_{4}H_{6})(h^{3}-C_{8}H_{13})(\pi-CS_{2}) \qquad (開始) \qquad (7-3)$ $C_{0}(C_{4}H_{6})(h^{3}-C_{8}H_{13})(\pi-CS_{2}) + nC_{4}H_{6} \longrightarrow [P\cdots C_{0}(\pi-CS_{2})] \quad (成 \in) \qquad (7-4)$ $[P\cdots C_{0}(\pi-CS_{2})] \implies [P\cdots C_{0}] + CS_{2} \qquad (CS_{2}可逆配位) \quad (7-5)$ $[P\cdots C_{0}] \longrightarrow P\cdots + [C_{0}-H] \qquad (連鎖移動) \qquad (7-6)$ $(C_{0}-H] + C_{4}H_{6} \longrightarrow C_{0}(C_{4}H_{6})(C_{8}H_{13}) \qquad (F-1) \qquad (F-1)$ $(C_{0}-H] + CS_{2} \longrightarrow C_{0}-CSSH + C_{0}SCSH \qquad (F-1) \qquad (F-1) \qquad (F-1)$

重合速度は,モノマー濃度とコバルト濃度の一次に比例したが,分子量はこれらを変化さ せてもほとんど変らなかった。これらは自己停止とモノマーへの連鎖移動により説明できる。 アルキル金属や水素金属結合へのCS2の挿入反応は良く知られている^{96,97)} Co(acac)3 とA1 Et3の反応で得られた水素コバルト結合⁷⁷⁾とCS2が反応し加水分解によって硫化水素を副生 した。

活性種から CS2 が可逆的に脱離・付加できることから活性種は(I)と類似の構造をもつと 考えられる。distorted square pyramid 構造⁷⁴⁾の(I)のアビカル位のビニル基の位置に CS2 が π - 配位した(II)の構造の活性種を考えた。(II)はアンチー π -アリル末端をもち,プタジ エンがシソイド2座配位をしている。(II)と類似の構造を持つ錯体にはトリフェニルホスフィ ン錯体(II)が知られている^{144,145)}

-62-


成長反応においてブタジェンの2重結合がシス開鎖して進むことは、シス、シス-1、4d²- ブタジェンとパーデューテロブタジェンのs-PB共重合体の¹H NMRスペクトルから証 明した。s-PBは、ブタジェンの2重結合が -(re-re)-(si-si)-(re-re)-(si-si)- … の様式で反応して生成する。s-PB重合反応[式(7-3)~(7-7)]を図7-1 に示す。ポリ マー末端が2-メチル-3-ブテニル基と共役2重結合を有していることは証明した。



図 7-1 Co(C₄H₆)(C₈H₁₃)-CS₂触媒 s-PB 重合反応

高融点 s-PB には,少量のシスー1,4-構造がランダムに入っているがトランスー1,4-構造はみられない。シスー1,4-構造は(II)のアンチー π -アリルのC1 にブタジェンが反 応して生成したと考えられる。トランス-1,4-構造が見出せないのは活性種のアリル末端 がアンチ構造をしているためである。Co(C4H6)(C8H13)-CS2 触媒を用い70℃の高温で 重合して得られた融点157℃のs-PB には1.4%のトランス-1,4-構造が見られた。 70℃の高温ではアンチ→シンの異性比もかなり起ることを示している。

 $Co(C_4H_6)(C_8H_{13}) - CS_2$ 系触媒にドナーを添加するとヘテロ部分は増大し、シスおよびト

ランス1,4構造が増大した。これも、アリル基の異性化によって説明できる。まず、アンチ 構造が生成し、ドナー又は加熱によりシン構造に異性化する例は下式に示すように良く知ら れている^{144,146)}



(I)の構造異性体を(N)~(VI)に示す。(I)からCo-C3 結合を保持したままC2-C3 結合の回りに回転して生成する(N)ではC3 に関するコンフィギュレーションは保たれるの で(N)のC3 で反応してもシンジオー1,2構造が生成する。(I)からCo-C1 結合を保持し たままC1-C2 結合の回りに回転して生成する(V)から成長するとヘテロ構造になる。プ タジェンの配位方向が逆の(VI)から成長してもヘテロ構造が生成する。(V)は(N)がC1-C2 結合の回りに回転するか(V)がC2-C3 結合の回りに回転すると生成する。(V)から 成長してもヘテロ構造が生成する。



 $s-PB重合の活性種(II)のアンチー <math>\pi - \tau$ リルとシソイド2座配位フタジェンの配位方向 は、Co-A1Et₂C1-H₂O触媒シスー1、4 – 重合の活性種^{11,102)}(WI)と逆である。配位子によっ て Co の電子状態が異なり、アンチー $\pi - \tau$

リル末端での反応位置がC1とC3と異な るだけでなく、アンチーπ-アリルとブタジ エンの配位方向が逆になる事実は興味深い。 ブタジエンの配位方向が変化した(VI)から挿 入反応が起っても、ヘテロ構造が生成できる。 高いシンジオ構造は、π-アリル末端の異性 化が非常に少なく、ブタジエンの配位の方向





-64-

もかなり厳しく規制されることを示している。これらの立体規制と挿入反応の活性化を π – 配位した CS₂が,行なっていることになる。(I) とジメチルフマレートの組合せ¹⁹⁾有機アル ミで活性化された系で(I) とフェニルイソチオシアネートの組合せ⁴⁰ によってもシンジオ重 合が起る。これらの共触媒の共通点はルイス π – 酸性である。低融点 *s* – PB触媒 [CoBr₂(P Ph₃)₂] – A1(i–Bu)₃–H₂O¹⁸⁾のトリフェニルホスフィンもルイス π – 酸 とみることもで きる。

竹内らは $Co(acac)_2$ -A1Et₃-H₂O-PR₁R₂R₃(R₁, R₂, R₃はエチル又はフェニル)触媒 は1,2重合においてR₁, R₂, R₃が全てフェニル基の場合にのみシンジオ重合が起り,1つ でもエチル基が入るとアタクチック 1,2-PBが得られることを示した。そしてシンジオ重 合の生成をトリフェニルホスフィンの立体的重ばりが特に大きいことに着目し配位子の立体 的効果と考えた。彼らは1,2-PBの生成をホスフィンが配位してブタジェンが単座配位に 限定されるためと考えているので,重合時の立体規制をPPと同じように考えると,ホスフ ィンなど配位子を含めた触媒の立体的効果はアイソ成長に有利になり,シンジオ重合の説明 ではない。この際の活性種の成長末端も, π -アリルと考えられるが重合挙動の詳細が明ら かにされていないのでこれ以上の議論は困難である。

適度の酸性度を有する有機アルミニウムは,活性種に作用して,ポリマー収量,分子量, タクティシティの増大をもたらした。有機アルミニウムはπー配位したCS2の結合していな い方の高い求核性を有するイオウ^{147,148}に配位してCS2のπー酸性を高めs-PB重合を活性化

すると考えられる。活性化に寄与する有機 アルミの酸性度には最適値がある。AlEt₃ に小量の水又はAlEt₂Clを加えると活性 化効果が増大した。最適量は $[H_2O]/[Al$ Et₃]=0.85, $[AlEt_2Cl]/[AlEt_3] =$ 35/65であった。AlEt₃の量にも適値が



あって多すぎると、CS2の副反応は増大しかえって収量は低下した。重合条件における濃度では、A1Et3とCS2の直接反応は非常に少ないので、コバルトのアルキル化が起り、これとCS2が反応して生成したと考えられる。

 $(C_{0}) + A_{1} - E_{t} \longrightarrow (C_{0} - E_{t}) \longrightarrow (C_{0} - H) + CH_{2} = CH_{2}$ $C_{0} - R$ $R = H, E_{t} \xrightarrow{B_{d}} C_{0} (C_{4}H_{6}) (C_{8}H_{13})$ $C_{0} - SR, C_{0} - SR, C_{0} - SR$

Co 化合物 – A1Et₂Cl–H₂O 触媒 シス重合の系ではCS₂は全く反応しないので, 2価 又は 3 価から1価に還元される時はCS₂の挿入反応は起らない。との系にA1Et₃を加えるとシス重合からシンジオ重合に変るが, この1価のCoから0価に還元される時にCS₂の挿入反応が起る。 0 価 の Co

-65-

も AlEt₃によりアルキル化されることが知られているので R-Co(O)への挿入反応も起るこ とが考えられる。 CS₂の存在下コバルト化合物は高酸性度のAlEt_{1.5}Ch_{1.5}, AlEtCl₂, AlEt₂Cl-H₂Oなどは, 1 価のコバルトを安定化し、シス重合が起る。これより低い酸性度のAlEt₂Cl, AlEt₃-AlEt₂Cl, AlEt₃, AlEt₃-H₂O系では、0 価のコバルトプタジエン錯体が生成する が、2 価および3 価のコバルト化合物と還元力が弱く酸性度の高い有機アルミニウムを用い ると、1 価のコバルトの状態で安定化され、0 価まではほとんど進まない。0 価のコバルト, 例えば(I)を用いると、酸化力の強いAlEt₂Cl-H₂O系では、速やかに1 価のコバルトに変 化する。AlEtCl₂でもかなり速いが、AlEt_{1.5}Cl_{1.5} では緩慢であり、(I) - AlEt_{1.5}Cl_{1.5}系 で、25 ℃、30 分重合した後CS₂を添加しても少量のs-PBが生成した。CS₂が0 価のコ バルトプタジエン錯体と反応して s-PBが得られる現象を利用して、コバルト系チーグラナ ッタ触媒重合における有機アルミニウムの役割を、明確な形で示すことができた。有機アル ミニウムの役割は、金属塩を適当な酸化状態にまで還元又は酸化してその状態の金属を安定 化する(有機アルミニウムの酸化還元力と異なる酸化状態になると元に戻す)作用とさらに は活性種に配位して活性化する作用と表現できる。

Co-A1Et2Cl-H2O系シス重合触媒にドナー物質を添加した時の効果は、ドナーが有機ア ルミニウムとコンプレックスを作り、系の還元力を増大させたと考えて説明できる。有機ア ルミニウムとドナーの組合せによっては、ドナーが有機アルミニウムの不均一化を誘発し、 高い酸性度のアルミとコンプレックスをつくり、還元力の高い有機アルミニウムを遊離する 例は良く知られている。この場合有機アルミニウムのドナー錯体又は遊離された還元力の大 きい有機アルミニウムによって、0価にまで還元されCS2により*s*-PBが生成する。ドナー の種類や量によって0価又は1価の状態のコバルト濃度およびシス重合又はシンジオ重合の 活性化効果が異なる。ホスファイト類によって、完全に重合が停止するのは、コバルトに直 接作用して不活性化したためと考えられる。

(1) $-CS_2$ 触媒の活性種を、(1)と類似の構造によって説明したが、d⁹配位錯体では trigonal bipyramid構造(tbp)も安定である¹⁴⁹⁾ tbp 構造活性種について、 CS_2 の活性化の説明を試み た。d⁹5 配位 tpb 錯体において、強いアクセプターである CS_2 は basal 位を占めると考えら れる。活性種とそのxy平面の原子配置を(X)および(X)と書くことができる。大塚らは^{150,151,152)} Ni, Pd, Pt の4 配位平面錯体(XI)において、 $\pi -$ 酸A - A $O \pi -$ 酸性と L - M 結合長およ び \sim LML の間の関係を一般化し、立体電子効果と名づけた。A - A $O \pi -$ 酸性が強くなる とd x y 軌道の役割が増大して \sim LML が 90 ℃に近づき L - M 結合の弱化が起る。



-66-

 CS_2 の配位により、アリル C_3 炭素 [C_3 (A)]およびプタジェンの末端炭素 [C_4 (Bd)]の のコバルトとの結合の弱化と $\angle C_3$ (A) $-C_0 - C_4$ (Bd)が小さくなって重合反応が進む。有機 アルミニウムが配位すると CS_2 のルイス π -酸性が増大し重合が活性化される。

最後に,もう一つのシンジオタクチック構造を有する炭化水素ポリマーであるポリプロピレンとの相違について考察する。ポリプロピレンの立体特異性発現のメカニズムについては 詳細に検討されてきた。要点を 表7-1 に示す。

	アイソタクチック P.P	シンジオタクチック PP
触 媒	不均一 Ti 系触媒	均一V系触媒*
** 位置選択性	K ₀₀ ≫ K ₀₁ , K ₁₀ > K ₀₀ (αーメタル化優先,βーメタル化孤立)	K ₀₀ >K ₀₁ , K ₁₁ ≫K ₁₀ (孤立反転ユニットなし)
立体規制モデル	対掌体触媒規制 4 IS/H ² >1,2S/H=1	生長末端規制 4 IS/H ² =1
立体規則性	$I = 0.9 \sim 0.95$	S = 0.73
立体規制 要因モデル	$\begin{array}{c} X & CH_3 \\ I & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ H_2C & C & \\ & H \\ & \\ Steric & effect & Y \gg X \end{array}$	CH ₃ LnVC H H CH ₃ CH ₂ β-×βπ/t

表 **7-1** プロピレンの立体特異性重合^{51, 52)}

 * V化合物 + A1Et₂Cl_{3-x}(x=1~2) A1/V=5~10, アニソール添加, n-ヘブタン又はトルエン溶剤-78℃重合

** ~~ $\Gamma \cdot M + \Gamma \xrightarrow{k_{00}} \sim -\Gamma \Gamma$, ~ $\Gamma \cdot M + \Gamma \xrightarrow{k_{01}} \sim \Gamma \neg M$ ~ $\neg \cdot M + \Gamma \xrightarrow{k_{10}} \sim \neg \Gamma \cdot M$, ~ $\neg \cdot M + \Gamma \xrightarrow{k_{11}} \sim \neg \neg \cdot M$ $\neg \equiv CH_2 - CH_{CH_7}$

シンジオタクチック PPとs-PB重合の主な差を下に列挙する。

- (1) プロビレンでは位置選択性が小さいが、プタジェンでは、HOMO、LUMOともC₁、 C₄位の反応性が C₂、C₃に比べ高く位置選択性は非常に高い。
- (2) プロビレンでは σ アルキルであるが、 プタジェンで π アリル構造をとることが
 でき、構造規制が行なわれやすい。
- (3) ブタジェンでは、2座配位が可能で、配位方向の規制が行ないやすい。
- (4) プロピレンでは、規制要因が生長末端と配位プロピレンの立体的重ばりであるのに
 比べ、ブタジェンでは、錯体による配位方向の規制によって行われる。

-67-

第1編において著者は、高結晶性シンジオタクチック 1,2 ーポリプタジェン(s-PB) の合成触媒である Co-CS2 系触媒の作用機構を有機化学的方法を用いて系統的に研究することを目的とした。内容を要約すると次のようになる。

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ニウムの 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目的および意義について述べた。

第2章では、Co(acac)₃-A1Et₃-CS₂触媒によるシンジオタクチック重合の挙動を検討した。 s-PBを高収率で得るためには、触媒の添加順序は、コバルトのプタジェン錯体を高収率で生 成させた後にCS₂を添加する方法が良い。適量の水はA1Et₃と反応してs-PB重合を活性化 するが、必ずしも必要ではない。重合速度論的には迅速開始非定常連鎖移動重合系に属し、 重合速度はブタジェン濃度とコバルト濃度の1次に比例して進み、ブタジェンへの連鎖移動、 自己停止反応を行う系であることを明らかにした。

第3章では、ブタジェン存在下 $Co(acac)_3 \ge A1Et_3 O \nabla \nabla Co(C_4H_6)(C_8H_{13})(I)$ が生成することを明らかにするとともに、単離した(I) $\ge CS_2 O$ 組合せがs - PB重合触媒に なることを見い出し、(I) $- CS_2$ 系触媒重合を検討した。この系で得られたポリマーの収量、 分子量、融点は、過剰のトリエチルアルミニウムの存在しない系に比べて低い。s - PB重合 触媒は(I) $- CS_2$ であるが、過剰の有機アルミニウムによって活性化されていると結論した。 (I) $- CS_2$ 系s - PB重合は、水に対して全く影響されず、塩素化炭化水素溶媒中で重合は活 性化された。重合系にドナーを加えるとシンジオタクチックシティは低下し、1、4 含量は増 大した。重合挙動のCS₂濃度依存性からCS₂が可逆配位していることを明らかにした。

第4章では、可溶性コバルトー有機アルミニウムー CS_2 系触媒において、コバルト化合物 と有機アルミニウムの種類をかえた時の挙動を検討した。 $A1EtCl_2$, $A1Et_2Cl-H_2O$, A1 $Et_{15}Cl_{15}$ など高い酸性度をもつ有機アルミニウムでは1価の CoからシスPBが生成し、 $A1Et_3$, $A1Et_3-H_2O$, $A1Et_3-A1Et_2Cl$, $A1Et_2Cl$ など低い酸性度をもつ有機アルミニウム では0価の Coからシンジオ重合が起った。シス重合とシンジオ重合は系内の有機アルミの 酸性度を変えるだけで自由にコントロールできる。

第5章では、パーデュテロブタジエンとシス、シス1、4-d²- ブタジエンの共重合 s-PB の⁴H NMR スペクトルよりポリマーが TS 構造をもっていることを証明し、モノマーの開 鎖方向が、シスであると結論した。さらにカップリング定数の値から 150℃のo-DCB溶 液中の s-PBのコンフォメーションが - (TT)₁₆(GG)-と表わされた。

第6章では,高結晶性 s-PBのキャラクタリゼーションの方法と分析結果を示した。得ら れた s-PBの中には,1,2構造が99.7%,シンジオタクチックシティが99.6%に達する ものがあり,可溶性コバルト-AlEt₃-CS₂系重合触媒が実質上純粋な s-PBを与えることを

-68-

明らかにした。1,2-含量とシンジオタクティシティの重合温度依存性から,1,2と cis - 1,4 成長およびシンジオタクチック成長とアイソタクチック成長の活性化自由エネルギー差 が Co(acac)₃-AlEt₃-AlEt₂Cl-CS₂系では14.0 kcaℓ/mol, 9.6 kcaℓ/mol, Co(C₄H₆) (C₈H₁₃) - CS₂系では 6.7 kcaℓ/mol, 5.7 kcaℓ/mol と測定された。著しく高いエネルギー差はシンジオ選択性が単にポリマー鎖末端と配位モノマーの立体的重ばりだけで決ってい ないことを示した。さらにポリマー末端の一方が共役2重結合であり,他方は2-メチル-3-プチニル基の構造をもつことを示し,開始および連鎖移動反応を明らかにした。

第7章では第2~第6章の結果を総括し $Co-CS_2 \propto s-PB$ 重合機構を考察した。 $Co(C_4H_6)$ (C_8H_{13})- CS_2 触媒の活性種は(I)であり、開始、成長、モノマーへの連鎖移動反応は 図7-1 で表わされる。 $Co(C_4H_6)(C_8H_{13})$ との組合せで CS_2 がルイス π -酸として好適に効いたと 考えられる。適度の酸性度を有する有機アルミニウムは、(N)に示す如く配位して CS_2 のル イス- π -酸性がさらに高められ重合収量、分子量、立体規則性が増大すると考えられた。

引 用 文 献

1)	G. Natta, Macromol. Chem., <u>16</u> , 213(1955), G. Natta and L. Porri
	(Montecatini S.P.A.) Belg. Pat. 549, 544 (July 15, 1955)
2)	G. Natta and P. Corradini, J. Polym. Sci., <u>20</u> , 251 (1956)
3)	竹内安正,化学経済, No.3, 35(1972);日本ゴム協会誌, <u>52</u> , 481
	(1979)
4)	Y. Takeuchi, A. Sekimoto, M. Abe, Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 4, pp. 15,
	26(1974)
5)	竹内安正, 関本昭, 工業材料, <u>24</u> (12), 53(1976); 関本昭, 化学経済,
	No.4, 79 (1976)
6)	杉浦正太郎,上野治夫,高野実,浜田久和気(字部興産)特公昭47-19,892
7)	斉藤太郎,大野辰弥,内田安三,御園生晃,工化誌, <u>66</u> ,1099(1963)
. 8)	K. Vesely, J. Ambroz, R. Vilim and O. Hamrik, J. Polym. Sci., <u>55</u> ,
	25(1961)
9)	大谷杉郎,木村真,「炭素繊維」近代編集社,1972
10)	H. Ashitaka, H.Isikawa, H.Ueno and A.Nagasaka, J.Polym. Sci., Polym.
	Chem. Ed., <u>21</u> , 1853 (1983)
11)	G. Natta and L. Porri in Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers,
	J.P.Kennedy and F.G.M. Tornqvist, Eds., Interscience, New York,
	1969, Part 2, pp. 597
12)	G.Natta, L.Porri and A.Carbonaro, Macromol. Chem. 77, 126 (1964),
	A.Mazzei, S.Cucinella et al., Chim. Ind., <u>45</u> , 528 (1965)
13)	G.Natta, J. Polym. Sci., <u>48</u> , 219(1960)
14)	G.Natta, L.Porri, G.Zanini and L.Fiore, Chem. Ind. (Milan), <u>41</u> ,
	256(1959)
15)	G.Natta, L.Porri, G.Zanini, A.Palverini, Chim. Ind.(Milan), <u>41</u> ,
	12(1959)
16)	G.Natta, Nucleus (Paris), <u>3</u> , 211 (1963)
17)	岩本昌夫(東レ)特公昭45-15,743,45-26,305;高橋大(工技院)
	4 4 - 2 1, 3 4 7 , 4 5 - 1 1, 1 5 4
18)	A.J. Canale, Chem. Ind. (Milan) 1054 (1962)
19)	C.Longiave, R.Castelli, J.Polym. Sci., Part C, 387(1964)
20)	E.Susa, J.Polym. Sci., Part C, 399(1964)
	7.0

70

- 21) M. Iwamoto, and S. Yuguchi, J Polym. Sci., Polym, Lett. Ed., 5, 1,007(1967)
- 22) C.L.Parris, and L.S.Rieve (Allied Chem. Co.) Ger. Pat. Offen. '70 2,007,052
- 23) 森寬,武富敬直, 今泉文武, 日化誌, 1982(1975)
- 24) 竹内安正, 市川光男, 森寛, Polym. Prepr. Jpn., 15, 423(1966)
- 25) Firestone, USP. 3,914,210
- 26) 平柳滋敏,小池保憲,渡辺敏,原田郷弘(日本合成ゴム)特開昭52-53,989
- 27) 牧野健哉,石川恒三,小松公栄(日本合成ゴム)特開昭53-94,386
- 28) 今泉文武,小池保憲,小松公栄(日本合成ゴム)特開昭51-30,890
- 29) Phillips Petroleum Co., Belg. Pat. 551,851 (Oct. 17, 1956)
- 30) Phillips Petroleum Co., U.S. Pat. 3,050,513 (Apr. 20, 1956)
- 31) 日本合成ゴム,特公昭39-18,958
- 32) M. Gippin, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 1, 32(1962)
- 33) M. Gippin, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 4, 160(1965)
- 34) 日本合成ゴム,特公昭44-28,508
- 35) 日本合成ゴム,特公昭44-19,548
- 36) J.Kerrinnes, U.Langbein, A.Zschunke and E.Taeger, Plaste Kautsch., <u>23</u>, 15(1976); J. Kerrinnes, U. Langbein, E.Taeger, Plaste Kautsch., <u>23</u>, 247(1976)
- 37) J.Furukawa, K.Haga, E.Kobayashi, Y.Iseda, T.Yoshimoto and K.Sakamoto, Polym. J., <u>2</u>, 371 (1971)
- 38) 大塚斉之助"新しい高分子合成"化学増刊,<u>33</u>, Chap. 4(1972)
- 39) 大塚斉之助,工化,<u>68</u>,776(1965)
- 40) P.W. Jolly, and G.Wilke, "The Organic Chemistry of Nickel Vol.I", Academic Press, New York and London, Chap. V, 1974
- B.A. Dolgoplosk, Dokl. Akad. Nauk, USSR., <u>177</u>, 140(1967);
 B.A. Dolgoplosk, S. I. Beilin, Y. V. Korshak, K. L. Makovetsky and
 E. I. Tinyakova, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 11, 2569(1973)
- 42) F. Dawans and P. Teyssié, Ind. End. Chem. Prod. Res. Dev., <u>10</u>, 261 (1971)
- 43) T. Matsumoto and J. Furukawa, J. Macromol. Sci.-Chem., A6, 281(1972)
- 44) K. Matsuzaki and T. Yasukawa, J. Polym. Sci., Part A-1, <u>5</u>, 511 (1967)
- 45) P. Cosse, Stereochemistry of Macromolecules, Vol. I, p145, M. Dekker, New York, 1967

-71 -

- 46) 古川淳二,日本化学繊維研究会 講演予稿集,<u>32</u>,65(1974);J.Furukawa,
 Pure Appl. Chem., <u>42</u>, 495(1975)
- 47) J. Furukawa, Acc. Chem. Res., <u>13</u>, 1 (1980)
- V. I. Klepikova, G. P. Kondratenkov, V. A. Kormer, M. I. Lobach and
 L. A. Churlyaeva, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., <u>11</u>, 193(1973)
- N. N. Druz, A. V. Zak, M. I. Lobach, P. P. Shpakov and V. A. Kormer, Europ. Polym. J., <u>13</u>, 875 (1977), V. A. Kormer, M. I. Lobach, V.I. Klepikova and B. D. Babitskii, J. Polym. Sci., Polym Lett. Ed., <u>14</u>, 317 (1976)
- 50) M. C. Gallazzi, A. Giarrusso and L. Porri, Makromol., Chem., Rapid Commun., 2, 59(1981)
- A. Zambelli and C. Tossi, Adv. Polym. Sci., <u>15</u>, 31(1974);
 A. Zambelli, P. Locatelli, and E. Rigamonti, Macromolecules, <u>12</u>, 156 (1979);
 A. Zambelli, M. C. Sacchi, and P. Locatelli, Macromolecules, <u>12</u>, 1051(1979)
- 52) Y. Doi, Macromolecules, <u>12</u>, 1012(1979); 土肥, 慶伊, 触媒, <u>22</u>, 25(1980)
- 53) H. Ashitaka, K. Jinda and H. Ueno, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 21, 1951(1983)
- 54) H. Ashitaka, K. Inaishi and H. Ueno, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 21, 1973 (1983)
- 55) T. Saito, Y. Uchida and A. Misono, Bull. Chem. Soc. Jpn., <u>37</u>, 105 (1964)
- 56) K. Tamai, T. Saito, Y. Uchida and A. Misono, Bull. Chem. Soc. Jpn. <u>38</u>, 1575(1965)
- 57) S.Otsuka, T. Taketomi and T. Kikuchi, 工化, <u>66</u>, 1094 (1963)
- 58) G. Natta, Chim. Ind. (Milan) <u>39</u>, 653 (1957)
- 59) Y. Doi, J. Kinoshita, A. Morinaga and T. Keii, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., <u>13</u>, 2491 (1975)
- 60) 慶伊富長, 土肥義治, 触媒, <u>21</u>, 32(1979)
- 61) J. Furukawa, K. Haga, E. Kobayashi, Y. Iseda, T. Yoshimoto and K. Sakamoto, Polym. J., <u>2</u>, 371(1971)
- 62) 三枝武夫, 今井宏輔, 上島隆, 古川淳二, 触媒, <u>7</u>, 43(1965)
- H. Imai, T. Saegusa and J. Furukawa, Makromol. Chem. <u>81</u>, 92 (1965)
- 64) H. Reinheckel, D. Jahnke, Chem. Ber., <u>99</u>, 23 (1966)

-72-

- a) T. Kagiya, M. Izu and K. Fukui, Bull. Chem. Soc. Jpn., <u>40</u>, 1045 (1967), b) 鍵谷, 八田, 福井, 触媒, <u>7</u>, 53(1965)
- 66) H. N. Friedlander, J. Polym. Sci., Part A, 2, 3885 (1964)
- 67) W. S. Richardson, and A. Sacher, J. Polym. Sci., <u>10</u>, 353(1953)
- 68) 田中,小林,田所,第17回高分子討論会要旨集,Ⅱ-24F02,1075(1968)
- 69) C. J. Carman, C. E. Wilke, Polym. Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., <u>10</u>, 1435(1969)
- 70) Y. Tanaka, Y. Takeuchi, M. Kobayashi and H. Tadokoro, J. Polym. Sci., A 2, <u>9</u>, 43(1971)
- 71) S. Tanaka, K. Mabuchi, and N. Shimazaki, J. Org. Chem., 29, 1626 (1964)
- 72) H. Bönnemann, Angew. Chem. Internat. Ed., <u>12</u>, 964 (1973)
- 73) G. Natta, U. Giannini, P. Pino and A. Cassata, Chim. Ind., <u>47</u>, 524 (1965)
- 74) G. Allegra, F. L. Giudice and G. Natta, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1263(1967)
- 75) H. Bönnemann, R. Brinkmann and H. Schenkluhn, Synthesis, 575 (1974)
- 76) H. Ashitaka, K. Jinda and H. Ueno, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.,
 21, 1989 (1983)
- 77) S. Tyrlik and M. Michalski, J. Organomet. Chem., <u>102</u>, 93(1975)
- 78) H. Bestian and K. Clauss, Angew. Chem. Internat. Ed., 2, 704 (1963)
- 79) V. Gutmann, Coord. Chem. Rev., <u>18</u>, 225 (1975)
- 80) E. Uhlig and D. Walther, Coord. Chem. Rev., 33, 3(1980)
- 81) C. E. Bawn, Rubb. Plast. Age, <u>46</u>, 510(1965)
- W. Cooper, D. E. Eaves, G. D. T. Owen and G. Vaughan, J. Polym. Sci., Part C, 4, 211 (1963)
- 83) L. Porri and A. Carbonaro, Makromol. Chem., <u>60</u>, 236 (1963)
- 84) E. O. Fisher, H. H. Lindner, J. Organomet. Chem., 1, 307(1964)
- 85) G. Wilke, Angew. Chem. Internat. Ed., 5, 151 (1966)
- 86) 大塚斉之助,菊池龍彦,田中康之,今泉文武,森寛,高化,22,24(1965)
- 87) G. N. Parfenova, V. A. Krol, and R. N. Karelina, Kauch. Rezina, <u>26</u>
 14 (1967) (Chem. Abstr. 68: 79,304n)
- B. Furukawa, E. Kobayashi, S. Nagata, T. Moritani, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., <u>12</u>, 1799(1974)
- 89) G. Natta, L. Porri, Adv. in Chem., <u>52</u>, ACS Washington, 1966, p.24
 P. Racanelli, and L. Porri, Europ. Polym. J., <u>6</u>, 751(1970)

- 90) L. Porri, A. Corato, G. Natta, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 5, 321 (1967)
- 91) A. Storr, K. Jones and A. W. Laubengayer, J. Am. Chem. Soc., <u>90</u>, 3173(1968)
- 92) K. Matsuzaki, T. Yasukawa, J. Polym. Sci., Part A, 5, 521(1967)
- 93) A. Nixon, R. F. Childs, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., <u>18</u>, 1499 (1980)
- 94) T. Mole and E. A. Jeffery, in Organoaluminum Compounds, p 32 33, Elsevier, Amsterdam, 1972
- 95) 谷久也, 荒木長男, 小国信樹, 青柳考信, 安田源, 触媒, 7, 37(1965)
- 96) I. S. Butler and A. E. Fenster, J. Organomet. Chem., 66, 161 (1974)
- 97) H. Werner, Coord. Chem. Rev. 43, 165(1982)
- 98) K. R. Hanson, J. Am. Chem. Soc., <u>88</u>, 2731(1966)
- 99) G. Natta, M. Perald, M. Farina, G. Bressan, Macromol. Chem., <u>55</u>, 139 (1962)
- M. Goodman in "Topics in Stereochemistry, Vol. 2, p. 73," edited by N. L. Allinger and E. L. Eliel., Interscience, New York (1967)
- 101) A. Zambelli, M. G. Giongo and G. Natta, Macromol. Chem., <u>112</u>, 183 (1968)
- 102) L. Porri and M. Aglietto, Makromol. Chem., <u>177</u>, 1465(1976)
- 103) A. L. Segre, L. Zetta and A. D. Corato, J. Mol. Spectrosc., <u>32</u>, 296 (1969)
- 104) F. A. Bovey, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Academic Press, 1969
- 105) J. Zymonas, E. R. Santee and H. J. Harwood, Macromolecules, <u>6</u>, 129 (1973)
- 106) P. Corradini, G. Natta, P. Gans, P. A. Temussi, J. Polym. Sci., Part C, 2477 (1967)
- 107) G. Natta, P. Corradini, P. Ganis, Makromol. Chem. 39, 238 (1960)
- 108) N. P. Borisova, T. M. Birshtein, Vysokomol. Soedin., <u>6</u>, 1234 (1064)
- 109) T. M. Birshtein, O. B. Ptitsyn in "High Polymers, XXI, Chap. 3, p82~94,
 Chap. 7, p192~194," Interscince
- P. Corradini, R. Napolitano, V. Petraccone, B. Pirozzi, A. Tuzi, Macromolecules, <u>15</u>, 1207 (1982)
- 111) Y. Obata, C. Tosaki, M. Ikeyama, Polym. J., 7, 207; 312(1975)
- 112) P. Pino, U. W. Suter, Polymer, <u>17</u>, 977(1976)

-74-

- 113) D. Morero, A. Santambrogio, L. Porri, F. Ciampelli, Chim. Ind. 41, 758 (1959)
- 114) G. Zerbi, G. Gussoni, Spectrochim. Acta, 22, 2111 (1966)
- 115) S. W. Cornell, J. L. Koenig, J. Polym. Sci., Macromolecules <u>2</u>, 540 (1968)
- 116) R. J. Silas, J. Yates and V. Thornton, Anal. Chem., 31, 529 (1959)
- 117) J. L. Binder, J. Polym. Sci., Part A, <u>1</u>, 47(1963)
- 118) 大塚斉之助,森寛,川上万里,工化,<u>67</u>,1652(1964)
- 119) S. E. Wiberley, J. W. Sprague, J. E. Campbell, Anal. Chem., <u>29</u>, 210 (1957)
- 120) G. Duyckaerts, Spectrochim. Acta, 7, 25 (1955)
- 121) M. J. Bonhomme, Spectrochim. Acta, 7, 32(1955)
- H. Ashitaka, Y. Kusuki, Y. Asano, S. Yamamoto, H. Ueno and A. Nagasaka,
 J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., <u>21</u>, 1111(1983)
- 123) Y. Tanaka, Y. Takeuchi, M. Kobayashi, H. Tadokoro, J. Polym. Sci., Part A - 2, <u>9</u>, 43 (1971)
- 124) Z. Grubisic, P. Rempp, H. Benoit, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., <u>5</u>, 753 (1967)
- 125) 武内次夫, 森定雄, ゲルバーミエーションクロマトグラフィー " pp.54~62, 104~107, 丸善(1976)
- 126) P. H. Hermans, A. Weidinger, Makromol, Chem., <u>50</u>, 98(1961)
- 127) 荒木靖豪, 吉本敏雄, 今成司, 竹内誠, 高分子化学, 29, 397(1972)
- 128) F. Conti, M. Delfini and A. L. Segre, D. Pini, L. Porri, Polymer, <u>15</u>, 816(1974)
- 129) A. D. H. Crague, J. A. M. Broekhoven, L. P. Blaauw, Macromolecules, <u>7</u>, 348(1974)
- 130) D. M. Grant and E. G. Paul, J. Am. Chem. Soc., 86, 2984 (1974)
- 131) J. C. Randall, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 13, 901 (1975)
- 132) J. Furukawa, E. Kobayashi, N. Katsuki and T. Kawagoe, Makromol. Chem., 175, 237 (1974)
- 133) K.-F.Elgert, G. Quack and B. Stützel, Makromol. Chem., <u>175</u>, 1955 (1974)
- 134) 牧野健哉,池山勝,竹内安正,田中康之, Polymer Preprints, Japan, <u>29</u>,
 2051(1980)
- 135) K. Makino, M. Ikeyama, Y. Takeuchi, Y. Tanaka, Polymer, <u>23</u>, 413 (1982)

-75-

- 136) R. A. Friedel and H. L. Retcofsky, J. Am. Chem. Soc., <u>85</u>, 1300 (1963)
- 137) J. Fortune and A. R. Manning, J. Organomet. Chem., <u>190</u>, C95(1980)
- 138) H. Yamazaki and N. Hagihara, Bull. Chem. Soc. Jpn., <u>44</u>, 2260 (1971)
- 139) G. Schiavon, S. Zechin, G. Zotti and G. Pilloni, Inorg. Chim. Acta, <u>20</u>
 L 1 (1977)
- 140) H. Werner, K. Leonhard and Ch. Burschka, J. Organomet. Chem., <u>160</u>, 291(1978)
- 141) B. Kleman, Can. J. Phys., 41, 2034 (1963); C. R. Fischer and
 P. J. Kemmey, Molecular Phys., 22, 1133 (1971)
- M. W. Schmidt, K. C. L. Edward, J. Am. Chem. Soc., <u>92</u>, 3579(1970),
 P. Natalis, J. Delwiche and J. E. Collin, Faraday Discuss. Chem. Soc., <u>54</u>, 98(1972)
- 143) D. C. Perry, F. S. Farson and E. Schoenberg, J. Polym. Sci., Polym. Chem.
 Ed., <u>13</u>, 1071(1975)
- 144) G. Vitulli, L. Porri, A. L. Segre, J. Chem. Soc. (A) 3,246 (1971)
- 145) L. Porri, G. Vitulli, M. Zocchi, G. Allegra, Chem. Commun., 276 (1969)
- 146) J. A. Bertrand, H. B. Jonassen, D. W. Moore, Inorg. Chem., <u>2</u>, 601 (1963)
- 147) H. L. Bozec, P. H. Dixneuf, A. J. Carty, and N. J. Taylor, Inorg. Chem., <u>17</u>, 2568(1978)
- 148) C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, A. Orlandini and L. Sacconi, Inorg. Chem., 19, 2968(1980)
- 149) A. R. Rossi and R. Hoffmann, Inorg. Chem., <u>14</u>, 365(1965)
- 150) T. Yoshida, K. Tatsumi, M. Matsumoto, K. Nakatsu, A. Nakamura, T. Fueno and S. Otsuka, Nouveau Journal De Chimie, <u>3</u>, 761(1979)
- 151) S. Otsuka, J. Organoment, Chem., 200, 191(1980)
- 152) T. Yoshida, K. Tatsumi and S. Otsuka, Pure Appl. Chem., <u>52</u>, 713 (1980)

-76-



第2編 高融点シンジオタクチック 1,2-ポリブタジエン を原料とする炭素繊維の製造研究

第1章 緒 言

炭素繊維の誕生^{1,2}は19世紀末のエジソンの白熱電球用炭素フィラメントの発明に遡る。 1950年代に開始された米ソの宇宙開発競争を背景にして新しい炭素繊維が生まれた。1959 年に米国U.C.C 社がレーヨンを原料とする最初の低弾性率炭素繊維「ソーネル(商品名)」 を公表した。フェノール樹脂との複合材料は、ロケットノズルに用いられ、フェルト状の炭 素繊維は高温非酸化性雰囲気炉の断熱材として用いられた。1960年代に高性能炭素繊維の 各種製造法がつぎつぎと発表され、ボロン繊維やアラミド繊維とともに高性能FRP(Fiber Reinforced Plastic)の強化繊維として評価されるに至った。用途は、初期には軍用機を 中心とする宇宙航空産業に限定されていたが、1970年代に入り、ゴルフシャフトや釣竿等 のスポーツ、レジャー用品として多量に使用されるようになり、加工技術も進み、価格も低 下し、一般産業用途も拡がり始めた。長期にわたる耐久性テストも順調に進みACM(Advanced Composite Material)として信頼性を得、民間機の一次構造部材への利用が進められ るとともに自動車などの陸上輸送機関係への応用開発研究も活発に行われている。

炭素繊維(以下 CF)は炭素質からなる炭素繊維と, 黒鉛繊維の2種に大別される。また 機械的性質, とくに引張強度および引張弾性率の大きさにより,高性能タイプ HP (High Quality Performance)と,低弾性率 LM(Low Modulus)の汎用タイプ GP (General Performance)とに区別され, HP は高強度タイプ HT (High Tenacity)と高弾性タイプ HM (High Modulus)に分けられる。ACMとして宇宙航空機用構造部材,スポーツ用品に 使用されるのはもっぱら HP タイプであり, GP タイプは断熱材,シール材,プレーキ材, 摺動材などに用いられる。

炭素繊維用原料繊維としてあらゆる繊維が試みられ、その中でアクリル系繊維(PAN)、 レーヨン繊維⁵, リクニンーボバール繊維⁶, フェノール樹脂繊維⁷, 石油系ビッチやコールター ルビッチ系繊維⁸などについて開発企業化が進められたが、得られた炭素繊維の性能、コスト 面から陶汰され、現在はPANとビッチにしぼられてきている。PAN系CFは1959年大工 試の進藤の発明⁹⁹以来、英国のワット、エジソンらの緊張下加熱法¹⁰⁰など、世界各国で改良 研究が行われ、HPタイプの主流になっている。耐炎化処理時間の短縮化や得られるCFの 機械特性向上のため、適当なビニルモノマーが共重合される¹¹⁾ 高性能CFの製造には、PAN 繊維の共重合モノマー組成、分子配向、均等性などが重要なポイントとなっている。PAN 繊 維を200~300℃で酸化することにより、環化脱水素反応が起り、黒色の耐炎化繊維が得

-77-

られるが、これを緊張下に行うと生成したナフチリジン環からなる縮合6員環を繊維軸方向 に配向させることができる。耐炎化工程ではH2OとHCN、NH3が副生し¹²⁾炭化工程ではN2 が発生し、芳香環が縮合する¹³⁾この際、HCN、NH3、CO2、CO、H2Oが副生する。1,200 C付近の温度までの処理で、この選択的配向をひきついだ構造をもつHT炭素繊維が生成す る。表 1-1 に示すように PAN系炭素繊維の収率は 45 wt %程度と低く、炭化収率を上げる ために耐炎化処理として、SO2、COS などのガスを用いる硫化法¹⁴⁾ NO を用いるニトロソ 化法¹⁴⁾ O2 + HC1 混合ガスを用いる方法がある¹⁵⁾炭化過程で HC2 ガスを加熱雰囲気とする 研究もある。これらの改良法により収率は 62%まで向上する。

1965 年群馬大の大谷により,ポリ塩 化ビニル(PVC)を約400℃で熱処理 して得られるビッチを溶融紡糸し,酸化 処理による不融化後,不活性気体中で熱 処理する方法が見い出された^{10,16)}その後, 石油系及び石炭系ピッチの開発が進んで いる。可紡性にすぐれ,かつ酸化によっ て容易に不融化される原料ピッチをつく ることが重要である。Singerらはピッチ の熱処理により得られる液晶(メソフェ

表1-1 炭素繊維原料と炭化収率

原料	炭素含有率/%	炭化収率/%
PAN	68	4 5
ピッチ	95	90
レーヨン	4 5	25
s-PB	89	(90)

ース)ビッチを溶融紡糸して,高度に配向したビッチ繊維を得た¹⁷⁷ これを用いると PAN系の場合のように特に延伸や緊張をかけながらの炭化や黒鉛化をしなくとも高度の配向性をも つ構造がつくられることが見い出された。

PANは高性能炭素繊維を与えるが炭化収率が低く安定化又は炭化工程で猛毒なHCNガス を副生することが、欠点である。

ビッチ原料の場合,安価であり,炭化収率も高く,GPタイプの原料として重要であるが, 液晶ビッチからの高配向原料繊維を用いると高弾性率炭素繊維が得られる。しかしながら原 料繊維がもろく,PANのように長繊維の炭素繊維を安定に製造することが困難である。コ ストダウンを目指して,ビッチからのHPタイプの研究が盛んに行われている。

炭素繊維形成反応と得られた構造は複雑であるが簡単化すると以下のように記述される² 有機繊維から炭素繊維生成過程の構造モデルを図1-1に示す。安定化して縮合芳香環又は その前駆体を形成せしめ、これを熱処理すると細長い炭素平面(リボン)が形成される。 Ruland らは図1-2に示すように細長い炭素平面(リボン)が積み重なって滑らかに曲っ たり、枝分かれしながら、全体として繊維軸方向に配向しているモデルを報告した¹⁸ X線解 析によって比較的まっすぐな部分の長さ(La)と短柵の幅(Lc)が求められる^{5,18)}

通常の黒鉛単結晶の構造の主体は六方晶系に属するABAB構造であり、最も異方性の強い 結晶である? 炭素繊維には黒鉛繊維と呼ばれるものでも、黒鉛の3次元規則性に基づく回折

-78 -



図 1-1 種々な原料からの炭素の生 成モデル(大谷,木村²⁾)



図 1-2 炭素 繊維の微細構造

線を欠いており,単位平面が小さく,かつ面内に多くの乱れた部分があるため層平面が,単 に平行に積み重なっているだけのいわゆる乱層構造(turbostratic structure)になってい ると考えられている。強い異方性のために多結晶試料中の黒鉛結晶子の配列は,観察された 機械的性質に一次的な効果をもっている。^{19,20,21)}多結晶炭素繊維には,2種類の配列(軸方向 と半径方向の選択配向)が重要である。

炭素繊維の引張り弾性率は軸方向の選択配向の詳細と関係がある。一方,強度は軸方向だけでなく、半径方向の組織とそして欠陥の存在の関数である。^{22,23)} E.W. Tokarsky によるとCFの構造は図1-3~図1-5のようにモデル化され、次のように説明されている。

-79-





図1-3 WYB(E=6MSI)の3次 元構造モデル

図1-4 CS-2(E=41MSI)の る次元構造モデル



図 1-5 60 MSIコートール型 PAN 系 CF の 3 次元構 造モデル

- (1) すべての炭素繊維にある基本的構造単位は sin 曲線のように波打ったリボンやシートのようである。非常に低い弾性率の材料の場合,高い振幅と波長比をもっていてリボンはねじれていたり曲ったりしている。弾性率が増してくるにつれて,リボンのねじれや曲りが少なくなり横方向の大きさが増えてくる。さらに横方向に成長して,シート状の形態になるか,結晶化度が増大してくると弾性率は増大する。
- (2) レーヨン系 CF には 7,000 t/cm²の高弾性率繊維さえも 3 次元結晶化の証拠がほとんど 見当らない。非常に高い弾性率の繊維は円周方向の均一性が非常に高く、繊維表面層は、 繊維の円周と同じォーダーの大きさを持った連続シートを考えてもよい程である。
- (3) この繊維を最終熱処理温度から冷却すると,残留圧縮応力が大きいために部分的シート が破壊され,繊維軸方向に管状組織ができる。軸方向の選択配向勾配はプレカーサーや弾

性率とは無関係に全ての繊維に見られる。表面層は最もよく配列されている。PAN系繊維 では、その勾配は最も急で、レーヨンでは最も小さい。その勾配のために繊維表面は、複 合材料中で繊維にかかる荷重の大部分を受けもつ。さらに勾配の存在は繊維表面を長さ方 向に圧縮して欠陥に対する感度を下げるであろう。

ジェンポリマーから耐熱性ポリマーの製造例が報告されている^{25,26,27)} Kiji と Iwamoto²⁵⁾は 1,2-PBを硫酸で環化架橋後 クロルアニルで脱水することにより, 耐熱性ポリマ ーを得た。

Butadiene $\frac{-10 \text{ C}}{\text{BuLi} - (\text{CH}_3)_2 \text{ NCH}_2 \text{CH}_2 \text{ N(CH}_3)_2} \underbrace{\begin{array}{c} 1, 2 - \text{PB} \\ [7] < 0.5 \end{array}}_{1,2 - \text{conts} \leq 90 \%} \underbrace{\begin{array}{c} 120 \text{ C} - 48 \text{ h} \\ H_2 \text{ SO}_4 \text{ in xylene} \end{array}}_{\text{Polymer}} Cyclized$

bp-72 h	thermally	(1-1)
Chloranil in xylene	stable polymer	

3 M社の黒色繊維 Pulton[®]は 1,2-PBを原料としているといわれる^{28,29)}が製法について明らかにされたことがなく、3 M社からの製法特許も見当らない。Pulton が 1,2-PB から製造されるとしてその製法がいくつか憶測されている。 28,29



possible structure of aromatized cyclopolybutadiene

 $(1-2)^{28}$

-81-



s-PBは安価な原料であり、PANと構造が類似しているので高性能炭素繊維が得られ る可能性があり、炭素含有率が高いので高い炭化収率を期待できる。さらに s-PBが熱可 塑性であるので、PANが湿式又は乾式紡糸されるのに比べ、有利な溶融紡糸を採用でき る。これらに着目し、永坂博士と著者らが、s-PBの用途開発の一環として、s-PB原料 炭素繊維の製造研究を開始したのは昭和45年9月のことである。H.F. Markが講演で 1,2 -PBから炭素繊維Pulton[®]の製法として下式(4)を示したのがきっかけの一つになって いる³⁰



s-PB原料炭素繊維の製造工程を下式のように考えることができる。

s-PBの溶融紡糸性については、Nattaらが重合特計³¹⁰の中で、指摘しているが、s-PB には反応性に富む側鎖2重結合がありそれ自身では、溶融紡糸に必要な熱安定性がない。 これまでに適当な安定剤が見い出されていないので、溶融紡糸に必要な適当な熱安定剤の 探索は、炭素繊維原料としてs-PBの特長を生かす上で最も重要な課題の1つである。第 2章では、安定剤探索結果を示した。3,5-ジ-t-プチル-4-ヒドロキシベンジルオキ シ基を有する安定剤が特異的にs-PBの熱架橋を防止する^{32,33)}ことを見い出した。

-82-

第1編で示したように Co-CS2系触媒によって 得られる80℃の低融点 s-PBから216 Cに達する高融点 s-PB^{34,35)}の中で,炭素繊維製造原料に適した s-PBを決定する必要が ある。これは紡糸性,原料繊維の取り扱い易さ,得られた炭素繊維の性質などから決めら れる。優れた機械的性質を有する炭素繊維を製造するためには原料繊維が高度に配向し, 繊維内及び間で均一であり,1d以下の細繊維である必要がある。1dはs-PBの場合径 が12.3 μ に相当するが,1dの高配向の均一繊維を与える紡糸条件を決めなければならな い。第3章ではs-PBの溶融紡糸³²⁾を検討し,融点~185℃,〔7〕~0.6 o s-PB が適 していることを示した。

s-PB 繊維から炭素繊維を製造する³⁶⁾ためには安定化処理を施す必要がある。450℃以 上の加熱によって繊維形状を保つのはもちろん芳香環の縮合が分子切断よりも優先して起 るような安定化構造にする必要がある。即ち側鎖2重結合の環化,架橋とそれに続く脱水 素反応である。環化,架橋反応は,縮合芳香環の前段階であるが,脱水素処理の厳しい条 件に耐える不融化構造にしなければならない。機械的性質の優れた炭素繊維を得るために は,原料繊維の高配向性をできるだけ保持させるとともに,安定化条件を検討して,脱離 炭素成分を少なくして長い縮合芳香環を形成させて欠陥構造を少なくする必要がある。種 々の安定化処理法を詳細に検討したが,第4章ではそのアウトラインを示し,これらの安 定化法を用いた CF 製造法の中で,最適方法を決定した。第5章では,最適製法と考えら れるルイス酸による不融化とイオウ処理脱水素化による安定化工程を含む CF 製造法を検 討した結果を詳細に示した。第6章では高融点 s-PBの用途をまとめ, s-PBを原料とす る炭素繊維製造結果を総括し,炭素繊維原料としての s-PBの可能性を考察した。

第2章 シンジオタクチック 1,2-ポリブタジエンの

熱架橋防止剤

§ 2-1 緒 言

高結晶性シンジオタクチック 1,2-ポリプタジエン(s-PB)の溶融成形はこれまで 適当な熱安定剤がないため不可能であった。従って溶融紡糸によって,s-PB繊維を得 るためには熱安定剤の開発が不可欠である。本章では市販の主な安定剤と合成した各種 の化合物について熱架橋防止効果を試験した結果を示す。s-PBの熱架橋防止には,3,5 -ジ-t-プチル-4-ヒドロキシーペンジルオキシ基をもつ化合物が顕著な効果を示すこ とを見い出した。

§ 2-2 実験の部

2-2-1 試 薬

市販の安定剤はそのまま使用した。各種カルボン酸のステアリルアミドは,酸塩化物とステアリルアミンから合成した。3,5-ジーt-プチル-4-ヒドロキシベンジルオキシ基(BZO基)をもった安定剤の合成は2,6-ジ-t-プチルフェノールより常法により合成した。



合成した化合物の確認は元素分析,融点,IR,¹H-NMRにより行なった。
 2-2-2 安定剤の試験法

(安定剤の配合)

s-PBの粉末に安定剤を加え、ポリマー重量当り5-7倍容量のクロロホルムによっ てポリマーを充分膨潤させ、攪拌した後、40℃以下で真空乾燥することにより行な った。

(試験法)

メルトインデクサーを用い、205 ℃の溶融粘度を測定した。ポリマーをシリンダー に入れ、30 秒してのち、1分間激しく混合し、圧を急に加えて脱泡し、t分後の溶 融粘度、 η_t と熱架橋していないポリマーの溶融粘度 η_t との比(η_t/η_o)を架橋度の 目安とした。ノズルは、直径 0.5 mm、L/D(ノズル長/直径)=16のものを用いた。 2-2-3 ビニル含量の定量

熱処理した s-PBのビニル含量の定量をKBr 錠剤法 IR スペクトルから行 なった。 ビニル基含量は式 (2-2)により計算した。

D …… 907 cm⁻¹の吸光度
 W …… KBr 錠剤中の試料量(mg)
 (D/W)。 ビニル含量100%の試料1mg当りの吸光度

 $(D/W)_{o}$ は, M.P. 188~205 Cの s-PBの ¹H-NMRにより補正した。再現性の ある値を得るためには、30分以上、手によって強力に磨り合わせる必要があった(図 2-1参照)。KBr 錠剤法に多用される³⁷⁷ vibrator では、s-PBをKBr 中に分散さ せることができなかった。KBr 錠剤(約 200mg)中の試料の量は、s-PBの 0.2000 mg から、ビニル含量の低い熱処理試料の場合 2.000 mg である(第1編,第6章 参照)。

M.P. 170 C以下の s-PBのビニル含量の値は,本法で求めたものが,¹H-NMR で求めたものより小さくなった。軟いポリマーの場合はKBr 中に細かく分散され難 いので,強度が低下したと考えられる。





-85-

熱処理試料は初め環化架橋により結晶化度が低下して少し軟かくなるが、その後、 環化架橋が進んで硬くなる。田中らは³⁸⁰ビニル含量の高いPBは低いものから計算さ れるより高い吸光度をもつことを見い出した。本法では、高いビニル含量のPBを標 準に選んでいるので、熱処理試料の測定値は真のビニル含量よりも少し低目になるこ とが考えられる。

§ 2-3 結果とその考察

S-PBを180℃以上で保持すると速やかに熱架橋して溶融粘度が増大した。表2-1 と図2-2に安定剤の熱架橋防止試験結果を示す。安定剤を配合しない場合や熱架橋防 止効果のない安定剤を混合した場合、メルトインデクサーのシリンダー内で1分混合す る間にも架橋して、溶融粘度が著しく増大し、ついにグル化して出てこなくなる。

Type	Stabilizer
Very effective	HO $-CH_2O-X$ ($-X=-H$, $-COCH_3$, $-COCH=CH_2$, $-COPh$, $-CH_3$, $-CH_2NHCOCH=CH_2$,)
	(di-or tri-ethanolamine acceralates the effects)
Effective A~B	HO $-$ CH ₃ + amide containing long conjugative group
Small effect B~C	HO $ -$
No effect	HO- \bigcirc -CHO, HO- \bigcirc -CO- \bigcirc , \bigcirc -NH- \bigcirc -NH- \bigcirc , \bigcirc -NH- \bigcirc -NH- \bigcirc , (HO- \bigcirc -CH ₂ CH ₂ COOCH ₂) ₄ C, HO- \bigcirc -NH- \bigcirc -NH- \bigcirc -OH N= \bigcirc -OH SC ₈ H ₁₇
D	HO - OH

Table 2-1 Heat stabilizer for syndiotactic 1,2-polybutadiene

注) A, B, C, D was shown in Fig. 2-2

-86-





curve	stabilizer (part per 100 parts polymer)
Α	3,5-di-t-buty1-4-hydroxybenzylalcohol(1) +
	triethanolamine(1)
В	p-methoxycinnamicstearylamide(1) + 3,5 - di - t - di - t
	butyl-4-hydroxytoluene(1)
С	3,5-di-t-butyl-4-hydroxytoluene(1)
D	3,5-dimethyl-4-hydroxy toluene (1)

3,5-ジーt-プチルー4-ヒドロキシベンジルオキシ基(BZO)をもつ安定剤(BZO-X)がs-PBの熱架橋防止に有効であった。 この系にさらに, ジェタノールアミンやト リェタノールアミンを加えるとさらに効果が増大した。



BZO-Hとトリエタノールアミンの組合せは、205℃2時間熱処理後の粘度比(7120/ 70)が1.1~1.2程度であり、溶融紡糸に必要な熱安定剤の条件を満している。 ポリエチレンやポリプロピレンの優れた安定剤である Irganox 1010 や、ジェン系ポ リマーの優れた安定剤であるアミン系安定剤には s-PBの熱架橋防止効果が認められ

-87-

なかった。 s - PBの空気酸化を 140 C-170 C で行なったが, BZO-H の熱酸化劣化 防止効果は小さく, Irganox 1010 では大きかった。 s - PBの熱架橋防止に優れた効 果がある 3,5 - ジ - t - プチル-4 - Eドロキシベンジルアルコール (BZO-H)と3,5 -ジ - t - プチル - 4 - Eドロキシベンジルアクリレート (BZO-COCH = CH₂)は, ゴム の耐酸化防止剤としては不満足であることが知られている³⁹ s - PBの熱安定剤としては, BZO-XとBHT または Irganox 1010 を併用する必要がある。

飽和脂肪酸のステアリルアミドには熱架橋防止効果は認められなかったが長い共役基 を有するカルボン酸アミドと 3,5-ジーt-ブチル-4-ヒドロキシトルエン(BHT)と の組合せも熱架橋防止効果を示した。

S-PB 100部当り、アミド類1部とBHT1部の組合せによる S-PB 熱架橋防止 効果の序列を下に示す。

 $\bigcirc -CH = CH - CH = CH - CONHS t > CH_3 O - \bigcirc -CH = CH - CONHS t > (2.7) (3.4)$ $CH_3 - CH = CH - CONHS t \ge CH_2 = CH - CONHS t \sim \bigcirc -CH = CH - CONHS t > (4.4) (4.8) (4.9)$ (4.4) (4.8) (4.9) $\bigcirc -CONHS t \sim C1 - \bigcirc -CH = CH - CONHS t \ge C_{11}H_{23}CONHS t \ge none$ (6.5) (6.6) (14.3) (45) St = Stearyl group $() = \pi_{120}/\pi_0$

図2-3は、熱処理によるビニル含量の変化を示す。窒素中225℃における熱処理に よるビニル含量の減少を、安定剤を配合することにより防止できることを示した。250 ℃の熱処理では安定剤を配合した系(250℃(B))でもビニル含量は減少した。BZO-CH2NHCOCH=CH2のみを窒素中210℃で2h熱処理した後、液体クロマトグラフィ により分析すると約10%が残っているのみであった。主生成物は、3,5-ジーt-ブチル -4-ヒドロキシベンズアルデヒドであったがこれには表2-1に示すように安定化効 果が認められない。

250℃-(B)の3h 以降に見られる大きいビニル基の消失の原因の一つは安定剤が分解して安定化効果のないものに変ったためと考えられる。

ポリマー100部当り,1部のBZO-Hと1.5部のBHTを配合したものを250℃で4 時間熱処理したものは,架橋反応が起り,沸とうキシレンには膨潤するのみで溶けなか ったが,ビニル含量は85%以上を保持していた。

溶融粘度の比, η_t/η_oは, 重合後の脱灰法にも依存する。Co(acac)₃-AlEt₃-CS₂ 触媒で重合したポリマースラリーに塩化水素と少量のBHTを含むメタノールを加え重

-88-



Fig.2-3 Changes in the contents of vinyl with (B) or without anticrosslinking agents (mo mark)durring heat- treatment over the temperature range 200-350°C in nitrogen (______) and in air (----) (B)-- blend of s-PB with MP 190°C(100 parts)and 3,5-di-tert-butyl-4- hydroxybenzylacrylaminomethylether (1) and Dianol 300(1)

合停止及び脱灰し,少量のBHTを含むメタノールで析出させ,さらにロ過後,洗浄 した場合,良い結果-低い ワt/ワoの値-が得られた。

s-PBのビニル二重結合は、 2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-プチルバーオキシ)へ キシン-3のような水素引き抜き型のオキシラジカル開始剤によってs-PBのビニル基 の消失と架橋反応が起る。

この架橋剤を配合しても、BZO-Xを配合しておけば210℃でシートに圧縮成型できる。得られたシートは高度に架橋している。これは初期に生成したラジカルはBZO-Xにより補足されるので、成型できるが安定剤が消耗されるとラジカルによって架橋と二重

結合の消失が起ったためと考えられる。架橋剤を配合したものは安定剤がなければ成型 できない。この結果はBZO-Xによるs-PBの安定化がラジカル機構で説明されるこ とを示している。

熱処理物の赤外スペクトルは、カチオニックな化学種によって環化されたものによく 似ている。Galub も⁴⁰ 1,2-PB の熱処理物が1,2-PBのカチオン試薬で反応したもの と類似のIRスペクトルを示すと報告している。しかしながら、芳香族アミンには安定 化効果が認められないのでカチオンが作用して環化架橋されたものでないと考えられる。

GrassieとHeaneyは^{4,1} 9-14 %のビニル基をもった PBについて 200-250 ℃の 熱劣化反応の研究から,ビニル消失と架橋反応が非ラジカル的に起る機構を提出してい る。彼らの結論は,主としてビニル基の消失曲線が,典型的なフリーラジカル禁止剤(ジ フェニルピクリルヒドラジル, 1,4-ジアミノアンスラキノン, 2,2'-メチレン-ビス-1,4-エチル-6-t-ブチルフェノール(MBP)の存在下のものと似ていて重合防止効 果が認められないことを根拠にしている。BZO-Xが s-PBの架橋とビニル二重結合 の減少防止に効果がありラジカル種を捕捉するため効果が発現するという結果は PBの 非ラジカル的熱劣化機構を再検討する必要性を示しているように考えられる。

第3章 溶融紡糸

§ 3-1 緒 言

S-PBに熱安定剤BZO-Hを混合することにより溶融紡糸が可能となった。高性能 炭素繊維製造用原料繊維としては均一度の高い高配向の細繊維が必要である。本章では いろいろな融点と分子量をもった S-PBの溶融紡糸を検討し、炭素繊維の原料繊維に 適した S-PBの選択と溶融紡糸条件を決定した。

$$BZO - H = HO - OH_2O - H$$

§ 3-2 実験の部

3-2-1 溶融紡糸

S-PB 100重量部当り、1部のBZO-H、1.5部のBHTをクロロホルムを用いて 配合し、45℃以下で真空乾燥したものをA、Bの2方法によって溶融紡糸した。紡糸 温度は205℃、押出速度は約0.15g/分であった。

(A)法(メルトィンデクサーを利用した簡易紡糸機使用)

ポリマーブレンド約1.5gを使用した。直径が0.4又は0.5mm,長さと直径の比が16のノズルを用いて単繊維を得た。

延伸は手動延伸機を用い、50℃の水中で100%/分の速度で行なった。

(B)法(直径20mm スクリューの島津紡糸装置図3-1使用)

ボリマープレンドを20mm エクストルーダーを用い窒素雰囲気下205℃で,50 ℃の温水中に押出し、ペレットにした。紡糸には500g以上のボリマーペレット を使用した。直径0.35mm、ノズル長/直径=3.40孔のノズルから紡糸した。 繊維は100~800m/min (通常600m/min)の速度で巻きとった。紡糸装置を 図3-1に示す。延伸は約2mの熱処理水槽上で、連続延伸機を用いて延伸速度 100%/分で行なった。



3-2-2 配向度の測定

結晶の配向度は(010)の子午線方向の強度分布を測定した。配向パラメーターW (%)は次式により計算した。

繊維の複屈折(△)は、ペレクコンペンセーターを設置したNikon 偏光 顕微鏡を 用いて測定した。

3-2-3 機械的性質の測定

紡糸繊維の機械的性質は室温下, Instron 試験機を用い, 試験長20mm, 引張速度 5 mm/分で行なった。繊維直径を1,000倍の光学顕微鏡により測定し, 真円として断 面積を計算した。

-92-

3-2-4 ガラス転移温度の測定

ガラス転移温度(Tg)は, Rheovivron dynamic viscometer(model DDV-II) を用いて測定した tan δ のピーク温度である。測定周波数は 110 Hz, 加熱速度は 1 ℃/分であった。

§3-3 結果とその考察

前章で示した熱安定剤BZO-Hを配合しても熱安定性の点から,230℃以上の紡糸温 度を選ぶことはできない。本章で用いた s-PBには安定剤として s-PB100重量部当 りBZO-H 1部,BHT 1.5部を混合してある。mp 195℃の s-PBを230℃で溶融 紡糸した場合,しばしば糸切れが起った。紡糸温度は220℃以下が好ましい。工業的に は、長時間安定に紡糸することが必要になり安全のため205℃で行なった。

表3-1には, 融点と分子量の異なる s-PBを 205℃で紡糸し, 50℃で最大延伸倍率近くまで 延伸した繊維の性質を示す。第一編6章に示したように s-PBは, 融点と分子量により把握 することができる。 mp 145-195℃, MW 20,000-70,000の s-PB から約1デニ - ル(d)の細繊維が得られた。これよりも高分子量のポリマーは, テトラリンをプレンド

	Polymer			Properties of drawn fibers					
No.	MP (℃)	Tg (C)	η _a ²⁾ (P)	Diameter (µ)	Elongation (%)	Initial Modulus (t/cm ²)	Tensile Strength (t/cm ²)	Biref- ringence (×10 ⁻³)	
1	152	11	713	12.1	20.9	5.98	3.38	-10.8	
2	167	19	784	1 0.5	17.5	12.2	3.68	- 12.7	
3	170	21	724	11.8	16.7	15.9	3.52	- 12.1	
4	179	26	1,020	12 .5	13.7	27.6	3.28	- 13.7	
5	187	30	592	11.1	19.1	16.6	2.21	- 13.1	
6	190	31	470	11.4	11.2	33.0	3.8	- 14.0	
7	192	33	373	14.0	18.3	16.7	1.61	- 13.6	
8	195	34	497	12.0	16.7	21.7	2.21	- 14.2	
9	198 ³⁾	35	8,200	1 3.9	11.2	25.6	1.7	- 12.5	

Table 3-1 Mechanical properties of the syndiotactic $1, 2-polybutadiene \ fibers^{1}$

1) The fibers were melt-spun by the use of melt indexer.

2) η_aapparent melt-viscosity.

A mixture of polymer blend and tetralin (50:50 by weight) was melt-spun.
 The apparent melt-viscosity of the mixture at 205°C was 620 p.

As-spun fibers were drawn after washing with n-hexane and drying in vacuo.

することによって同様に紡糸できた。引張強度はあまり高くはない。強度の高い繊維は低ドラフトで紡糸し、高延伸することにより得られたが、直径は20μm以上であった。いずれにしろ5.5 t/cm²以上の強度のものを得ることはできなかった。モデュラスも低い。特に170℃以下のmp のs-PBのモデュラスは低いので繊維は取り扱い にくい。 熱安定性に制限された紡糸性と繊維の取り扱い易さを考慮すると mp が約 185℃のs-PBが好ましい。

s-PB 繊維の複屈折は負の値を持っているが,絶対値はビニル含量の高い程大きい。 これは最大延伸倍率付近ではシス 1,4単位が繊維軸方向に配向し,この大きな正の複屈 折が絶対値を減少させているためと考えられる。加藤らは低結晶性 s-PB の一軸延伸 フィルムの緩和状態の複屈折の絶対値が延伸状態よりも大きいことを見い出した⁴²彼らは 延伸によって 1,2構造単位のコンフォーメーション⁴³⁾が垂直型から平行型に変わると結 論した(図3-2参照)。しかしながら緩和状態ではシス 1,4単位の繊維軸方向の配向 度が延伸状態より低いと考えられるので彼らのデータはそのようなコンフォメーション を考えなくとも緩和状態ではシス 1,4単位の配向度が低下することにより正の寄与が小 さくなって絶対値は増大したと説明できる。



1) Parallel

2) Perpendicular

図 3-2 1,2 - ポリブタジエンの構造⁴³⁾

表 3-2は, B法の20mmのスクリューを有する紡糸機を用いて紡糸した種々の分子 量とmp をもった未延伸 s-PB 繊維の機械的性質と配向を示す。強度や配向度はポリ マーの溶融粘度に依存し, mp にはほとんど依存しなかった。繊維の初期弾性率は, 溶 融粘度とmp に依存した。配向度は低分子量 s-PBの場合も高かった。これは紡糸ドラ フトが高く,結晶化速度が大きいためと考えられる。結晶化速度定数を表 3-3 に示す が, これらは溶融紡糸中にはもっと加速されると考えられる。^{45,46)}

5 d以下の非晶繊維や低配向度の繊維を得るべくいろいろ検討したが得られなかった。 検討した項目は紡糸温度を220℃にしたり,ノズル直下に150℃の加熱セルを取りつけ たり、低温浴(-10℃の塩水,-60℃のメタノール液体窒素)の設置などである。

図 3-3は,未延伸繊維(表 3-2の No.5)の延伸 挙動を温度と延伸比の関係において示した。延伸比を高くすると,初期弾性率,強度,配向度が向上した。IB/IA(図

-94-

No.	Pol	ymer	Diameter	Elongation (%)	Tenacity (t/cm ²)	Initial Modulus (t/cm ²)	Orientation	
	mp (C)	η _a (p)	(µ)				W (%)	$(\times 10^{-3})$
1	189	188	-	-	_	-	74.2	- 6.5
2	192	373	— .		_		75.8	- 8.8
3	192	451	_	_	_	-	78.0	- 8.8
4	187	592	19	202	0.98	5.4	77.6	- 8.7
5	193	439	18.3	217	0.94	7.0	76.4	- 8.9
6	185	1,350	18.6	134	1.1	8.9	84.9	- 1 1.8
7	192	1,430	17.1	110	1.2	10.8	.84.8	- 11.7
8	181	1,270	16.9	109	1.1	7.8	84.7	- 1 0.7
9	187	1,985	17.0	106	1.3	9.8	86.0	- 11.7

Table 3-2 Properties of undrawn syndiotactic 1,2-polybutadiene fibers^a

a The fibers were melt-spun by the spinning apparatus with a 20 mm screw.

No.	mp (C)	η _a (p)	Crystalli zation temp. (C)	Abrami Na ^b (n)	Rate const. (k)	Half time of crystallization t _{1/2} (min)
1	185	1,350	163	2.43	1.32×10^{-5}	1.46
			166	2.57	4.67×10^{-7}	4.2
			168	2.51	8.17×10^{-8}	9.6
2	192	1,430	171	2,50	2.08×10^{-6}	2.7
			174	2.59	9.99×10^{-8}	7.2
3	181	1,270	157	2.14	2.75×10^{-5}	1.9
4	187	1,985	164	2.41	6.76×10^{-6}	2.0

Table 3-3 Crystallization data for syndiotactic 1,2-polybutadiene^a

a The measurement was done by DSC method, described by Kamide and Fujii.⁴⁴⁾ Polymer blend (3 mg), was melted under nitrogen at 230°C for 5 min and the polymer melt was cooled to the crystallization temperature at a rate of 80°C/min.

b Abrami's equation: $\theta = \exp(-k \cdot t^n)$ θ the fraction of uncrystallized material remaining after t min 3-4に例示)の比は,s-PB繊維軸と垂直方向の無秩序度を示 5。即5,結晶化度が低下する程,そ して微結晶が小さくなったり微結 晶の歪みが増大する程,IB/IAの 比は増大する $\frac{470}{10}IB/IA$ の比は,延 伸比を高くしたり,延伸温度を低 下させると増大した(図3-5)。 またこの比は熱処理により減少し た(表3-4)。

s-PB 繊維をベンゼン中, A1Br3
 によって環化架橋反応させた場合,
 IB/IAの比が大きくなるにつれ,
 速度は増大した(第5章参照)。こ
 れは, s-PB 繊維の繊維軸と垂直
 方向の無秩序度が高くなると試薬
 の浸透速度が高くなるためと考え
 られる。



Fig.3-3 Mechanical properties and orientation versus draw ratio and drawing temperature (undrawn fiber, No.5 in表 3-2)



Fig.3-4 X-ray spectra of s-1,2-polybutadiene fibers

A...as-spun fibers

 $B \cdots drawn \times 28$ at 90 C

C...heat set at 150°C for 30 min of drawn fibers



Fig.3-5 Ratio of I_B/I_A versus draw ratio and drawing temperature (undrawn fiber. No. 5 in Table 3-2)

-97-
		Structural parameter ²⁾				Me	Mechanical properties					
	set temp. (C)	I _B /I _A	B (010)	2θ (210)	B (210)	W (%)	∆n (>10 ⁻³)	den- sity (g/cm ³)	D (μ)	F (t/cm ²)	E (t/cm ²)	△1/1 (%)
as-spun fibers		0.17	0.60	21.15	0.55	72.7	- 5.7	0.9263	22	0.7	7	267
		0.45	1.24	20.9	1.44	87.2	- 12.5	0.9206	14	1.9	16	16.0
duorem	120	_	1.15	21.15	1.08	87.4	- 13.6	0.9262	13.7	2.0	1 3.3	15.3
fibers	150	0.22	0.75	21.3	0.95	88.8	- 1 5.0	0.9278	13.7	2.1	12.6	17.8
(280%)	170	-		- .			- 15.2	0.9302	13.0	2.1	12.0	18.1
	185	-		-		-	- 15.8	0.9410	12.7	1.7	10.0	24.8

Table 3-4 Influence of heat-set on the mechanical properties and the structural parameter of syndiotactic 1,2-polybutadiene fibers¹⁾

1) The s-PB fibers (MP 190°C, η_a 350 P) were heat-set for 30 min at constant length.

2) B..... half width of plane

得られた s-PB 繊維には、繊維軸にそって、あちこちに小さなふくれが見られた。 典型的なふくれを図 3-6に示す。正常な繊維の直径の 1.3 倍以上の直径をもったふく れの数Nsを顕微鏡によって測定した。ふくれの生成は周期的なものではなかった。



Fig.3-6 Typical swelling in s-PB fibers

mp 170-195℃で 7a 200-800 Pの s-PBをメルトインデクサーを用いて紡糸 (A法)することによって Nsが 0.5/m以下の1 d 延伸糸が得られた。しかしながら, 20 mm スクリューの紡糸装置(B法)では Ns が 5/m以下の繊維を得ることができなか った。装置(B)で紡糸した繊維を切断し,(A)で溶融紡糸することにより,単位長さ 当りのふくれの数は直接(A)で溶融紡糸した繊維のレベルまで減少した。(A)では(B) より均一な混合を行うことができるので,ふくれは s-PBメルトの不均一性が原因し ているものと考えられる。(B)法で紡糸した繊維のふくれの数Ns は 7a が 300P以下

-98-

の低分子量ポリマーや na が 1,200 Pの高分子量物で増大した (図3-7)。紡糸装置(B) は中間の溶融粘度 300~1,200 Pのポリマーの紡糸に適していると考えられる。ポリプ ロビレンも 185℃の低温で,しかも紡糸ドラフト の高い場合ふくれが生じること,さ らに s-PBの場合も低ドラフトで紡糸するとふくれの数Nsが減少することが確認さ れた。



Fig.3-7 Number of swellings versus melt-viscosity (Spinning apparatus (B), the data for drawn 1-denier fibers)

真鍋らは⁴⁸⁾未延伸繊維の規則性に対する粘度の不均一性の効果を分析した。分析結果によると,正常部と異常部の局部的粘度の比や紡糸ドラフトが増大するにつれ,ふくれの数は増大することを示している(図3-8参照)不規則性や不均一性の原因には種々の要因が考えられる^{49,50)}

ふくれの原因⁴⁹⁾

- 1. 不均一なメルト
- 2. 紡糸操作の時間的変動
- 3. 紡糸ノズル内の流動の不安定性
- 4. 紡糸圧の不安定

我々の系のふくれの原因は溶融紡糸時の高ドラフトと紡糸温度が mp よりわずかに高いだけなためメルトが不均一になり易いためと考えられる。

-99-



図 3-8 粘度異常部分がポリマー中に混入 したために生じた,未延伸糸にお ける節状のデニール異常⁴⁸⁾

.

第4章 不融化・脱水素反応とこれらの組合せによる 各種炭素繊維製造法の比較

§4-1 緒 言

s-PB繊維から炭素繊維を製造するためには,環化・架橋と脱水素芳香化反応によっ て,高温熱処理に耐える安定化構造,即ち縮合芳香環を形成させる必要がある。環化架 橋反応によって、縮合芳香環の前段階である縮合シクロヘキサン環が生成するとともに 架橋反応によって厳しい脱水素条件下でも、繊維形状を保持できる構造になる。不融化 反応は高結晶性 s-PB 繊維への固相不均一反応であるが、均一反応から可能と考えら れる反応が全て適用できた。脱水素反応には、酸素、クロルアニル、イオウをどの脱水 素剤が適用できた。s-PBを原料とする炭素繊維の製造は、下式に示すように環化、 架橋反応と脱水素反応の種々な組合せによる安定化と不活性ガス中の熱処理(炭素化) により行われる。s-PBを原料とする炭素繊維の製造法を下式のように表すことがで きる。



本章では,各種環化架橋反応,脱水素反応を概括すると共に,これらの組合わせから なる種々の炭素繊維製造法を,得られた炭素繊維の炭化収率及び機械的性質により比較 した。

§4-2 実験の部

炭素繊維の製造装置は,第5章に詳細に示す。架橋密度の定量法を4-2-1に示した。 炭素収率(%)は下式により算出した。

炭化収率 = 炭素繊維の重量 ÷ 原料 s-PB 繊維の重量 × 100

4-2-1 架橋密度の測定

s-PBを過酸化物によって環化架橋したものの架橋密度を測定した。架橋間数平均

分子量Mcは3方法 1) 膨潤度法, M^V_c, 2) ゴム状領域の弾性率法, M^D_c, 3) ゴム 状領域の静的引張試験法, M^S_c)により測定した。

(1) 試験片の作製法

mp 190℃の s – PB(1,2 – 含量 95%,数平均分子量 54,000)100重量部当 り 3,5 – ジー t – ブチル – 4 – ヒドロキシベンジル – アクリルアミノメチルエーテ ル 1 部 2,5 – ジメチル – 2,5 – ビス – (t – ブチルバーオキシ) ヘキシン – 3 の 0.1 ~ 2 部をクロロホルムを用いて膨潤配合した後真空乾燥した。これを 210℃, 150 kg/cm²で圧縮成形し厚さ 0.5 mm のシートを作製した。

(2) M^V_cの測定

s-PBは高結晶性であり、室温でとける溶剤はない。結晶化による影響を除くために高温で膨潤試験を行う必要がある。mp190℃のs-PBは130℃のテトラリンに完全に溶解するので130℃のテトラリン中で膨潤させた。種々な架橋度を有する試験片について膨潤速度を測定した結果から浸透時間は2時間で充分であった。M^vは式(4-1)から求めた。

ρは架橋物の密度であり、 M_o は架橋前の数平均分子量である。 V_o はテトラリンの130℃における分子容で149.9である。 v_s は膨潤度で膨潤前後の試料の容積比。

mp190℃のs-PBと130℃テトラリンの相互作用定数µは浸透圧の濃度依存性 から求められた0.3582を使用した。µの値は環化も起るので架橋とともに変化す ることが考えられるが、0.3582をそのまま用いた。

(3) M^D_c, M^S_cの測定

 $M_c^D \ge M_c^S$ は粘弾性測定装置を用いて窒素下215℃の貯蔵動的弾性率 E'_{15} ,205 ℃における引張試験の $F(\alpha)$ から式(4-2),式(4-3)を用いて行なった。

$$M_c^D = \frac{3 RT}{E'_{215}} (1 - 2 M_c^D / M_o)$$
 (4-2)

$$\mathbf{F}_{c}^{J} = \frac{\mathbf{RT}}{\mathbf{M}_{c}^{S}} \left(1 - \frac{2\mathbf{M}_{c}^{S}}{\mathbf{M}_{o}}\right) \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^{2}}\right) \dots (4-3)$$

§4-3 結果とその考察

4-3-1 s-PB 繊維の安定化; 環化架橋による不融化と脱水素芳香化

s-PB 繊維を融点以上に加熱すると融解し繊維形状は保たれない。 s-PB 繊維 を酸化・放射線照射やルイス酸・プロトン酸・過酸化物による処理などの種々の方法 により環化架橋すると不融化され,沸騰テトラリンにも全く溶解しなくなる。

図4-1は, s-PB繊維とべ ンゼン中AlBraにより環化架橋 した不融化繊維の DTA スペク トルを示す。 s-PB繊維の~ 190℃の吸熱ビークは結晶の融 解に基づく。s-PBの融解熱 は融点に依存しmp 150 ℃では 15 cal/g; mp 190°C, 18 cal/g; mp 210°C, 19~22 cal/g であった。320℃付近 の発熱ビークはビニル基の熱環 化架橋によるものでエンタルピ ーはmpによってほとんど変ら ず約300 cal/g であった。これ らのピークは不融化反応により 減少し、ついには消失する。不



融化反応では必ずしも全部のビニル結合を反応させる必要はない。不融化繊維は熱的 に安定であり,窒素中では350℃でも安定にその形状を保持した。しかしながらさ らに昇温すると~430℃付近で急速に分解し液状になった。炭素繊維を製造するた めには不融化繊維をさらに脱水素芳香化していわゆる安定構造にする必要がある。

不融化繊維をさらに高温で酸化するか、イオウ又はクロルアニルで処理するとH₂O, H₂S, テトラクロルハイドロキノンなどが脱離して脱水素反応が進行する。脱水素化 されたいわゆる安定化繊維は黒色であり、マッチの炎に耐え、繊維形状を保つ。この 安定化繊維を窒素やアルゴンなど不活性気流中700℃以上で熱処理すると炭素繊維が得 られる。図4-2に脱水素化処理系をアルゴン中、熱処理したものの赤外スベクトル である。350℃~525℃の繊維は875,810,750 cm⁻¹に縮合芳香環の特性吸²⁵²



図 4-2 各処理段階における赤外吸収スペクトル

- 4-3-2 不融化反応
- (1) 酸 化

空気酸化は不融化と脱水素芳香化反応に用いることができる。酸化による不融化 は酸素含有ガス中温度100℃~160℃で行うことができる。 溶融紡糸の際に用い た安定剤を除去するために沸とりアセトンで抽出したものを,空気中150℃ で5~ 15時間加熱することにより不融化される。未抽出糸の場合,安定剤の種類と量に より異なるが3~20時間の誘導期がみられる。空気中160℃以上で酸化すると反応 が活潑となり繊維束に反応熱がたまり、内部温度が上り繊維が融着したり、ついに は発火することがある。120℃以下では酸化速度は遅いが、これは金属塩や過酸化 物,アゾイソプチロニトリルのようなラジカル開始剤を溶剤を用いて繊維に含浸さ せたり表面に付着させることにより加速させることができる。図4-3には酸化に よる重量増加と酸化温度および時間の関係を示した。重量が増大するにつれて、側 鎖2重結合は顕著に減少する。酸化反応促進効果の大きい金属塩は、Co(acac)2, Co(acac)₃, Mn(acac)₂, Mn(acac)₃, FeCl₃などである。Ni(acac)₂, Th (acac)₄, Zn(acac)₂, Ce(CH₃COO)₂; 遷移金属のEDTA 錯体には効果は認 められなかった。図4-3から明らかなようにCu(acac) によって酸化反応速度は 顕著に低下した。Cu(acac)aはcis-1,4-PBの酸化触媒と報告⁵³⁾されておりこの 結果は興味のある結果である。





Co····Co(acac)₃ 0.5 wt %Cu····Cu(acac)₃ 1.0 wt %

(2) 放射線

溶融紡糸の際に用いた安定剤を除去するために沸とうアセトンで抽出された s-PB 繊維は真空中又は窒素中5 Mrad以上照射することによって不融化される。放 射線による s-PB環化架橋反応は岡本,岩井らにより詳細に報告^{54,55)}されている。 彼らによると反応はラジカル機構で進み,線量率依存性はなく20℃真空中ではG (架橋)とG(2重結合の消失)はそれぞれ約14,120であり,ゲル分率は5.4 M rad以上で100%に達し,反応は空気又は安定剤(BHT)により遅れる。又空気 中の照射により酸化反応も進み,フィルムの重量は線量とともに増大する。s-PB 繊維の照射の結果の大部分は彼らの結果とよく合ったが,s-PB 繊維のr線照射 では線量率依存性が見られ,同じ線量でも線量率が小さい方が反応が進んだ(図4 -4)。



図 4-4 照射線量 - 炭化収率

沸とうアセトンで洗浄した s-PB 繊維を真空中r線照射した。これをクロルアニルのダウサームA溶液(7wt/vol%)中190℃,5時間処理し,沸とうペンゼンで3時間,沸とうエタノールで2時間抽出した後アルゴン気流下1,000℃まで熱処理した。

岡本らの結果は,無配向フィルムの結果であり高配向 s – P B 繊維で見られた線 量率依存性が,配向効果に起因するものかどうか興味があるが,詳細な検討は行な っていない。

不融化繊維にはかなりの2重結合が残っているが,次の脱水素工程で反応させる ことができる。

(3) プロトン酸処理

s-PB 繊維の不融化は硫酸,過塩素酸,ジクロル酢酸,トリクロル酢酸,クロ ル硫酸などのプロトン酸により容易に行われた。環化架橋速度は,カチオン試薬の 種類とその濃度,溶剤,処理温度に依存した。図4-5には硫酸による不融化の濃



-106-

度と溶剤の種類が、炭化収率に及ぼす影響を示した。脱水素のために空気中250℃、 4時間酸化し、これをAr中1,000℃まで熱処理した。硫酸処理繊維の重量は s-PB の2重結合に付加することによって s-PB繊維当り190%にまで増大した。

処理条件が厳しいと、 s-PB 繊維は崩壊し分解する。 s-PB 繊維を過塩素酸と クロルアニルの酢酸溶液中で処理すると過塩素酸が不融化するとともにクロルアニ ルによる脱水素反応速度を加速するので安定化繊維が一度に得られる。

(4) ルイス酸処理

s-PB 繊維をルイス酸溶液に浸漬すると不融化される。 用いうるルイス酸は AlBr₃, AlCl₃, BF₃, TiCl₄, FeCl₃, AlEt Cl₂などである。AlBr₃との反応に おける溶剤が反応速度に及ぼす効果は次の通りであった。

 $CH_2CI_2 \sim Benzene \sim CS_2 > CH_2CI CH_2CI > Toluene > nitrobenzene$

ルイス酸のペンゼン溶液の活性はおおよそ次の通りであった。

 $A | Br_3 > A | C|_3 > A | EtC|_2 \sim FeC|_3 > SbC|_5 > TiC|_4 > A| Et_{15}C|_{15} > ZnC|_4 > BF_3 - CH_3COOH > BF_3 \cdot OEt_2$

水, 酢酸, t-プチルクロリドなどの共触媒を極く少量加えると速度は加速された。芳香族溶剤を用いた場合s-PB繊維へのFriedel-Craft 付加反応が起こるので繊維重量は増大した。分子の切断も同時に起こるので2重結合がなくなって Friedel-Craft 反応が少なくなると繊維重量は再び減少する。強いルイス酸と比較的高温で処理すると分解が激しくついには繊維の形状もとどめなくなった。生成した不融化繊維の構造は複雑と考えられる。

Al Braのペンゼン溶液による不融化反応は第5章において詳細に検討した。 (5) 過酸化物との反応

過酸化物を含む s-PB 繊維は加熱により不融化される。表4-1は種々な過酸化物を用いた時の反応度を示す。 2,5 ジメチルー 2,5 -ジ(t-ブチルパーオキシ) ヘキシンー3(POHY)は、 側鎖2重結合の重合に非常に有効であったが、AIBN はほとんど効果がなかった。Mark が 1,2-PBからの炭素繊維 Pulton[®]の製法と して示した(第1章式(1-4)中で、環化反応にAIBNが用いられているが、この 製法が実用化できないものであることは明らかである。

表 4-2にはmp 190℃の s-PB 100 部当り 3,5-ジーt-プチル-4-ヒドロ キシベンジルアクリルアミノメチルエーテル(BZO-CH2NHCOCH=CH2) 1部とPOHYをクロロホルムを用いて配合し210℃で圧縮成形して得たシートに ついて構造変化を測定した結果を示す。

2 重結合消費反応と架橋反応がいづれも連鎖的に進行する。架橋反応も相当程度

	Rea	ction	Dana	Content
Peroxide	temp. (C)	duration (h)	D2910	of vinyl (%)
2,5-dimethyl-2,5- di (t-butylperoxy)hexyne-3	149	4	0.23	11.5
dicumylperoxide	135	4	0.64	24.0
2,5-dimethyl-2,5- di (t-butylperoxy)hexane	135	4	0.68	30.4
α , $\alpha' - bis(t - butylperoxy) - p - disopropylbenzene$	132	4	0.82	47.8
t-butylperoxybenzoate	129	4	1.10	-
cumenhydroperoxide	189	4	1.12	-
2,5—dimethylhexane—2,5— dihydroperoxide	186	4	1.24	_
lauroylperoxide	78	4	1.35	_
benzoylperoxide	92	4	1.42	
t - butylhydroperoxide	140	4	1.42	-
di - t - butylperoxide	186	4	1.48	-
azobisisobutyronitrile	81	.4	1.74	-

Table 4-1 Reaction of s- PB Fibers with Peroxides

The s-PB fiber with mp 190°C extracted with boiling acetone were immersed into acetone solutions of peroxides and were dried. The reactions were carried out in an atmosphere of nitrogen for 4 H at temperatures of half-life period of peroxides. The ratio of absorbance at 908 cm⁻¹ to that at 2,910 cm⁻¹, shows the extents of the reaction.

Amount	Specific	Content	crysta –			paramete between	r and molecu crosslinks	lar weig	ht
of peroxide	gravity	of vinyl	llinity	mp	Swel	ling	dynamic n	odulus	static modulus
(wt%)	(g/ml)	(%)	(%)	(°)	v _S	MC	E215	$M_{\rm C}^{\rm D}$	M _C ^S
0.1	0.923	_ `	85	187.0	0.12	11,900		_	-
0.2	-	-	-	-	0.228	3,750	3.25×10^{7}	3,450	3,010
0.3	0.922	85.3	76	167.5	0.278	2,890	_	-	-
0.4	-	_	-	-	0.464	810	1.17×10^{8}	961	750
0.5	0.922	73.3	66	-	0.391	1,350	-		_
0.6	-	_	-	-	0.598	375	2.62×10^{8}	433	540
0.7	0.925	64.6	28	129.0	0.527	572	_	-	
0.8	-	_	—		0.666	257	5.43×10 ⁸	209	240
1.0	0.942	48.0	5.2		0.632	319		-	-
1.5	0.955	47.1	0	-	0.739	180	_	—	
2.0	0.960	33.0	0	-	0.841	99	—		-

Table 4-2 Structural change of s-PB by radical polymerization with POHY

POHY = 2,5 - dimethyl - 2,5 - di (t - butyl peroxy) hexyne - 3

* POHY 当り活性ラジカルが2分子生成すると、ラジカル1分子当りの2 重結合消費量と架橋点量は POHY 0.7 phr の場合227 及び57と計算された。 進むので不融化物の構造は縮合シクロヘキサン環のラダー構造でなく, 短い縮合シ クロヘキサン環同士が高度に架橋した構造をしていると考えられる。

4-3-3 脱水素芳香化

化

(1) 酸

酸素含有ガスによる脱水素反応の温度は酸素含量に依存したが200-380℃であ る。得られた繊維は黒色の耐炎繊維でありマッチの火を近づけても形状を保持でき、 不活性ガス中700℃以上に加熱することにより炭素繊維が製造できた。酸化脱水 素化の際にCO, HCOOH, CH₃COOHなどが脱離することはガスクロマトグラフ ィにより確認した。低分子酸化物としてかなりの炭素が消失するために,1,000℃ 焼成炭素繊維の炭化収率はイオウ、クロルアニルに比べて低い。図4-5に示した ように不融化に硫酸を用いた時は酸化脱水素反応によっても高い炭化収率が得ら れた。

表4-3には酸化不融化繊維をさらに高温酸化脱水素した繊維の元素分析値とこの酸化繊維をアルゴンガス中1,000℃焼成した時の炭化収率である。H/Cが 0.7 程度まで酸化脱水素することにより比較的高い炭化収率が得られた。

				Dehy	drogenated f	ibers		
) ter (1	Dxidation np. C)	time (h)	Eler C (%)	nental anal; H (%)	ysis (0) (%)	н/с	No. of carbon atom remained	Carbon Yield (%)
(infus	iblized f	iber)	73.01	8.73	18.26	1.42	3.77	0
220	air	4 8 13 27 34	63.99 62.07 59.93 57.12 60.79	5.15 3.98 3.43 2.88 2.65	30.86 33.95 36.64 40.00 36.56	0.96 0.68 0.68 0.60 0.52	2.98 2.51 2.34 2.09 2.07	37.6 43.3 42.3 38.4 32.5
250	air	1 1.5 4 6	65.60 64.96 61.27 60.47	5.61 5.06 3.44 3.07	28.79 29.98 35.29 39.46	1.02 0.93 0.67 0.61	3.03 2.89 2.40 2.22	31.7 41.8 46.0 40.4
320	air	0.17 0.33 0.67	70.11 67.05 64.01	4.96 3.08 2.32	24.93 29.87 33.67	0.84 0.55 0.43	2.83 2.39 2.16	43.7 42.9 40.8
350	1 % O ₂ in N ₂	0.5 1.0 1.5	79.85 79.17 78.61	7.48 6.26 5.52	12.67 14.57 15.87	1.12 0.94 0.84	2.94 2.66 2.63	0 37.1 40.9
380	air	0.08 0.17 0.25	70.08 65.44 64.88	3.02 1.91 1.67	26.90 32.65 33.45	0.51 0.35 0.31	2.01 1.87 1.50	39.9 35.6 31.5

Table 4-3 Effect of the dehydrogenation on analysis and carbon yield

(2) クロルアニルによる脱水素化

キノン類は芳香化反応の温和な水素受容体として広く使用され^{56,57,58)} 環化 1,2 -ポリプタジェンやその他のポリマーの脱水素反応にも応用された²⁵⁾ クロルアニルは 特に強力な脱水素剤ではないが、安価で安定なため便利に使用される。脱水素反応 により生成したテトラクロルハイドロキノンはクロルアニルに戻し再使用できる。

表4-4は酸化不融化糸のクロルアニル処理をダウサームA中130℃および190 ℃で行い,1,000℃焼成した結果を示す。クロルアニル処理繊維の重量は,処理温 度を高くしたり処理時間を長くすることにより増大した。1,000℃における炭素収 率は116%に達した。これにはクロルアニルからの炭素が寄与していることが明ら かである。クロルアニル処理の際にも炭素化の際にも塩化水素ガスの発生が認めら れた。脱水素反応とともに式(4-4)に例示するようなディールスアルダー反応⁵⁹ と脱塩化水素反応が進行したと考えられる。クロルアニル処理糸の450℃までの加 熱で少量のテトラクロルハイドラキノンの脱離が認められたが,これは式(4-5) の置換反応生成物⁶⁰から脱離したものと考えられる。



Table $4-4$	DemAntoRemarton of Oxinized lineis	
;	with chloranil	

•							
No.	Treatment		Weight Elemental Analysis				- Carbon
	with chl	oranil	of the	С	H	Cl	yield
	Temp.	(h)	fibers	(%)	(%)	(%)	(%)
1	_	-	100	68.4	8.8	0	0
2	130	5	123	66.4	7.2	8.6	32
3		16	132	64.2	6.7	11.1	49
4		45	157	58.8	5.3	15.5	81
5		96	183	57.4	4.1	17.7	89
6	190	16	214	55.2	2.4	20.9	99
7		27	224	_			104
8		69	255		—	-	113
9		87	266	52.8	2.3	23.7	116

The fibers oxidized in air at 150 C for 11 h were dehydrogenized by immersion into the dowtherm A solution of chloranil($5g/50m\ell$) and carbonized up to 1,000 C.

(3) イオウによる脱水素反応

イオウは、脱水素剤として炭素工業や芳香族ポリマーの合成に広く用いられ^{61,62,63} 炭化水素とイオウの反応の詳細をレビューがある⁶²⁾不融化繊維のイオウ処理は溶剤 中又は溶剤をして、150℃-300℃で行なった。溶剤としてはダウサームA(ビ フェニルとジフェニルエーテルの重量比1:3混合物)又は。-ジクロペンゼンを 用いた。図4-6は酸化不融化糸をダウサームA中230℃でイオウ処理した結果を 示す。イオウ処理糸の重量は反応時間とともに増大した。又、酸化が進むにつれイ



 s-PB 繊維
 空気酸化
 イオウ処理
 炭素化

 150 C
 S/ダウサームA
 Ar 中

 (10 wt/vol%)
 1,000 C

 230 C

-111-

オウ処理系の重量と炭化収率 は減少した。反応速度は300 ℃近くの高温では激しく, 160℃以下では非常に遅い。 アニリンやトリフェニルホス フィンのようなドナー性化合 物を添加すると脱水素反応速 度を増大させることができる。 硫化水素はイオウ処理とこれ に続く炭素化工程で発生した。 図4-7は炭化の際に発生し たH2S, CS2の量を示す。イ オウ処理が過剰になると熱処 理時にCS2の副生量が増大し 炭素の損失を招いた。



図4-7 イオウ処理糸の熱分解

イオウ処理 230 ℃, 15時間 処理糸のH/C=0.76 元素分析値 $\begin{cases} C 59.73 \% \\ H 3.79 \% \\ S 36.23 \% \end{cases}$

4-3-4 炭素繊維製造法の比較

環化架橋反応と脱水素反応の組合せにより得られた安定化繊維をアルゴン気流中 1,000℃まで熱処理することによって得られた炭素繊維製造例と各製法によりバッチ 法で試作した炭素繊維の炭化収率と機械的性質の範囲を表4-5に示す。環化架橋に ラジカル反応を利用する方法(酸化,放射線,過酸化物)は,繊維から安定剤を除去 する工程をつける必要がある。酸化脱水素は,収率も低く弾性率も低い。クロルアニ ルによる脱水素法は高収率で炭素繊維を与えるがクロルアニルのロスがかなりある。 ルイス酸で環化架橋-イオウ処理する方法(LS法)が収率も高く,機械的性質もす ぐれている。

	1000	C焼成炭	素繊維	製 造 例			
製造法	炭化 収率	強度 (1/am ²)	弹性率 (t/cm ²)	安定化法	炭化 収率 (15)	強度 (t/cm ²)	弹性率 (t/cm ²)
00	35 - 50	5- 7.6	300- 490	22 (元 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	47	7.1	460
но	35- 60 (50~100)	5-9.4	300- 500	73 wt∮H₂SO4水落液, 120℃, 4h ————————————————————————————————————	58	82	450
LO	35- 63	6 - ` 9.5	350- 610	2g Al Br 3/100m Benzene Soluに浸漬25℃,70min 	60	9. 2	580
oc	60-105	7 - 1 0. 5	400- 670	空気酸化 150℃,7h 	70	10.0	630
70	60-105	8-10.5	400- 740	電子線, vac中 25μA, 22.5 Mrad ―――― 10%CA in ダウサームA浸漬 190℃, 5h	90	7.0	470
нс	60-115	7-9.5	400- 620	10wt 第 H2SO4/CH3COOH 120℃, 1.5 h 	78	8.5	580
(нс)	60- 90	7-9.5	400- 600	HCIO4, 10%, CA5% in CH3COOH Solu 浸資 沸点 40 h	57	8.7	550
ГС	60-105	6-8.4	400- 600	2gAlBr3/100mL Benzene Solu 25℃, 80min 	85	8.3	530
PC	60-105	6 - 1 1. 3	400- 620	POXYのアセトン溶液浸漬 150℃,4h ——190℃,15min ————————————————————————————————————	93	11.3	750
os	60-100	7 - 1 1.5	400- 750	空気酸化 150℃, 7 h 	75	11.5	730
78	60-100	7-11	400- 730	電子線(vac, 25μA, 37.5Mrad) 10多S in ダウサームA 230℃, 3 h	77	7.2	490
LS	60-110	8-14	450- 900	2gAlBrg/100me Benzene Solu浸渍 	95	125	800
PS	60-105	7-12.3	450- 850	POXYのアセトン溶液浸漬 150℃, 4h ——190℃, 30min ————————————————————————————————————	85	10.4	700
нѕ	60~105	7-12	400- 700	10wt 秀, HaSO√CHaCOOH 120℃, 1.5 h 15 秀 SダウサームA 浸漬 230℃, 4 h	78	7.8	560

表4-5 s-PB 原料炭素繊維製造法の比較

P — peroxide,

CA - chloranil

略号 : O - oxidation, H- protonic acid, L-Lewis acid, 7- irradiation,

S - sulfur,

〔HC〕 一段法安定化

第5章 高融点シンジオタクチック1,2-ポリブタジェンを原料とする AlBr₃-イオウ法炭素繊維の製造

§5-1 緒 言

前章において s-PBを原料とする各種の炭素繊維製造法の中で A1Br3 処理による不 融化とイオウ処理によって脱水素安定化する方法(LS法)が最も機械的性質の優れた 炭素繊維を高収率で与え,最適であることを示した。本章では,A1Br3 処理条件,イオ ウ処理条件,炭素化条件を詳細に検討し最適処理条件を決定した。得られた炭素繊維を さらに 3,000℃付近で延伸しながら熱処理し黒鉛化繊維を作製した。

§5-2 実験の部

AlBr3処理-イオウ処理-熱処理の各工程は一部の実験を除き,全て連続フロセスで行なった。

5-2-1 Al Br₃ 処理装置

図 5-1 に AlBr₃ 処理の連続装置概略図と設定温度 42℃(恒温水槽温度)のときの AlBr₃ のペンゼン溶液の温度を示す。



図 5-1 AlBr₃ 処理装置概略図と槽内温度

主に実線の経路の,1と12の速度差で収縮率を設定する方法を用いたが点線のネ ルソンローラーを経由する方法も使用した。

Al Br₃ 標準処理条件は次の通り:処理温度 42℃,処理時間 約80分,

糸送り速度 3.93 cm/min, 引き取り速度

引き取り速度 3.04 cm/min, 収縮率 23%

AlBra 処理に伴う複屈折の変化の測定は次のようにして行なった。 反応液中の繊 維を素速く巻き取りポビン(ガラス製)に巻き取り, HC1/MeOH, MeOH で洗浄後 空気中で乾燥し、複屈折を測定した。各点の処理時間は、反応液中の糸速変化を無視 して次式により求めた。

$$t = \frac{x}{V} (min)$$

$$t = \frac{x}{V} (min)$$

$$V = \frac{送 b 糸 速 + 巻き 取 b 糸 速}{2} (cm/min)$$

収縮挙動の測定にはパッチ法(図5-2)を用いた。 延伸糸の一端をガラス棒に固定し、他端を木綿糸に結 び, ローラーを経て荷重をかけた。荷重の上下動によ り繊維長変化を測定した。所定時間処理後 HCI/MeOH, Me OHで洗浄し、空気中で乾燥した。

5-2-2 イオウ処理装置

図5-3に連続イオウ処理装置を示す。

イオウ処理槽から出てくる繊維には、かなりのイオウ が付着しているので脱硫部上部から加熱窒素を送りイ オウを飛散させた。脱硫部から出てきた繊維束は、開 繊性に優れ、つややかな黒色の耐炎繊維であった。



図5-2 バッチ法 AlBr₃ 処理

(黒鉛製)



図 5-3 イオウ処理装置

-115-

5-2-3 熱処理装置

図 5-4に1,000 ℃焼成の連続焼成装置概略図および温度分布を示す。1,000 ℃以上 1,600 ℃までの熱処理は、図 5-5 に示すようにシリコニット炉を使用した。 この場合、温度コントロールは、Pt-Pt/Rh熱電対あるいは光温度計によって中央 部の温度を測定しながら行なった。

主に,実線の経路の1と9の速度差により延伸率を設定したが,点線のテンション ローラーを用い,定荷重下で処理する方法も使用した。

糸の送り速度は,普通3 cm/min である。昇温速度の計算には図 5-4 の温度勾配の 最も急な領域(400~900℃)について糸速の通過速度より算出した。

3 cm/min の送り速度では,昇温速度は210℃/min となり, 1,000℃での滞留時間 は約5分である。







図 5-5 シリコニット炉焼成装置概略図

図 5-6は 3,000 ℃までの高温熱処理に使用した連続装置の略図である。 実線の経路は,定伸張率法と呼んでいる方法で,伸張率は図 5-6の段付ボビンを用いて連続的 にかえた。点線の経路は荷重Wをかえて,熱処理時の伸張率をかえる場合に用いた。



図 5-6 連続 高温 熱処理装置略図

5-2-4 機械的性質の測定

炭素繊維の単糸の強度,弾性率や束強度の測定は s-PB 繊維と同様に紙わくにアラ ルダイトで固定して行なった。測定結果は通常 20本の測定値の平均で表わした。断 面積は繊維径を1,000倍の光学顕微鏡により測定し真円として計算した。 束強度の 場合は単糸の平均径から算出した。

§5-3 結果とその考察

5-3-1 Al Br₃ 処理による不融化

AIBr₃ 溶液は溶剤の種類によっては黒色のスラッジを生じ,活性の長期安定性がな いがベンゼンは比較的安定な溶剤である 64 図 5-7 にはAIBr₃ 処理に伴う 2 重結合の 減少と複屈折の変化を示した。s-PB 繊維束を 42 ℃の 2 wt/voℓ% AIBr₃ のベンゼン 溶液に浸漬すると20~30 分で2 重結合は消失し,複屈折は-10~-16×10⁻³ か ら+10~18×10³ に変化した。環化架橋反応が起こり,生成した縮合シクロヘキサ ンが繊維軸方向に配向しているためと考えられる。高い弾性率の炭素繊維を得るため には原料繊維の高配向度を保ったまま処理することが重要である。AlBr3 処理繊維の X ー線スペクトルによると赤道線方向の 2 $\theta = ~16^{\circ}$ に非晶性ハローを示し原料 繊維の高配向をかなり残している。トランスーアンチートランス構造の縮合シクロへ キサンのラダーが繊維方向に配向した時の複屈折の計算例を表5-1に示す。 還化構 造は正の値を示すことがわかる。AlBr3 処理の際は繊維が収縮する。還化反応に伴っ て収縮すると考えられる。



図 5-7 s-PB 繊維の AlBr₃ 処理に伴う 2 重結合と 復屈折の 変化 AlBr₃ 2 g/100m ℓ Benzene

表 5-2 に示すように A1 Bra 処理時に繊維に張力をかけ収縮を制限すると複屈折の 値は増大した。収縮を許すことにより縮合シクロへキサン環の配向が乱れ 複屈折の値 は減少した。

立体規則性 1.2 - ボリブタジェンの 側鎖 2 重結合が結晶のコンフォメーションを保 ったままでトランス開鎖して重合すれば図 5-8 に示すように s-PB からは不安定な トランス-アンチートランス(TAT)構造が, i-PB からは安定なトランス-シン-トランス構造が生成すると予想される。縮合シクロヘキサン環の安定性はパーハイド ロアントラセンの安定性の順序^{66,67)} TST>CAC>TAT>CSC から容易に類推できる。 結晶では隣接ブタジェン単位の C'₃-C₄原子間距離は平面ジグザグ構造である s-PB³¹⁾ では約 3.5 Å, 3 回ラセン構造の i-PB では約 5 Å であり,⁶⁸⁾ この点からは s-PBの方 が環化に優利であるが、環化構造の安定性の点からは i-PBの方が ずっと優利と考え られる。Gaylordらはs-PBからはスパイラルラダーが,i-PBからは直鎖状ラダーの縮合シクロヘキサン環構造になると考えたが詳細は明らかにしていない $_{\circ}^{(9)}$

Table 5-1 Calculated birefringence for fused cyclohexane rings

n		densi ty	r	efractive inde	x	birefringence
		g/ml	n 1	n ₂	n 3	$\Delta n \times 10^3$
1	cyclohexane	0.7794	1.4350	1.4350	1.3729	31.1
1	cyclohexane	0.8062	1.4280	1.5030	1.3567	- 1. 9
2	¢is-decalin	0.898	1.4789	1.4789	1.4561	11.4
2	trans-decalin	0.872	1.4919	1.4718	1.4022	54.9
3	trans-syn-trans	0.90	1.5131	1.4826	1.4106	66.5
4	trans-syn-trans	0.90	1.5121	1.4765	1.4052	71.2
5	trans-syn-trans	0.90	1.5114	1.4726	1.4017	74.2
10	trans-syn-trans	0.90	1.5101	1.4643	1.3943	80.8
20	trans-syn-trans	0.90	1.5093	1.4593	1.3904	84.4
50	trans-syn-trans	0.90	1.5089	1.4570	1.3879	86.4
100	trans-syn-trans	0.90	1.5047	1.4524	1.3841	86.5
100	trans-syn-trans	0.95	1.5383	1.4818	1.4083	98.3

The calculation was carried by using the bond polarizabilities given by Le Fevre⁶⁵⁾





Table 5-2 Effect of length on the birefringence of AIBr₃-treated fibers

Shri	nkage %	birefringence
set	after dryness	\triangle n × 10 ³
0	1 3.3	1 3. 9
5	1 7. 7	1 2. 3
10	22.4	1 2. 2
20	31	9. 4

The s-PB fibers fixed at preset length with birefringence of -13.2×10^3 were treated with benzene solution of AlBr₃ (2g/100m ℓ) at 23°C for 6H and dried tension-free in vacuo after washing with methanol.





図 5-8 立体規則性 1,2-PBから2 重結合のトラ ンス開鎖による生成する縮合シクロヘキ サン環の構造 AlBr₃処理の際には,上記のような環化反応のみが起こるのではなく,非常に複雑な反応が起こる。

不安定構造のパーハイドロアントラセンはA1Br3のベンゼン溶液中ゆっくりと異性 化して安定化構造に変わることが知られている。⁷⁰⁾ s-PBのA1Br3処理で生じたTAT 構造の一部はゆっくりと異性化して安定なCACまたはTST構造に変わるであろう。 s-PB繊維は数分のA1Br3処理で沸とうキシレンやテトラリンに全く溶けなくなる。 これは架橋もかなり起こることを示している。処理系の重量が5~20%増加し赤外 スペクトルにフェニル基の吸収が見られるがベンゼンのフリーデルクラフト付加反応 が起こったことを示す。10%の重量増でプタジェン14.4分子当り1分子のベンゼ ンが付加したことに対応する。

A1Br₃による不融化速度は、原料繊維の結晶構造にも依存する。図 5-9 は s-PB 繊維の結晶の無秩序度を示す I_B/I_A (第3章)と 42°30 分 A1Br₃処理繊維の複屈折 の関係を示す。延伸温度が低いか、延伸倍率を大きくとると I_B/I_A は大きくなる。 即ち、結晶化度は小さく、結晶粒子の大きさは小さく結晶のひずみが大きくなるの で、A1Br₃の繊維内への浸透速度が大きくなるため環化架橋反応速度は大きく なり、A1Br₃処理糸の合n は平衡値に速く近づく。 s-PB原料繊維の配向度は

延伸温度の高い程高くなるが,延 伸温度が高いと繊維の内部組織が 緻密となりAlBr3処理による不融 化速度が低下し反応が不均一とな りやすい。延伸または熱処理温度 は約60℃が好ましく100℃以 上にならないようにする必要があ る。延伸温度と延伸度はAlBr3処 理時の収縮挙動にも影響する。図 5-10に示すように延伸温度が高 い程収縮率は小さい。延伸温度が 低いと環化反応速度が大きくなる ので早く一定値になりやすい。



図 5-9 s-PB 繊維の結晶の乱れ度と AlBr₃ 処理糸の複屈折(2g AlBr₃ / 100mℓ Benzene反応 温度 23℃,反応時間 30分)



図 5-10 AlBr₃ 処理時の収縮挙動に及ぼす延伸条件の影響

表5-3にはA1Bra処理系のIRスペクトルの測定結果を示す。メチル基の生成は、 環化の初期プロセスによるものと、フリーデクラフト型ベンゼン付加反応によるもの が考えられる。上記に示した如くA1Bra処理系のミクロ構造は単純な縮合シクロヘキ サン構造ではなく、架橋結合やベンゼン付加によるイソプロビルベンゼン型構造が介 在したステップラダー型の構造と考えられる。縮合シクロヘキサン環の生成に伴う大 きな負のエントロビーと s-PBの場合に予想される不安定な環化構造生成というエン タルビーの見地からも、その他の反応プロセスー例えば上記の架橋やベンゼン 付加反応や水素異動による停止などーを許すことになり、ステップラダー構造が生成 すると考えられる。

Conc. of AlBr ₃	time	Absorbanc	e per unit we	ight, (D/w)	$/mg^{-1}$
W17 VOL%	min	908 cm ⁻	1,350 cm -	_759 cm	697 cm-
_		2.18			_
0.5	30	0.51	0.008	0.020	0.041
1	30	0.24	0.010	0.026	0.049
2	30	0.22	0.024	0.050	0.074
10	30	0.04	0.046	0.071	0.052
2	1	1. 63	· _	_	-
2	5	1. 23	_		—
2	30	0. 31	0.006	0.011	0.032
2	120	0.065	0.026	0.026	0.044
2	900	-	0.052	0.051	0.073

Table 5-3 Change in absorbance per unit weight, (D/w), during $AlBr_3$ - treatment

The s-PB fibers were allowed to react by immersing into benzene solution of $AlBr_3$, at 23 °C.

The infrared spectra were measured by the KBr-disk methods by using sample weight (w) in a 200 mg KBr-disk.

AlBr₃処理温度を60℃以上にすると 繊維のいたみが激しくなり処理糸の重量 も減少した。主鎖の開裂反応が活発に起 こったことを示す。



42℃の処理でも長時間になると繊維 重量の減少が認められた。

環化架橋構造モデル

5-3-2 イオウ処理脱水素化

A1Br3 処理系を溶融イオウで処理して脱水素した。表5-4 には230℃で脱水素した結果を示す。230℃で3時間以上処理するとH2S が発生し、元素分析値から計算される水素と炭素の原子数比が1以下まで脱水素されて安定化され耐炎繊維となる。炭化収率はH/C が小さくなるほど増加している。それと共に炭化物中のイオウ含有量も増加する。1,000℃熱処理でまだ安定な縮合芳香環に組込まれたイオウの量が増加するためと考えられる。

イオウ処理時間	元:	素分析值	%	ч/с њ	炭 化 物 ²⁾		
(H)	С	Н	S	п/Сш	炭化収率%	S含有量%	
0. 5	72.64	7.96	21.51	1.31	1 3. 7	_	
0.5	68.48	7.15	2 2.71	1.25	1 0. 3	—	
3	65.41	5.37	30.92	0.99	77.0	5.61	
5	63.48	4.93	29.31	0.93	9 0. 9	5.94	
7	62.69	4.78	31.01	0.91	9 2. 8	6.74	
15	59.73	3.79	3 6. 2 3	0.76	100.4	6.72	
15	5 5. 3 2	3.11	3 8. 3 3	0.67	119.0	8.91	

表 5-4 イオウ処理に伴う組成変化および収率¹⁾

- 1) 原料繊維: 宇部日東紡糸 2.8 倍延伸糸
 - Al Br₃ 処理:室温 6 時間
 - イオウ処理:230℃
 - イオウ処理繊維を熱キシレンで6回洗浄
- 2) 1,000℃熱処理

図 5-11 に連続イオウ処理中の組成変化を示す。イオウ処理により 30~40% の イオウが化学的に結合している。イオウとオレフィンの反応例を示す。⁶²





イオウ処理中では, イオウ架橋を含んだ複 雑な形と考えられる。 イオウ処理系の IRス ベクトルでは芳香環の 吸収は目立たない。 ~400℃の熱処理によ り縮合芳香環のピーク が明確となる(図4-2 参照)。

AIBr₃処理により生 成したステップラダー 型縮合シクロヘキサン 環はイオウ処理と400 ℃の熱処理により縮合 芳香環が形成されるも のと考えられる。63)

II S



-123-

5-3-3 炭素化

図5-12には、糸速を変化させ、1,000℃焼成して得られた炭素繊維の強度および イオウ含量を400~900℃の最大加熱速度(図5-4参照)に対して プロットした。 ゆっくりと昇温するよりも210℃/min以上の速度で昇温した方が 強度は増大した。 210℃/min で製造した炭素繊維をさらに1,000℃で30分熱処理すると炭素繊維の イオウ含有量は低下したが強度は低下しなった。400~900℃の加熱速度が重要で ある。

熱処理の際に糸束に緊張をかけると強度弾性率は増大した。強度は延伸領域以上では緊張をかけてもほとんど変わらなかった(図5-13)。



図 5-13 炭素繊維の機械的性質に及ぼす 炭素化時の長さ変化の影響

22.71)

図 5-14 には焼成温度と炭素繊維の強度,弾性率,伸びの関係を示す。強度は約 1,400℃で最大値を示し,それ以上では却って低下したが,弾性率は高温程高くなった。

強度が1,000~1,200℃以上で低下する現象はPAN系炭素繊維にも知られている。

Cooper と Mayer⁷²⁾の破壊機構によると 1,000 ℃以上の強度が減少するのは, この 温度領域でガラス状炭素の動きが活発であり結晶子の内部にせん断歪が増大し, 応力 の集中が起こりクラックが増大するためである。一方, Moreton とWatt⁷³⁾は, クリー ンルーム内で紡糸しゴミや不純物を除去しさらに混入を防止しながら製造されたPAN

-124-

繊維を原料繊維とする炭 素繊維の強度は倍増し, しかも1.000℃以上に加 熱しても増え続けること を見い出した。強度低下 は原料繊維に内在した欠 陥が炭素構造の発達に伴 って,より大きくなった ためと解釈される。図5 -14の強度低下も同様に 考えられるので s-PB 原料繊維の欠陥を除去で きれば,炭素繊維の強度 が倍増することも期待で きる。



5-3-4 黒 鉛 化

1,000~1,500℃まで 熱処理して得られた炭素

繊維をさらに炭素の可塑

図 5-14 炭素繊維の機械的性質に及ぼす 熱処理温度の影響

化温度である 3,000 C付近で延伸することによって高弾性炭素繊維が得られることはよく知られている?^{74,75)}

前節の s-PBから得られた 1,400℃焼成炭素繊維をさらにタンマン炉を用いてアル コン気流中延伸しながら 3,000℃まで熱処理することにより 高弾性炭素繊維を得た。 結果を表 5-5 に示す。

20%延伸することにより,強度20t/cm²,弾性率4,010t/cm²の高性能炭素繊維が得られた。図5-15には強度,弾性率のバラッキの例を示す。

表 5−5 1,400℃焼成糸の3,000℃に	おける伸張法連続熱処理結果
-------------------------	---------------

	熱処理条件		熱処理糸の機械的性質				
1,400℃焼成糸の製造条件		伸張率 %	測 定 本 数	直 径 <i>μ</i>	伸 び <i>%</i>	強度 t/cm ²	弹性率 t/cm ²
表 3-2のNo.4の未延伸糸を60 Cで1.8倍延伸。 Al Br ₃ 処理: 収縮率 23 %, 42 ℃, 80分 S 処理: 収縮率 0%, 275℃13分 焼成:伸張率 10%, 1,400℃。	(熱処理なし)		15	11.4	1.40	16.6	1,200
	熱処理温度 3,000 ℃ 滞留時間 40 秒	10	18	8.9	0.65	16.2	2,560
		15	7	8.8	0.64	17.4	3,480
210 °C/min		20	14	8.7	0.56	20.0	4,010

図 5-16には黒鉛化時の 延伸率と弾性率の関係をs -PBとPAN, ピッチおよ びレーヨンからの炭素繊維 と比較して示した。ピッチ 原料炭素繊維はガラス状の 低弾性炭素繊維であり、液 晶ピッチを用いた高配向タ イブのものではない。ピッ $f^{75}, \nu - = \nu^{5}$ などでは, 100~200%延伸しない と弾性率が4,000 t/cm²に 達しないが、s-PB では ~20%延伸によりこれと 同等品が得られた。比較的 小幅の延伸により弾性率が 著しく増大する現象は PAN 系炭素繊維⁷⁴⁾に似ているが 弾性率の絶対値はPAN系に は及ばない。 PAN系では延 伸しなくとも収縮しない程 度の緊張下に~3,000℃で 熱処理するだけで4,000t /cm² の 弾 性率の 炭素繊維 が比較的容易に得られるの に対し、 s-PB では 20% の延伸が必要である。 s-PB にとってこの差は工業 的に大きな欠点になると考 えられる。炭化収率は70 8あり, PAN系が35% 程度であるのと比べs-PB の利点である。





第6章 総括討論

本編の目的は高融点 s-PBの溶融紡糸性と側鎖ビニル結合の高反応性と高い炭素含有量に 着目し、 s-PBの炭素繊維製造原料への用途を拓くことである。本章では、高融点 s-PB の用途をまとめ、炭素繊維原料としての s-PBの可能性を考察した。

§6-1 高融点 s-PBの用途

第一編で示したように Co-CS₂ 系触媒によるブタジェンのシンジオ 重合によって m.p. 80~216 Co s-PB が高活性で得られる。 m.p. 80~130 C の ボリマーは,日本合成 ゴム ㈱で開発された CoBr₂ [PPh₃]₂ -A1(i-Bu)₃ -H₂O 触媒による低融点 s-PB⁷⁶⁾と ほぼ同等である。 CoBr₂ [PPh₃]₂ -A1(i-Bu)₃ -H₂O 触媒は低融点 s-PB しか与えな いが, Co-CS₂ 系触媒は これまでにない高い融点の s-PBを与える点に特徴がある。 高融点 s-PBの機械的性質³³⁾を表 6-1 に示す。 206 Cの高融点 s-PBでさえも i-PP に比べて軟かく, s-PBをブラスチックスとして単独で使える程の特長がない。 側鎖 ビニルの反応性を利用した用途に着目する必要がある。

Property	Method	Unit	s - PB m.p. = 200 °C (η) = 0.92	s - PB m.p. = 206 °C (η) = 1.86	ital — polypropylene UBE PP E101 D
Tensile strength		kg/cm ²	275		313.5
Tensile elongation at vield point		%	3 6.5	• •••	1 3. 7
Tensile strength at breaking point	ASTM-D412	kg/cm ²	310	365	≥290
Tensile elongation at breaking point	ASTM-638	%	185	4 5. 0	\geq 600
Initial modulus		kg/cm ²	5,100	5,700	9,400
Compression modulus of elasticity	Iso rating 747		3, 200	4, 200	7,000
Flexural Strength	ASTM-D747	kg/cm ²	245	310	477
Flexural Modulus	ASTM-D747	-	5,100	7,800	16,600
Impact strength (Izod impact test of not- ched piece)	ASTM- D 256-56	kg cm/cm ²	6. 02	20.0	5.04
Rockwell hardness	ASTM-D785 R60	kg in.	92.4	95,6	113.4
Thermal distortion temperature (fever stress)	18.5 kg	C	52.5	5 6. 5	68.8

Table 6-1 Mechanical Properties of Syndiotactic 1,2-Polybutadiene³³⁾

現在のところ, 高融点 s-PBの唯一の用途はゴムの分野であり, 宇部興産㈱で開発されたUBEPOL-VCRである。³³⁾これはシス-1,4 -ポリプタジェンのマトリックスの中にm.p.200~205℃の s-PBが繊維形状に分散した新しいゴムである。 繊維状の s-

PBはマトリックスゴムの特長を損うことなく補強できるが特に加硫時にマトリックス ゴムと共加硫できるためゴム-繊維間のハク離が起こらない。このため表 6-2 に示すよ うに耐屈曲亀裂成長性など耐疲労特性が優れている。ダイスエルが小さく加工性も優れ ておりラジアルタイヤ用高弾性ゴムの分野に伸びつつある。

· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			UBEPOL-VCR 309	UBEPOL-VCR 412	UBEPOL-BR 150 (high-cis BR)
	Microstructure cis-1,4	%	89	86	98
	trans-1,4	%	2	2	1
	1,2 -	%	9	12	1
	Content of s-PB	%	8	11	0
	Melting temperature	τ	$204 \sim 205$	$204 \sim 205$	
Mooney viscosity, (ML)	(100 C)		39	45	43
Die swell		%	110	108	209
Hardness (JISA)			68	71	59
	at 100%		42	46	19
Tensile strength	at 200%	kg/cm ²	90	96	40
	at 300%		137	146	81
Tensile strength		kg/cm ²	183	184	194
Elongation		%	420	410	550
Tear strength (JISB)		kg/cm	57	58	48
Rebound test		%	55	50	64
Heat built up		C	22	23	19
Crack growth from 2 to	15 mm	cycle	58,000	65,000	3,000
PICO abrasion index			259	273	230
Recipe Polymer	100 Accelerator CZ	1 HAF	'carbon black	50 Sulfur	1.5
Process oil	10 Stearic acid	2 ZnC)	5 Antioxi	dant 1

Table 6-2 Mechanical Properties of VCR Vulcanizate³³⁾

§6-2 s-PBを原料とする炭素繊維の製造

炭素含有量の高いブタジェンから炭素繊維を製造する経路は図 6-1 に示される。 炭 素繊維の製造において繊維化段階が最も重要である。環化 PB の場合湿式または乾式紡 糸法を採用する必要がある。 s-PB を用いれば溶融紡糸性と安定化の際に側鎖ビニル結 合の高反応性が期待でき最も実用性の高い方法になると考えられる。



図 6-1 ブタジエンから炭素繊維の製造経路

-128-

炭素繊維原料として s-PBの溶融紡糸性を活かすためには熱安定剤の探索が不可欠 である。安定剤の探索法をいくつか検討したが、そのうち簡易紡糸機として使えるメル トインデクサー内で溶融粘度の上昇を防止する安定剤を探す方法が最も実用に近く簡便 であった。

s-PBの熱架橋防止にはボリオレフィンやボリジェン用に普通使用されているフェノール系安定剤やアミン系安定剤にはほとんど効果がなく、3,5-ジーt-プチル-4-ヒドロキシベンジルオキシ基をもつ化合物(BZO-X)が特異的にs-PBの熱架橋防止効果をもっていることを第2章において明らかにした。



BZO-Hは Ionox 100[®]の商品名で市販されている。BZO-Hの耐酸化安定剤とし ての効果は小さいのでBHT や Irganox 1010などの耐酸化安定剤を併用するのが好まし い。s-PB 100重量部に1部のBZO-H, 1部のBHT を配合することにより、メルト インデクサー内で205℃, 2時間保時した後の溶融粘度は熱処理前の1.1倍以下に押え ることができた。また、30 mmダの溶融紡糸機を用いて205℃で48時間連続紡糸した が熱架橋に基づくトラブルは起こらなかった。しかしながら紡糸温度を230℃にすると 熱架橋に起因する糸切れが起こり、"雨ふり"現象がしばしば起こった。紡糸温度は 210℃以下にするのが好ましい。この紡糸温度の制限からs-PBの融点は 195℃以 下のものである必要がある。

炭素繊維用原料繊維としては、1) 繊維内および繊維間で均一であり、2) 高配向の、 3) 直径 12 μ 程度の細繊維である必要があり、その要求性能は衣料用繊維と比較にな らない程高い。特にボイドや不純物のないことが要求される。ボイドや不純物が得られ た炭素繊維の強度を著しく下げるためである。

S-PB繊維にはふくれができやすい。これは第3章において示したようにポリマーメルトの不均一さに起因するもので、紡糸温度を上げることができれば減少し、消失する性質のものである。S-PBでは溶融紡糸温度に制限があるため紡糸機の混練り性能を上げる工夫が必要である。S-PBメルトの温度が210℃以上に上がらず、均一に混合攪拌できるように工学的な工夫をすると、"ふくれ"をなくすことができると考えられる。

s-PB繊維は未延伸糸でもかなり配向しているので延伸率を大きくとれない。 2~3 dの細繊維を紡糸してこれを 2~3 倍に延伸することにより 1 dのs-PB 繊 維が得ら れた。延伸および熱処理によって高配向繊維が得られる。s-PB繊維は延伸熱処理し た高配向繊維でも軟かく強度も低い。 PAN 系繊維と比較するとこれは顕著である。 170 C以下の融点のものは弾性率が特に低く取り扱いに注意を要する。繊維の取り扱い易さ

-129-

からはなるべく高融点のものが好ましい。溶融紡糸温度の制限を考慮するとm.p.185±5℃の s-PBが好ましい。

s-PB原料繊維の強度や配向度の改善策として急冷紡糸してできるだけ配向度の小さい未延伸糸を高延伸する方法が考えられる。70µの太い繊維では急冷紡糸によって無配向繊維ができ、これから5 t/cm² 程度の比較的高強度の高配向の延伸糸が得られたが、2~3dの細繊維では紡糸ドラフトを大きくとる必要があり液体窒素中に紡出してもかなり配向した繊維しか得られなかった。表 6-3 に示すように炭素繊維製造用原料 s -PBと s-PB繊維の製造例を示す。

s-PB 繊維 s-PB の重合 s - PBs-PBの紡糸 s-PB 100部, BZO-H 1部, _____BHT 1.5部 FB= Bd の 20 wt % CL-Bz 溶液 mp = 187 C繊度=1d $-CS_2 70 m \ell/\ell FB$ 紡糸温度 205℃ $[\eta] = 0.62$ 強度=2.3 t/cm² 巻取速度 600 m/min Co-Bd 0.3mmol/L FB 弹性率= 17 t/cm^2 (滴下) 2d の未延伸糸 のび=30% 常圧, 42℃, 90分重合 60℃,2倍延伸 $\triangle n = -12 \times 10^{-3}$ スラリー濃度=10 wt % 1dのs-PB延伸糸

表 6-3 炭素 繊維製造 用原料 s-PBと s-PB 繊維の製造例

S-PB 繊維を安定化処理後、不活性気流中700℃以上に熱処理すると炭素繊維が製造できた。安定化は高温加熱に対し繊維形状を保ち、分子切断を防ぎ縮合高分子量化により炭素構造が形成されやすいようにする工程である。第4章で示したように S-PB では側鎖ビニル結合の反応性を利用した環化架橋とこれに続く脱水素芳香化工程がこれに対応する。

8-PB 繊維を環化架橋する方法としてルイス酸やブロトン酸などのカチオン試剤を 反応させたり、酸化、過酸物の反応、放射線照射などラジカル的に反応させる方法が ある。いづれも一長一短があるが、A1Br3のベンゼン溶液で処理する環化架橋方法が原 料繊維の配向度を比較的良く残している。脱水素法として酸化またはクロルアニルやイ オウと反応させる方法がある。酸化脱水素では分子切断反応が激しく、炭化収率や配 向度が低下する。クロルアニルによる脱水素反応には長時間の処理が必要である。処理 時間を短縮しようとすると高温にする必要があるが、その場合ディールスアルダー付加 反応が起こり、比較的高価なクロルアニルの損失を招き実用的な方法ではない。安価な イオウメルトを用いる方が実用性が高いと考えられる。A1Br3のベンゼン溶液で環化架 橋し、イオウメルトにより脱水素して安定した後、熱処理する炭素繊維の製造法(LS 法)が環化架橋と脱水素の組合せによるいろいろな炭素繊維の製造法の中で最も機械的 性質の優れた炭素繊維を与えた。 LS法による炭素繊維の代表的製造条件を表 6-4 に示す。表 6-5 には,各処理段階の 繊維の組成と機械的な性質を示す。LS法によって得られた炭素繊維の機械的性質は研 究に着手した当時の市販炭素繊維を上回っているが,近年来の炭素繊維製造技術の向上 は目覚しく市販 PAN 系高強度型炭素繊維の強度は $30 \sim 35$ t/cm² であり,さらには 50 t/cm² のものが開発されている。またさらに 70 t/cm² のものが開発中と報 ぜられてい る。⁷⁷⁾表 6-5の s-PB 系炭素繊維は高性能炭素繊維の性能としては不十分である。

Table 6-4 Typical operation condition for prepring carbon fibers.

	Infi	usiblizatio	on .	Deh yd ro	Corbo	Crashi	
Process	Al Br ₃ treatment	Washing I	Washing II	reaction with sulfur	desulfurization	nization	tization
Purpose	cyclization & crosslinking	removal of A I B r ₃	removal of Al Br ₃	dehydrogenation & aromatizatio	removal of n adhered sulfur	- <u> </u>	
Treating	$AlBr_3^{1}$	HCl – MeOH	I ²⁾ MeOH	Molten sulfu	r N ₂	in Ar	in Ar
Temp. (C)	42	25	25	275	270~320	1,000~ 1,400	3,000
Time (min)	30~80	10	10	11~16	⁷ /	3	1
Elongati (%)	no	-10~-25			0	+5~+10	+20

1) 2 wt/vol AlBr₃/Benzene soln.

2) 5 wt/vol HCl/MeOH soln.

		Elemental Analysis (%)		Fiber Properties				
	Weight	С	H	S	Diameter (µ)	Elongation (%)	Tenacity (t/cm ²)	Modulus (t∕cm²)
As-Spun Fiber	100	88.82	11.18	0	17.1	200	0.98	5.4
Drawn Fiber	100	88.82	11.18	0	12.7	23	2.75	20.5
AlBr ₃ treated Fiber	106	87.34	10.55	0	14.1	20	1.45	23
Sulfur treated Fiber	170	50.34	3.42	46.87	_	10.6	1.30	31
(1,000°C)	93	90.53	0.51	6.73	11.1	1.43	13.6	960
(1,400°C)	82	93.08	0.33	2.75	10.2	1.17	16.6	1,420
Graphite Fiber (3,000°C)	70	100	-	-	8.7	0.50	20	4,010

Table 6-5 Variation of Fiber

炭素繊維の強度は第1章において述べたように欠陥によって支配されており、強度の 向上は主として原料繊維の均一性を高めることによりなされている。 PAN系繊維の場 合,紡糸原液を精密ロ過してゴミや異物を除きクリーンルーム内で紡糸してゴミの混入, 付着を防止すると炭素繊維の強度は倍増すると報告されている。 図6-2はPAN 系繊維の内部欠陥である⁷⁸ *s*-PB系炭素繊維の引張試験の破断 面の走査顕微鏡写真にはしばしばボイド が見い出された。原料繊維のゴミ,異物, またはボイドが原因になっているものと 考えられる。強度の向上にはこうした原 因を除き繊維の均一性を高めることが必 要である。

炭素繊維の弾性率は黒鉛結晶子の配向に 依存しており,原料繊維の配向度を上げた り製造工程において緊張を加え原料繊維の もつ高配向性をできるだけ維持させること により向上する。原料繊維や製造工程中 の繊維強度が増大すると製造工程で大き い延伸張力をかけることができるので高 強度繊維から弾性率の高い炭素繊維が得 られる。図5-16と図6-3から明らかな ように3,000℃焼成系の弾性率は,1,000 ~1,400℃焼成炭素繊維の弾性率が反映 したものである。これはひいては安定化 繊維の配向構造に起因するものと考えら れ,高配向の安定化繊維を製造すること が重要である。

S-PBのA1Br3 処理では第5章で詳述したように環化だけでなく架橋もかなり起きる。イオウ処理では大量のイオウが付加しこの一部は炭素平面形成に障害となる3次元イオウ架橋の生成が予想される。繊維のX線スペクトルによると、A1Br3 処理糸にみられた配向構造はイオウ処理によって得られた安定化繊維には



消失してみられない。緊張なしで熱処理しても得られた炭素繊維はわずかながら配向して いるのでイオウ処理糸も何らかの配向構造を有していると考えられる。しかしながらイオ ウ処理段階で配向度が急減していることは確かであり,高弾性化条件を改善するために は安定化処理方法の改善改良が必要である。

-132-

結

論

第2編において著者は、高融点シンジオタクチック 1,2 - ポリプタジエンを原料とする高 性能炭素繊維の製造法を検討した。内容を要約すると次のようになる。

第1章では、PAN系およびビッチ系 炭素繊維の 製造上の問題点と炭素繊維の機械的性質 に関わる構造上の問題点を明示するとともに、シンジオタクチック 1.2-ボリブタジエンを 原料とする炭素繊維製造研究上の問題点とその意義について述べた。 s-PB原料の利点は、 ①経済的な溶融紡糸法を採用できる可能性がある。②炭素含有量が高いので、高い炭化収率 が期待できる。③側鎖ビニル基の高反応性を利用できる — などである。

高結晶性 s-PBの溶融成形はこれまで適当な熱安定剤がないため不可能であった。 溶融 紡糸によって s-PB 繊維を得るためには熱安定剤の開発が不可欠である。

第2章では、s-PBの熱安定剤の探索結果を示した。 3,5-ジーt-プチル-4-ヒドロキ シベンジルオキシ基をもつ化合物がs-PBの熱架橋防止に顕著な効果を示すことを見い出し た。これの熱酸化防止効果は小さいのでこれと熱酸化防止剤のBHTやIrganox 1010の併用 系がs-PBの熱安定剤として有効である。

第3章では、s-PB 100重量部あたり 3,5-ジ-t-プチャー4-ヒドロキシベンジャアルコール1部、BHT 1.5部を配合して溶融紡糸を検討した。 熱安定剤の制限から溶融紡糸 温度は210℃以下にする必要がある。繊維の取り扱い易さと溶融紡糸温度の制限から m.p. 185±5℃のs-PBが好ましい。2~3dの細繊維を紡糸し、2~3倍 に延伸することに より炭素繊維用の1dのs-PB繊維が得られた。

第4章では、s-PB 繊維から炭素繊維の製造法を検討した。s-PB 繊維を環化架橋し, 脱水素することにより耐炎繊維が得られこれを700℃以上に熱処理することにより炭素繊 維が得られた。環化架橋方法として酸化,放射線照射,ルイス酸,プロトン酸,過酸化物に よる処理を検討し,脱水素方法として酸化,イオウやクロルアニルによる処理を検討した。 これらの組合せからなる種々の炭素繊維の製造法を得られた炭素繊維の炭化収率および機械 的性質により比較し,A1Br3により環化処理後,イオウによって脱水素する安定化法が最適 と結論した。

第5章ではAlBr₃-イオウ処理法炭素繊維製造条件を詳細に検討し最適条件を表 6-4のように決定した。製造工程における繊維は、表 6-5に示すように変化した。

第6章では、s-PBを原料とする炭素繊維製造研究を総括し問題点を考察した。炭化収率は高い利点はあるが、表6-5に示す強度、弾性率は高性能炭素繊維としては不十分である。 強度は原料繊維の欠陥を減少させることにより向上すると期待されるが弾性率の向上には原料繊維の配向性を維持しうる安定化法の新しい工夫が必要である。

-133-
引 用 文 献

1) 大谷, 工業材料, 25, (7) 10 (1977)

2) 大谷,木村,炭素繊維,近代編集社,1972

- 3) 石川, 繊維の形成と構造の発現, Ⅲ, pp.221, 化学同人, 1971
- 4) W. Watt, Carbon, 10, 121 (1972)
- 5) R. Bacon, in Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 9 (P. L. Walker, Jr. Ed.) Dekker, New York, 1969, pp. 1
- 6) D. J. Johnson, I. Tomizuka and O. Watanabe, Carbon, <u>13</u>, 321 (1975)
 I. Tomizuka, T. Kurita, Y. Tanaka and O. Watanake, Yogyo-Kyokai-Shi, <u>79</u>, 460 (1971)
- 7) 特公昭 43-19,119; J. Economy, L. C. Wohrer, F. J. Frechette and G.Y. Lei, Appl. Polym. Symp., No. 21, 81 (1973)
- 8) 奥田, 繊維の形成と構造の発現, Ⅲ, pp.261, 化学同人, 1971
- 9) 進藤,大工誌報告, 12, No.2, 110, 119 (1961)
- 10) W. Watt, W. Johnson, Appl. Polym. Symp., 9, 215 (1969)
- 11) E. Fitzer and M.Heym, Chem. Ind., 21, 663 (1976)
- J. Bromley, Internat. Conf. on Carbon Fibers, their Composites and Application, London, Paper No.1 (1971)
- 13) W. Watt, J. Green, ibid., No. 4
- 14) 森田,木下,宮地,日化 27年会,特2B01 (1972)
- 15) 進藤,中西,澤田,日化 27年会,特2B02 (1972); A. Shindo, Internat. Conf. on Carbon Fibers, their Composites and Applications, London Paper No.3 (1971)
- S. Otani, Carbon, 3, 31 (1965), ibid., 4, 425 (1966); ibid., 5, 219 (1967)
- 17) L. S. Singer, Br. Pat. No. 1, 416, 614 (1975); J. B. Barr, S. Chwastiak, R. Didchenko, I. C. Lewis, R.T. Lewis, and L. S. Singer, Appl. Polym. Symp. <u>29</u>, 161 (1973)
- 18) R. Perret and W. Ruland, J. Appl. Cryst., <u>3</u>, 525 (1970)
 A. Fourdeux, R. Perret and W. Ruland, Internat. Conf. on Carbon Fibers, their Composites and Applications, No.9, pp. 57 (1971)
- W. T. Brydges, D. V. Badami, J. C. Joiner and G. A. Jones, Appl. Polym. Symp. 9, 255 (1969)

-134-

- 20) W. Ruland, Appl. Polym. Symp. 9, 293 (1969)
- 21) Z. Menick, H.K.Plummer, Jr. and L. Bartosiewicz, Carbon, 13, 417 (1975)
- 22) J. W. Johnson, Appl. Polym. Symp., 9, 229 (1969)
- 23) R. Moreton and W. Watt, Carbon, 12, 543 (1974)
- 24) E.W. Tokarsky, Thesis, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, New York, 1973
- 25) J. Kiji, M. Iwamoto, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 6, 53 (1968)
- 26) C.S. Marvell and G. Hartzell, J. Am. Chem. Soc., 81, 448 (1959)
- 27) 特公昭46-11,196
- 28) B. Vollmert, Polymer Chemistry, Translated from the German by E. H. Immergut, Springer-Verlay, Berlin, Heidelberg, New York (1973)
- 29) B. Laszkiewicz, Polimery, <u>12</u> (8), 359 (1967)
 E. Fitzer, Pure Appl. Chem., <u>52</u>, 1865 (1980)
- 30) H. Mark, lecture in Tokyo, June 17th, 1965, cited in S. Ozaki, Kobunshi, <u>15</u>, 110(1966)
- 31) G. Natta, P. Corradini, J. Polym. Sci., 20, 251 (1956)
- 32) H. Ashitaka, Y. Kusuki, Y. Asano, S. Yamamoto, H. Ueno and A. Nagasaka, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 21, 1111 (1983)
- H. Ashitaka, H. Ishikawa, H. Ueno and A. Nagasaka, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 21, 1853(1983)
- 34) H. Ashitaka, K. Jinda and H. Ueno, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., <u>21</u>, 1951 (1983)
- 35) H. Ashitaka, K. Inaishi and H. Ueno, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., <u>21</u>, 1973 (1983)
- 36) H. Ashitaka, Y. Kusuki, S. Yamamoto, Y. Ogata, and A. Nagasaka, submitted for publication.
- 37) S. E. Wibery, J. W. Sprague and J. E. Campbell, Anal. Chem., 29, 210 (1957)
- 38) Y. Tanaka, Y. Takeuchi, M. Kobayashi and H. Tadokoro, J. Polym. Sci., Part 2, <u>9</u>, 43 (1971)
- 39) G. Scott, J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Sym., <u>35</u>, 123 (1979)
- M. A. Golub and M. Sung, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., <u>11</u>, 129 (1973)
 M. A. Golub, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., <u>19</u>, 1073 (1981)
- 41) N. Grassie and A. Heaney, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 12, 89 (1974)
- 42) 加藤, 日比, 藤田, 前田, 宮脇, 繊維学会誌, 36, T-417 (1980)
- 43) J. Furukawa, S. Yamashita, T. Kotani and M. Kawashima, J. Appl. Polym. Sci.,
 13, 2527 (1969)

-135-

- 44) 上出,藤井,高分子化学,25,155(1968)
- 45) J. R. Dees and J. E. Spruiell, J. Appl. Polym. Sci., 18, 1053(1974)
- K.Katayama, T. Tamano and K. Nakamura, Kolloid Z. & Z. Polym., <u>226</u>, 125 (1968)
- 47) L.E.Alexander, X-ray Diffraction Methods in Polymer Science, Wiley, New York, 1969
- 48) 真鍋, 繊維学会誌, 21, S107 (1965)
- 49) A. Ziabicki, Fundermentals of Fiber Formation, The Science of Fiber Spinning and Drawing, Chap. 3, ppt 110, John Wiley & Sons, 1976
- 50) H. I. Freeman and M. J. Coplan, J. Appl. Polym. Sci., 8, 2389 (1964)
- 51) 児島,坂下,吉野,日化誌, 77,1432(1956)
- 52) 藤井. 横山, 燃料協会誌, 37,643 (1958)
- 53) Chung-Han, Chem. Chem-Yu Chin, Ko Fen 'Izu Tung, Hsun, 7(3), 149 (1965)
- 54) 岡本,岩井,高分子論文集,<u>33</u>,209(1976)
- 55) 岡本, 高田, 岩井, 高分子論文集, 34, 217 (1977)
- 56) L. M. Jackman, Adv. Org. Chem., 2, 329 (1960)
- 57) D. Walker and J. D. Hiebert, Chem. Rev., <u>67</u>, 153 (1967)
- 58) L. J. Cbim, Selection of Oxidants in Synthesis; Oxidation at the carbon atom. Marcel Dekker, New York, 1971, Chap. 6.
- 59) R. Gaertner, J. Chem. Soc., 76, 6,150 (1954)
- 60) 小池, 日化誌, 76, 69 (1955); <u>77</u>, 1051 (1956)
- 61) P. H. Dicker, A. F. Gaines and L. Stanley, J. Appl. Chem., 13, 455 (1963)
- 62) E. Fitzer, K. Mueler, W. Schaefer in Chemistry and Physics of Carbon, Vol.
 7 (P.L Walker, Jr. Ed.) Marcel Dekker, New York, 1971, pp. 334~341
- 63) I. C. Lewis and R. A. Greinke, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., <u>20</u>, 1119 (1982)
- B. M. Trivedi, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., 9, 419 (1970)
 H. C. Brown and W. J. Wallace, J. Am. Chem. Soc. 75, 6203 (1953)
- 65) C.G. Le Févre and R. J.W. Le Févre, J. Chem. Soc., 3549 (1956)
- 66) R. L. Clarke, J. Am. Chem. Soc., <u>83</u>, 965 (1961)
- 67) H. D. Orloff, Chem. Revs., 54, 431 (1954)
- 68) G.Natta, L. Porri, P. Corradini, and D. Morero. Rend. Acad. Nazl. Lincei, <u>20</u>
 (8), 560 (1956)
- 69) N. G. Gaylord, I. Kossler, M. Stolka, and J. Vodehnal, J. Am. Chem. Soc., <u>85</u>,
 641 (1963); J. Polym. Sci., Part A, <u>2</u>, 3969 (1964)

- 70) R. K. Hill, J. G. Martin and W. H. Stouch, J. Am. Chem. Soc., <u>83</u>, 4006 (1961)
- 71) R. Moreton, W. Watt and W. Johnson, Nature, <u>18</u>, 690 (1967)
- 72) G. A. Cooper and R. M. Mayer, J. Mater. Sci., 6, 60 (1971)
- 73) R. Moreton and W. Watt, Carbon, 12, 543 (1974)
- 74) W. Watt, Proc. Roy. Soc. Lond. A. <u>319</u>, 5 (1970)
- 75) H.M. Hawthorne, Internat Conf. on Carbon Fibers, their Composites and Application, London, 1971, Paper No. 13
- 76) Y. Takeuchi, M. Ichikawa and K. Mori, Polym. Prepr. Jpan., 15, 423 (1966)
- 77) 伊藤, 化学経済, 5月号, 14 (1983)
- 78) D. J. Thorne, J. Appl. Polym. Sci., 14, 103 (1970)

本論文を作成するに際し、御懇篤な御指導と御鞭撻を賜わった大阪大学基礎 工学部 村 橋 俊 一 教授に衷心より感謝の意を表します。

また,本研究を行うについて,終始御指導と御鞭撻を賜わった,宇部興産株 式会社研究開発本部研究管理部 永 坂 晃 部長,高分子研究所 上 野 治 夫 部長に厚く御礼申し上げます。

本研究に対して,京都大学名誉教授 堀 尾 正 雄 教授,宇部興産株式会社高 分子研究所 佐 々 木 一 郎 所長,板 谷 博 部長,宇多田 紀 文 主任研究員, 木村圭 一 郎 主任研究員および 石 川 英 雄 課長から有益な御助言と御援助を いただいた。ここに厚く感謝の意を表します。

また,本研究の実験に御協力をいただいた楠木喜博,陣田一也,山本修二, 浅野之彦,尾形義彦,稲石種利,吉永利宗,尾田伝一,田村雅範,中島晃一, 鳥屋原慶信の諸氏に厚く御礼申し上げます。

. .

8