The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	高融点シンジオタクチック1，2ー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

芦高秀知

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

芦　高　秀　知

緒　　言

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$Co-CS_2$系触媒ブタジエン重合によるシンジオタクチック 1，2－ポリブ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。ブタジエンホモポ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－ポリブタジエン，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－ポリブタジエン（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JSR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－CS_2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ブタジエンの鎖状2量化触媒であり[7]，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－二硫化炭素系触媒ブ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

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な位置を占めるだろうと予想されている。[9] 現在，工業的な炭素繊維材料はポリアクリロニトリル及び石油ピッチであるが，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。石油ピ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。

1. 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)
2. Preparation of Carbon Fibers from Syndiotactic 1,2−Polybutadiene
   H. Ashitaka, Y. Kusuki, S. Yamamoto, Y. Ogata and A. Nagasaka, submitted for publication
3. Syndiotactic 1,2−Polybutadiene with Co−CS_2 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−CS_2 Catalyst System. II 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−CS_2 Catalyst System. III ^{1}H− and ^{13}C−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−CS_2 Catalyst System. IV Mechanism of Syndiotactic Polymerization of Butadiene with Cobalt Compounds−Organoaluminum−CS_2
   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－ポリブ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

(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

(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」 特公昭50－39,423
永坂 晃，岩井 正，岡本秀正，芦高秀知，尾形義明

(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」 特公昭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」 特公昭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」 特公昭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」 特公昭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」 特公昭51－24,469
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－ポリブ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) 「補強ポリブ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) 「補強ポリブ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－ブタジエンの重合方法」 特開昭56－88,410
芦高秀知，陣田一也，稲石種利

(22) 「1，2－ポリブタジエンの製造方法」 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

(23) 「補強ポリブ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

(24) 「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，宇多田紀文，小田泰史，芦高秀知，石川英雄

(25) 「補強ポリブタジエンゴムの製造方法」 特願昭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－ポリブ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) 「補強ポリブタジエンの製造法」 特願昭57－10,923
上野治夫，芦高秀知，陣田一也，中島晃一

(28) 「補強ジエンゴムの製造方法」 特願昭57－69,649
上野治夫，芦高秀知，陣田一也，中島晃一

(29) 「補強ポリブタジエンの製造法」 特願昭57－174,017
上野治夫，芦高秀知，中島晃一

(30) 「1，3－ブタジエンの重合方法」 特願昭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」 特願昭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) 「補強ポリブタジエンの製造法」 特願昭57－183,749
前原信則，宇多田紀文，小田泰史，芦高秀知，石川英雄

(33) 「補強ポ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) 「補強ポリブタジエンの製造法」 特願昭58－36,690
前原信則，宇多田紀文，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。

1. 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., 40, 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)

目　　次

page

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 …… 1

第 2 章　$Co(acac)_3$－$AlEt_3$－CS_2 触媒を用いるブタジエンの重合 …… 5

第 3 章　$Co(C_4H_6)(C_8H_{13})$－CS_2 系触媒を用いるブタジエンの重合 …… 15

第 4 章　CS_2－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 …… 35

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－CS_2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　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 …… 77

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 …… 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 $AlBr_3$－イオ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エ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，報告されたジエン重合触媒の特許や文献は莫大な数にのぼっている。ポリブタジエンの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。[11]

シンジオタクチック 1, 2－ポリブタジエン（*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AlR_3又はAlR_3とAlR_2X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$(Et_2Al)_2O$，$(Et_2Al)_2N$ Ph，Et_2Al－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AlR_3の組合せはブタジエンの鎖状2量化触媒[7]であり可溶性コバルト－AlR_3－H_2O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, 38] 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（$CoBr_2[PPh_3]_2$－Al(i－Bu)$_3$－H_2O）[4, 24]である。Co塩－AlR_3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で約150℃の融点をもつ*s*－PBが得られ，[22, 23] $Co(SCN)_2$－$(AlEtCl)_2SO_4$により約130℃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－AlR_3－CS_2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CS_2系に比較するとかなり低いが高結晶性*s*－PBを与えた。H_2S[26]やキ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，H_2S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。しかしな

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。

表 1−1　*s*−PB重合触媒と*cis*−PB重合触媒

金属	*s*−PB 重合触媒	結晶化度	文献	*cis*−PB 重合触媒
Ti	$Ti(OR)_4-AlR_3$, $Al(NEt_2)_3$ $Ti(NEt_2)_4-AlEt_3$, $AlHCl_2OEt_2$	low	1 12	TiI_4-AlR_3 [29] $TiCl_4-AlR_3-I_2$（ヨウ素化剤）[30]
V	$\left(\begin{matrix}V(acac)_3\\VO(OR)_3,\ VO(acac)_2\end{matrix}\right)-AlEt_3$	low	13 14	
Cr	$\left(\begin{matrix}Cr(acac)_3,\ Cr(PhCN)_6\\Cr(Co)_5Py\end{matrix}\right)-AlR_3$	low	15	$Cr(\pi-C_4H_7)_3-(HCl,\ CCl_3COOH)$ [31]
Mo	$Mo_2(acac)_2$, $MoCl_5$ $Mo(acac)_3$ $MoO_2(OR)_2$	low	11 16	
Fe	$\left.\begin{matrix}FeCl_3\\Fe(acac)_3\end{matrix}\right)-AlEt_3-\left(\begin{matrix}PX_3\ or\ SbX_3\\P(OR)_3\\P(OX)_3,\ PR_3\end{matrix}\right)$	low	17	
Pd	$PdCl_2$, K_2PdCl_4, $(NH_4)_2PdCl_4$	low	18	
Co	Co化合物−$(Et_2Al)_2O$, $EtClAl-N(Ph)-AlEt_2$?	very high?	19	$Co_2(CO)_8-AlEt_2Cl$ [31]
	Co化合物−AlR_3, AlR_3-AlR_2Cl ?	very high?	20	
	$Co(SCN)_2[P(C_6H_5)_3]_2-(Et_2Al)_2SO_4$	low	21	Co化合物 < $AlEt_2Cl-H_2O$ [32]; $AlEtnCl_{3-n}$ n=1, 1.5 [33]; $AlEt_2Cl-BF_3\cdot OEt_2$ [34]; $SnEt_2-AlBr_3$ [35]
	Co化合物−AlR_3 − (マレイン酸ジエステル / フマル酸ジエステル) Co−π−錯体	high	22 23	
	$CoBr_2[PPh_3]_2-AlR_3-H_2O$	low	24	$Co(C_4H_6)(C_8H_{13})-CCl_3COOH$ or $BF_3\cdot OEt_2$ [36]
	Co化合物−$AlR_3-(CH_3)_2N(CH_2)_2N(CH_3)_2+SOCl_2$	high	25	
	Co化合物−$\left(\begin{matrix}AlR_3(+H_2O)\\AlR_3+AlR_2Cl\end{matrix}\right)-\left(\begin{matrix}H_2S\ ?\\(R-O-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S-)_2\end{matrix}\right)$	very high	26 27	
	Co化合物−$(AlR_3+AlR_2Cl)-PhNCS$	very high	28	
	Co化合物−AlR_3-CS_2	very high	6	

○？記号は追試できなかったものを示す。

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ポ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[11]。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エ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①π－アリル末端説[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π－アリル錯体触媒ジエン重合の^{1}H－NMR 研究などにより，1，4－構造を与える活性種がπ－アリル構造をとっていることが明らかとなり，立体規制がπ－ア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－ポリブタジエンは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エ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，$Co(acac)_2$－$AlEt_3$－H_2O－$PR_1R_2R_3$（R_1 R_2 R_3 はエチル又はフェニル）触媒1，2－重合において，R_1 R_2 R_3 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エ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－AlR_3－CS_2 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－AlR_3 の組合せは鎖状2量化触媒である。CS_2 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CS_2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$AlEt_2Cl$－H_2O 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$AlEt_3$に変えると鎖状2量化

触媒となり，さらにこの系にCS_2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CS_2のこの特異な触媒作用を検討し，Co−CS_2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−AlR_3−CS_2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CS_2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$Co(C_4H_6)(C_8H_{13})$であることを証明し，この$Co(C_4H_6)(C_8H_{13})$とCS_2の組合せによる*s*−PB重合の挙動を検討した。CS_2は可溶性コバルト−$AlEt_2Cl$−H_2O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CS_2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CS_2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−d^2−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^{13}C 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−CS_2系触媒*s*−PB重合機構を考察した。

第2章　Co(acac)$_3$−AlEt$_3$−CS$_2$触媒を用いるブタジエンの重合

§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−CS$_2$からなる高結晶性シンジオタクチック 1,2−ポリブタジエン（ 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。AlEt$_3$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C$_4$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，プロパジエン，1,2−ブタジエン，エチルアセチレン，パーオキサイド類，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。イソプレンは重合用高純度品をモレキュラーシーブズ 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のセパラブルフラスコを充分窒素置換した後，10重量%に調整したブ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，AlEt$_3$，Co(acac)$_3$，CS$_2$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−t−ブチル−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−t−ブチル−4−メチルフェノールをそれぞれ0.65 g，0.35 g 含んだベンゼン10 mℓ 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。ロ過後，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2.00 gを200 mℓ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

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

〔η〕，ミクロ構造の測定を行なった。〔η〕は0.1 g/dℓ のトルエン溶液として30℃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〔η〕を算出した。

$$[\eta] = \frac{\sqrt{1 + 1.48\,\eta_{sp}} - 1}{0.74\,C} \qquad (2-1)$$

ミクロ構造は約4 g/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℃で測定した。結果は0.2 g/dℓ の濃度の還元粘度 $\eta_{sp/C}$ 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 $\overline{M}n$ と固有粘度〔η〕の関係を式（2－2）に示す。

$$[\eta]^{135℃}_{テトラリン} = 8.18 \times 10^{-5} \cdot (Mn)^{0.84} \qquad (2-2)$$

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。

^{1}Hと^{13}C NMRスペクトルは150℃のo－ジクロルベンゼン（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　CS_2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－t－ブチル－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 μℓ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ブ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AlEt$_3$の反応はブタジエン存在下に行う必要がある。これは，ブタジエンの鎖状2量化反応の際の傾向[7,55]と同じであり，コバルトのブタジエン錯体の生成が重要である。コバルトのブタジエン錯体とCS_2が反応して活性種が生成すると考えられる。Co(acac)$_3$

と$AlEt_3$がブタジエン存在下に反応する際にはCS_2は存在させない方が好ましい。これはCS_2存在下に$Co(acac)_3$と$AlEt_3$を反応させると中間体のEt－Co又はH－Co結合[56,57]とCS_2の反応がコバルトのブタジエ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。

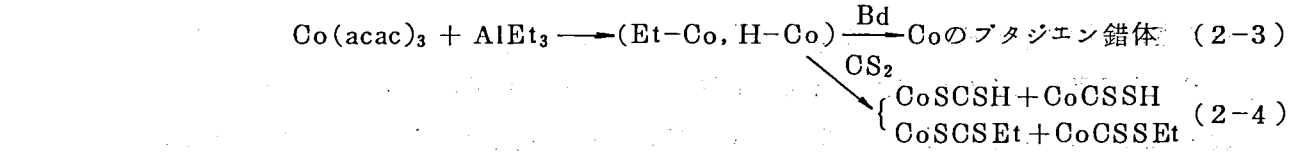


Table 2－1 Effect of Addition Order in Syndiotactic Polymerization with $Co(acac)_3$－$AlEt_3$－CS_2 [a]

Experiment	Addition order	Polymer yield (g)	m p (℃)	$\eta_{sp/C}$ (dL/g)
1	b→Co→Al→FB→CS_2	Trace	···	···
2	b→Co→Al→CS_2→FB	0	···	···
3	b→CS_2→Co→Al→FB	0	···	···
4	FB→Co→Al→CS_2	7.2	205	2.1
5	FB→Al→Co→CS_2	6.8	205	2.0
6	FB→CS_2→Al→Co	5.4	205	2.2
7	FB→CS_2→Al→(fb＋Co＋al)	8.3	205	2.3

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

図2－1にCS_2の添加位置を最初と最後にした場合について重合中のCS_2濃度を測定した結果を示す。$Co(acac)_3$の緑色は$AlEt_3$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CS_2が存在するとコバルトのブタジエン錯体とCS_2の反応により直ちに重合が開始されるがCS_2の消費反応も瞬時に起る。重合時間0分に外挿した時のCS_2反応量からCS_2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^{-1} [58]のピーク及びX線回折スペクトル[2]の比較により確認した（詳細なキャラクタリゼーションは第6章に示した）。

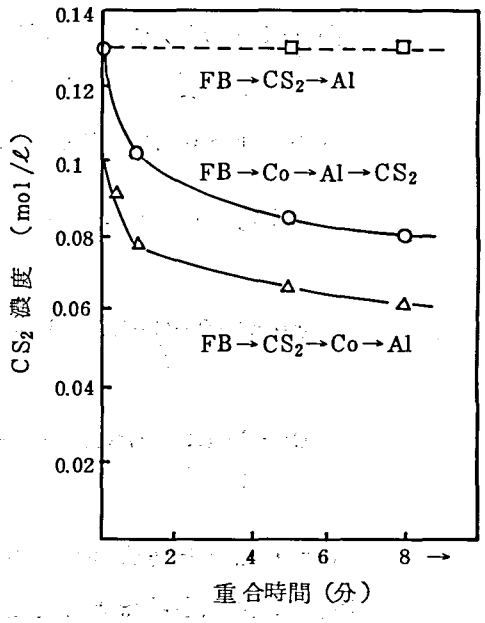


図2－1 触媒添加順序とCS_2濃度

（重合条件は表2－1下欄参照）

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℃のポ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％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，撹拌にも影響される。融点や分子量の高い程，あるいは撹拌の弱い程，粒子は大きくなった。大きいものは5～7mmのコンペイ糖状になる。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1.5～2.2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$H_2O/AlEt_3$モル比は約0.85であってこれは，$Co(acac)_3-AlEt_3-H_2O$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。$H_2O/AlEt_3$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。$AlEt_3$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，CS_2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CS_2と$AlEt_3$の直接反応が報告されている。[64]

$$AlEt_3 + CS_2 \longrightarrow Et_2Al-S-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-Et \qquad (2-5)$$

$$Et_2Al-S-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-Et + Et_3Al \longrightarrow Et-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-Et + Et_2Al-S-AlEt_2 \qquad (2-6)$$

$$Et-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-Et + Et_3Al \longrightarrow Et_3CS-AlEt_2 \qquad (2-7)$$

しかしながら重合条件における触媒濃度では，$AlEt_3$又は$AlEt_3$と水の反応物とCS_2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□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CS_2の副反応は$H_2O/AlEt_3$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。

Table 2-2 Polymerization by $Co(acac)_3$-$AlEt_3$-H_2O-CS_2 Catalyst [a]

Experiment	Catalyst			Polymer yield	Fractionation with boiling n-hexane							Recovery of CS_2
					Insoluble part			Soluble part				
								Microstructure				
	H_2O (mmol)	$AlEt_3$ (mmol)	$H_2O/AlEt_3$ (mol ratio)	(g)	(%)	mp (℃)	$\eta_{sp/C}$ (dℓ/g)	[η]	cis	trans	1, 2	(%)
101	0.17	3.0	0.056	6.3	>99	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

a Polymerizations conditions: benzene 860mℓ, butadiene 85g, H_2O variable, $AlEt_3$ variable, $Co(acac)_3$ 0.045mmol, CS_2 0.13mmol; catalyst components were added in this order; polymerization temperature 40℃, polymerization time 30min.

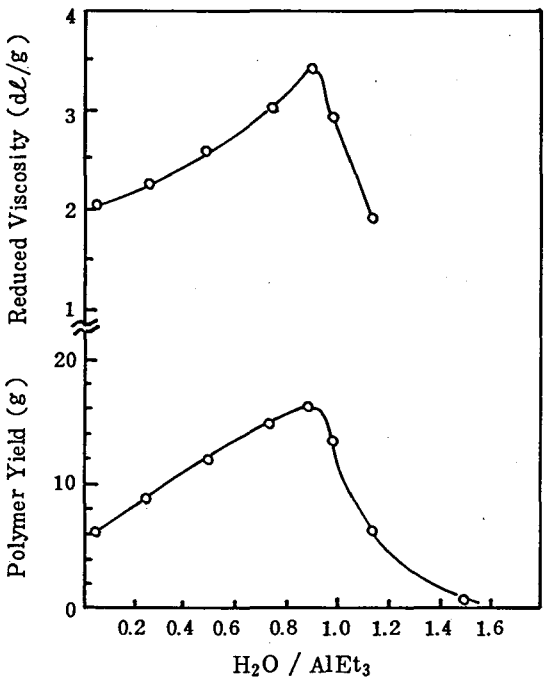


Fig. 2-2 Butadiene conversion to syndiotactic 1,2-polymer and reduced viscosity as a function of the $H_2O/AlEt_3$ ratio

(Experimental conditions as in Table 2-2)

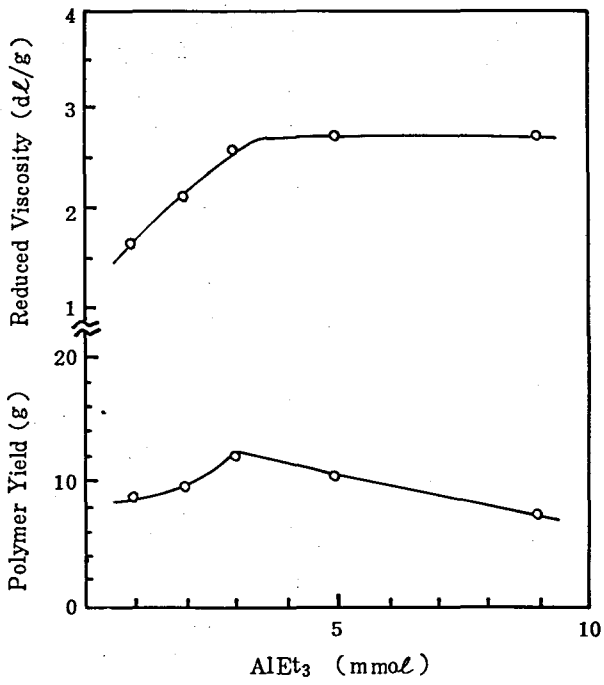


Fig. 2-3 Influence of the concentration of $AlEt_3$

(Experimental conditions as in Table 2-2)

2−3−4　重合の動力学

$H_2O/AlEt_3$ モル比をかえて，重合収率，分子量，副反応 CS_2 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5，10，15，20wt%，コバルト濃度は0.02，0.045，0.07，0.09mmol/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 k_p 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減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。

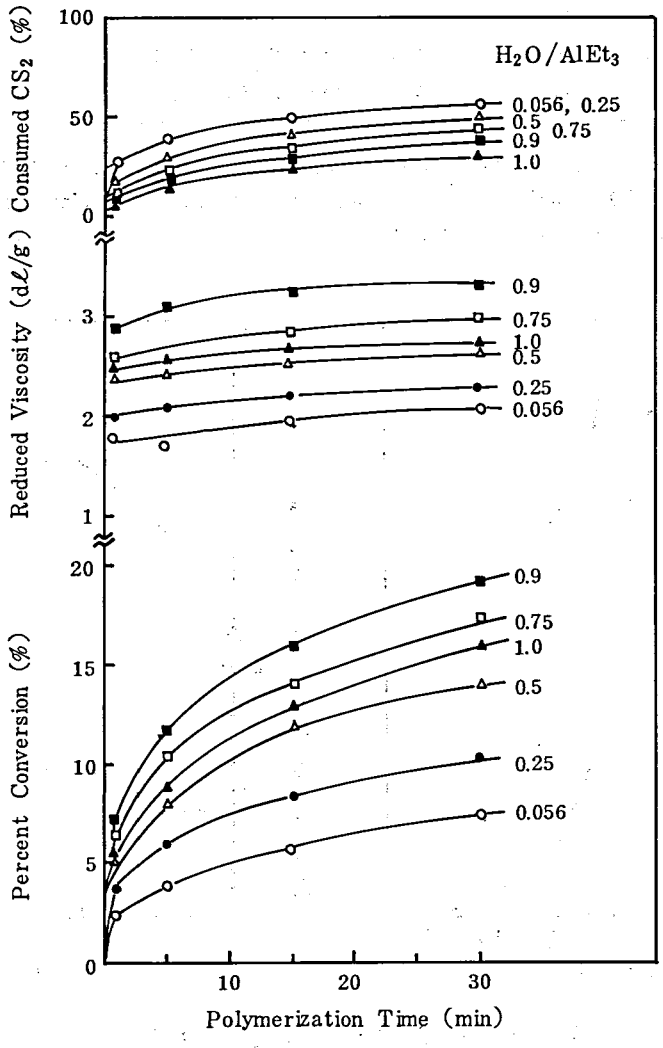


Fig. 2−4　Conversion, reduced viscosity and consumed CS_2 as a function of time and $H_2O/AlEt_3$ ratio

(Experimental conditions as in Table 2−2)

重合の素反応は（2−8）〜（2−11）により表わされる。

開　　始；　$[Co] + CS_2 \xrightarrow[\text{rapid}]{} P_1^*$　（2−8）

成　　長；　$P_n^* + M \xrightarrow{k_p} P_{n+1}^*$　（2−9）

モノマーへの連鎖移動；　$P_n^* + M \xrightarrow{k_{tr}} P_n + P_1^*$　（2−10）

自己停止；　$P_m^* \xrightarrow{k_t} P_m$　（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

$$[P^*]_t = [P^*]_0 \cdot \exp(-k_t \cdot t) \quad (2-12)$$

モノマー濃度

$$[M]_t = [M]_0 \cdot \exp(-(k_p[P^*]_0/k_t)(1-\exp(-k_t \cdot t))) \quad (2-13)$$

重　合　度

$$Pn = ([M]_0-[M]_t)/\{[P^*]_0 + k_{tr}[M]_0/k_p - (k_{tr}[M]_0/k_p)\exp\{(-k_p[P^*]_0/k_t)\cdot\exp(k_p[P^*]_0/k_t)\exp(-k_t \cdot t)\}\} \quad (2-14)$$

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/ℓであり，これは，使用したコバルトの約30％に当る。$H_2O/AlEt_3$ 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。

Table 2−3　Influence of $H_2O/AlEt_3$ Molar Ratio on Kinetic Parameters [$Co(acac)_3$−$AlEt_3$−H_2O−CS_2 Catalyst System][a]

$H_2O/AlEt_3$ (mol ratio)	Kinetic parameter			
	k_p (ℓ/mol min)	k_t (ℓ/mol min)	$[P^*]_0 \times 10^5$ (mol/ℓ)	k_{tr} (ℓ/mol min)
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

[a] Polymerization conditions; benzene 860 mℓ, butadiene 85g, at 40℃ with H_2O(variable)−$AlEt_3$(3.0 mmol)−$Co(acac)_3$ (0.045 mmol)−CS_2 (0.13 mmol) as the catalyst.

2-3-5　イソプレンとの共重合

$Co(octoate)_2-AlEt_3-H_2O-CS_2$ 触媒によるブタジエ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。

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

No.	モノマー			重合収量 (g)	ポリマー			PB部分の構造	
	Bd (g)	Ip (g)	Ip/Bd モル比		mp (℃)	$\eta sp/C$	Ip/Bd[1] モル比	1,2-含量[1]	シンジオタクティシティ[2]
1	85	0	0	17.0	206	5.70	—	99.0	99.2
2	83	4.2	0.0402	14.7	201.1	3.93	—		
3	81	21	0.206	7.4	179.1	2.08	0.0472		
4	78	42	0.428	5.5	152.0	1.47	0.0852	>95	99.3
5	0	85	(∞)	<0.4	液状	—	—		

（重合条件）　モノマー/ベンゼン → H_2O $\xrightarrow{40℃}$ $AlEt_3$ → $Co(Oct)_2$ → CS_2　40℃ 30分重合

1 ℓ　1.5 mmol　3　0.043　0.13

注　1) ^1H NMR　　2) ^{13}C NMR

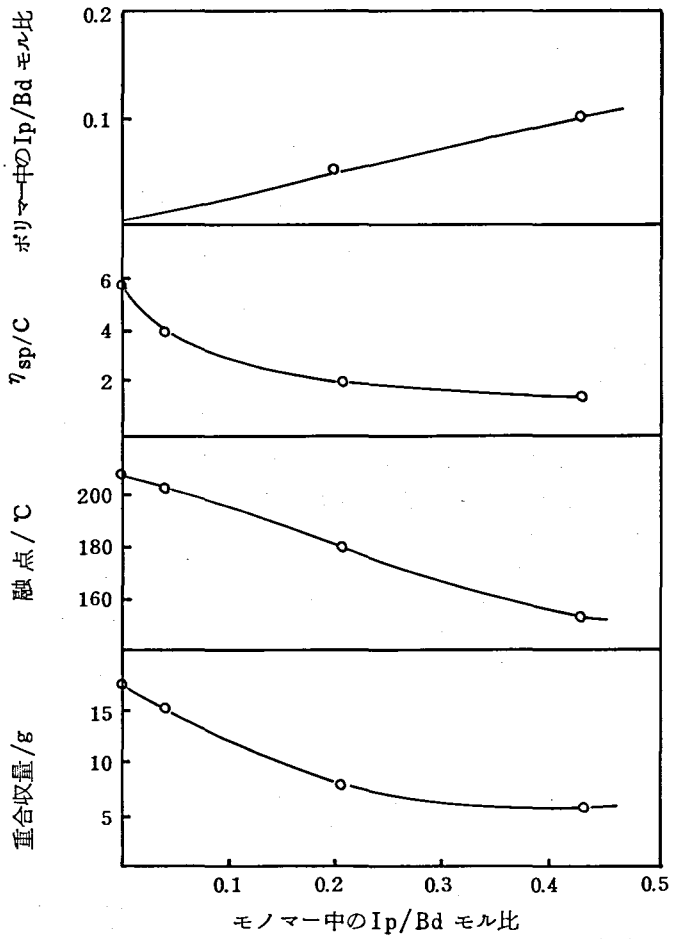


図2-5　ブタジエンのシンジオタクチック重合に及ぼすイソプレンの影響

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。

イソプレンとブタジエンが共重合していることはIR，^{1}H− 及び ^{13}C NMR により確認した。No. 4 のポリマーの IR スペクトルには *s*−PB にないピークが～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 ^{1}H 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ピークが，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。

イソプレンとブタジエンの反応性比は約 1/5 であった。図 2−7 の ^{13}C−NMR に示すようにブタジエンの 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）。

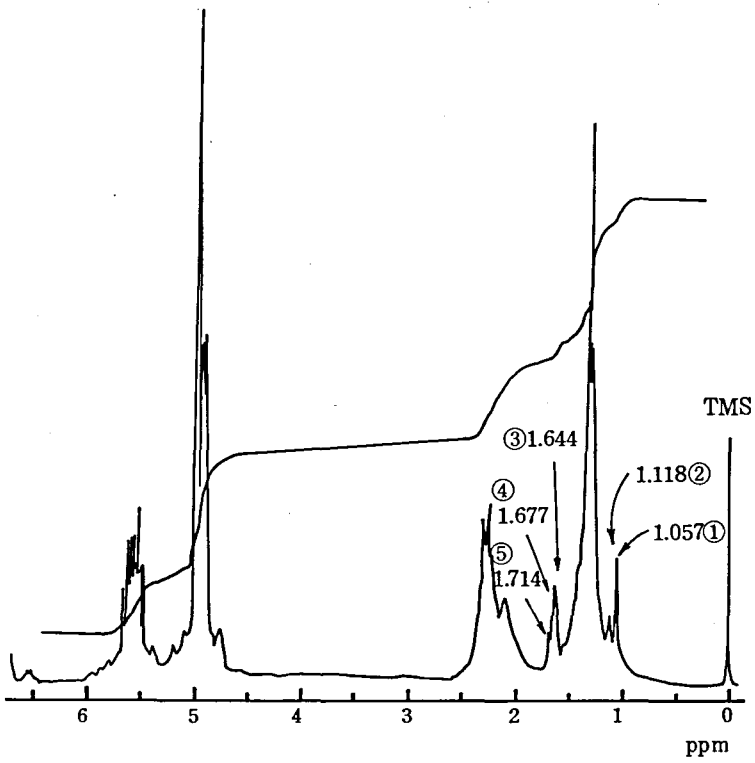
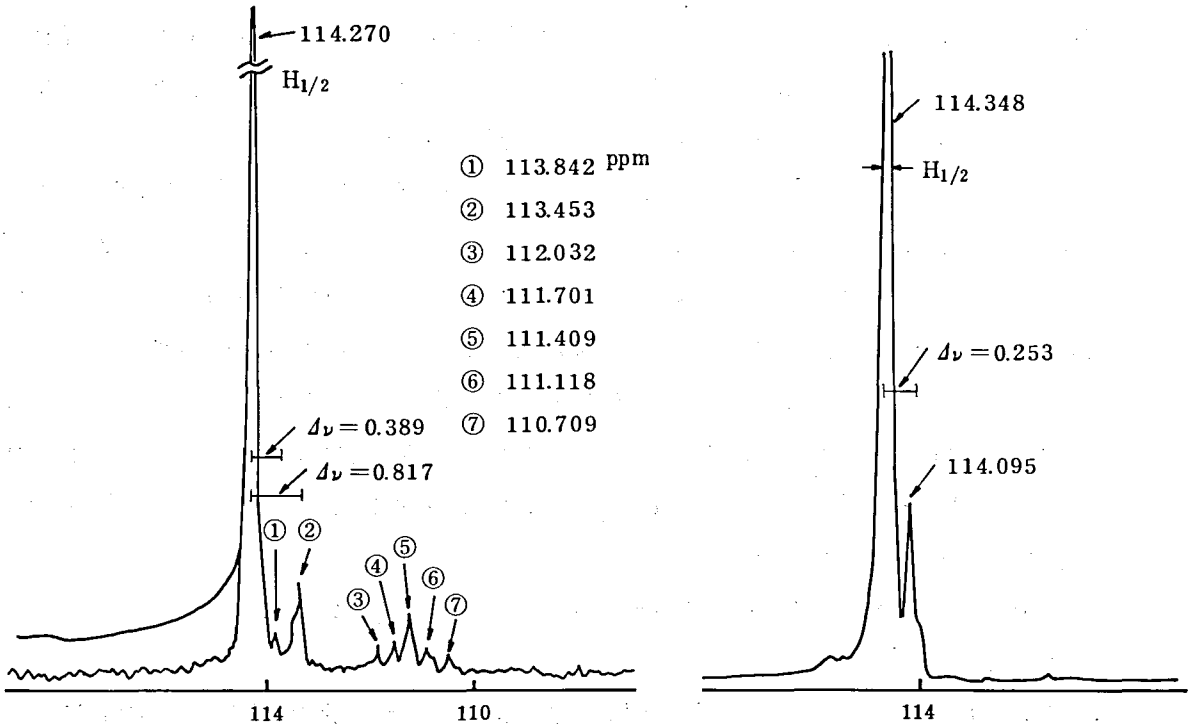


図 2−6　Ip−Bd 共重合体の ^{1}H NMR スペクトル

（用いたサンプルは表 2−4 の No. 4 ）



(a) Ip－Bd 共重合体の^{13}C NMR
(mp 152℃)

(b) s－PBの^{13}C NMR
(mp 154℃)

図 2－7　114 ppm 付近の ^{13}C 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エンの重合

§3－1　緒　　言

第2章において$Co(acac)_3-AlEt_3-CS_2$触媒 s－PB 重合の活性種はコバルトのブタジエン錯体とCS_2の反応により生成すると考えた。コバルト系鎖状2量化触媒としてコバルト化合物と$AlEt_3$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$Co(\mu^4-C_4H_6)(\mu^5-5-methylhepta-1,5-diene-1-yl)$（$Co(C_4H_6)(C_8H_{13})$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$AlEt_3$を等モルで反応した後，n－ペ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CS_2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)－CS_2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$Co(acac)_3-AlEt_3-CS_2$系触媒の活性種の基本構造は(I)とCS_2の反応物であり，さらにこれに$AlEt_3$が配位活性化していると結論した[53]。

§3－2　実　　験

3－2－1　$Co(C_4H_6)(C_8H_{13})$　(I)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。

$$CoCl_2 + 3C_4H_6 + NaBH_4 \xrightarrow[\text{エタノール}]{-35\,℃} \underset{(I)}{Co(C_4H_6)(C_8H_{13})} \qquad (3-1)$$

無水塩化コバルト3.23 g（25 mmol）をエタノール20 mℓに分散させ，－30 ℃に冷却しブタジエン83 mℓ（1 mol）を加えた。$NaBH_4$のエタノール溶液（1.9 g（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36 mℓ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 ℃に冷却後ロ過した。ロ液は15 gのNa_2SO_4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$AlEt_3$の反応による合成）

$$Co(acac)_3 + 3C_4H_6 + AlEt_3 \longrightarrow Co(C_4H_6)(C_8H_{13}) + Al(acac)_3 \qquad (3-2)$$

$Co(acac)_3$ 8.9 g（25 mmol）をベンゼン20 mℓに溶解し，これにBd 83 mℓ（1 mol）を加えた。溶液を0℃に保ち$AlEt_3$ 3.5 mℓ（25 mmol）を添加した。この時，発熱が見られる。撹拌しながら減圧下濃縮乾固後，ペンタン70 mℓ＋30 mℓ で抽出し，−70℃に冷却後ロ過した。ロ液は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 61.1，H 8.2，Calcd；C 64.9，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 らの方法で得た（I）に$Al(acac)_3$を加えてIRを測定したものとの比較から4 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 d^6−ベンゼン）によると acac に基づくプロトン以外はNatta らの方法によるものと一致した。

§3−3　結果と考察

3−3−1　$Co(C_4H_6)(C_8H_{13})$（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$AlEt_3$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−ペンタンにより（I）を溶解させ，不溶の$Al(acac)_3$をロ別した後，（I）のn−ペンタン溶液を濃縮し−78℃で結晶化させた。

$$Co(acac)_3 + AlEt_3 + 3C_4H_6 \xrightarrow[\text{室温}]{\text{1分}} \underset{(I)}{Co(C_4H_6)(C_8H_{13})} + Al(acac)_3$$

ブタジエンの鎖状2量化反応は$AlEt_3/Co(acac)_3$ モル比が3で飽和活性に達しており[7]，（I）の生成には3倍モルの$AlEt_3$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。ブ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 ら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CS_2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ブタジエン錯体は（I）であることが証明された。$AlEt_3$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）−CS_2系触媒を活性化していると考えられる。還元剤としては，$AlEt_3$の他に$Al(i\text{-}Bu)_3$，$Al(C_{16}H_{33})_3$，$Al(i\text{-}Bu_2)H$ 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$AlEt_2(OEt)$，n−BuLi，Bu_2Mg，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。Bönnemann らがピ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。

表3-1　$Co(C_4H_6)(C_8H_{13})-CS_2$ 触媒 s－PB 重合

No.	合　成　法	ポリマー収量 (g)	mp (℃)	η_{sp}/C
1	$CoCl_2 + NaBH_4$ （単離）	4.5	190	0.63
2	$Co(acac)_3 + AlEt_3$ （単離）	4.7	190	0.65
3	$Co(acac)_3 + AlEt_3$ (in situ)	5.4	192	0.57

＜重合条件＞　Bd 84g　Bd濃度 10wt% 40℃，30分重合

$$\underset{1000\,m\ell}{Bd\,(Bz\ sol)} \longrightarrow \underset{0.13mmol}{CS_2} \longrightarrow \underset{0.043mmol}{Co(C_4H_6)(C_8H_{13})}$$

3－3－2　CS_2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，典型的な迅速開始非定常連鎖移動重合系の特徴[65]を示している。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。CS_2濃度が高いと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CS_2が競争反応する。ブタジエンと反応すると(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，CS_2の可逆配位を考慮すると$Co(C_4H_6)(C_8H_{13})$と良く似ていることが考えられる。

$$[Co\text{-}Bd] + CS_2 \longrightarrow [Co\text{-}Bd(CS_2)] \qquad (3\text{-}3)$$

$$[Co\text{-}Bd(CS_2)] + Bd \longrightarrow [P\text{---}Co(CS_2)] \qquad (3\text{-}4)$$

$$[P\text{---}Co(CS_2)] \rightleftharpoons [P\text{---}Co] + CS_2 \qquad (3\text{-}5)$$

$$[P\text{---}Co] \longrightarrow P\text{---} + [Co\text{-}H] \qquad (3\text{-}6)$$

$$[Co\text{-}H] + Bd \longrightarrow [Co\text{-}Bd] \qquad (3\text{-}7)$$

$$[Co\text{-}H] + CS_2 \longrightarrow Co\text{-}CSSH + Co\text{-}SCSH + \text{----} \qquad (3\text{-}8)$$

s－PBの分子量がD化ブタジエ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，CS_2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。

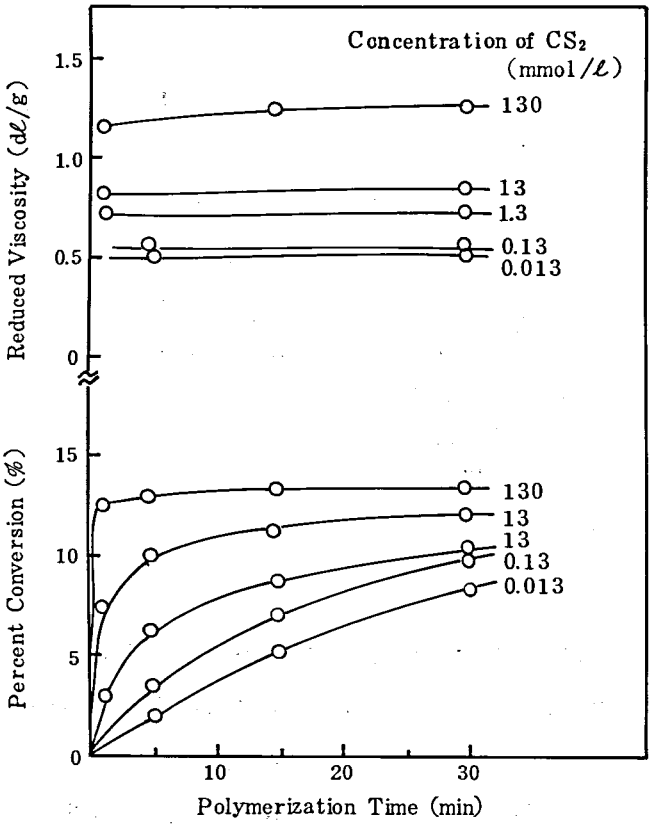


Fig. 3－1 Influence of concentration of CS_2 on the syndiotactic 1,2-polymerization with $Co(C_4H_6)(C_8H_{13})-CS_2$.

Polymerization conditions; benzene 860mℓ, butadiene 85g, CS_2 0.13mmol, $Co(C_4H_6)(C_8H_{13})$ 0.168 mmol, temperature 40℃

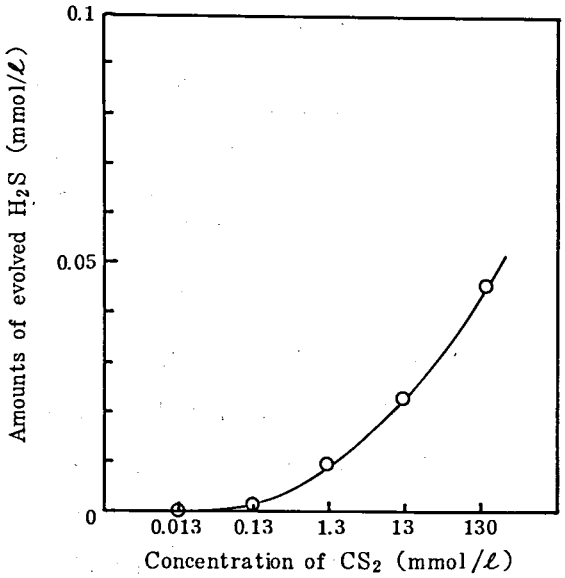
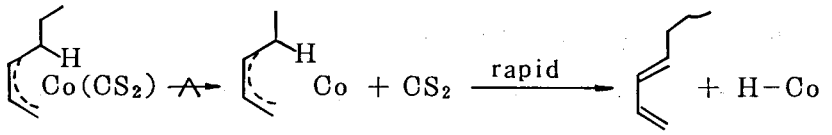


Fig. 3－2 Amount of evolved H_2S stopped at 30 min vs. concentration of CS_2.



(3－9)

表 3－2　D 化ブタジエンの重合

No.	モノマー	モノマー濃度 (wt%)	収量 (g)	mp (℃)	η_{sp}/C
1	C_4H_6	3.1	2.05	194.8	1.03
2	1,1,4,4－d^4－$C_4H_2D_4$	3.1	2.21	194.3	1.09
3	C_4D_6/c, c－d^2－$C_4H_4D_2$ (5.2:1)	3.3	2.58	194.5	1.07

重合条件：　ブタジエンのベンゼン溶液 110mℓ, CS_2 1.3mmol/ℓ
$Co(C_4H_6)(C_8H_{13})$(in situ)　合計 0.77mmol/ℓ
(最初 0.33mmol/ℓ, 5分後 0.22mmol/ℓ, 30分後 0.22mmol/ℓ)
重合温度 32℃,　合計 90分重合

ベンゼン中 $Co(acac)_3$ と $AlEt_3$ の反応により生成した H－Co 結合[77] と CS_2 が反応して，加水分解により H_2S が生成することは確認した。

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-含有率とシンジオ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。

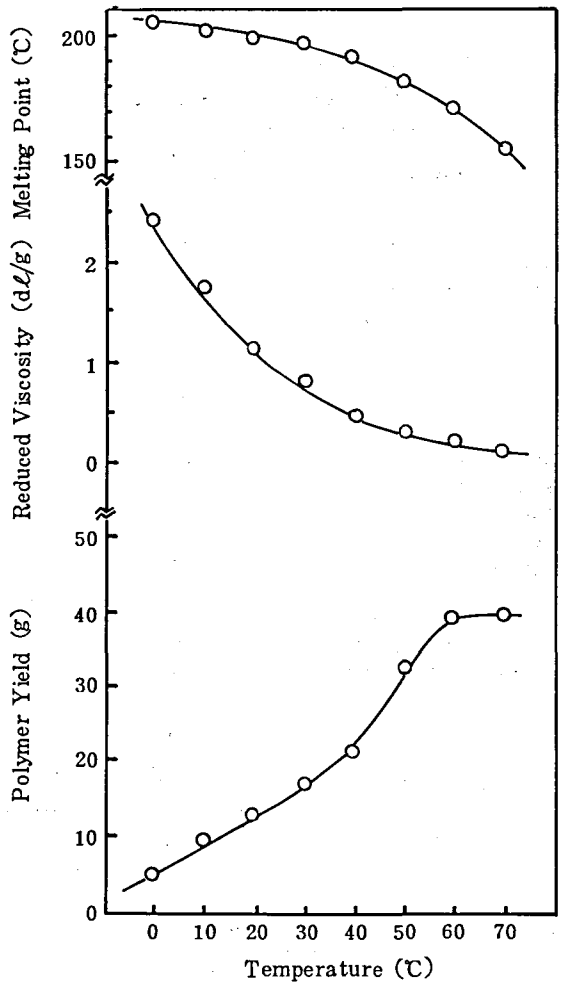


Fig.3-3 Polymer yield, reduced viscosity and melting point as a function of reaction temperature in the syndiotactic polymerization with $Co(C_4H_6)(C_8H_{13})-CS_2$

Polymerization conditions: benzene 860mℓ, butadiene 85g
H_2O (1.1mmol), CS_2 (0.13mmol), $Co(C_4H_6)(C_8H_{13})$ (0.168 mmol)　polymerization time 30min

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。アクセプ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プ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プター性が強い[79]。CS_2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。CS_2がドナーとしても作用したと考えられる。CS_2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 (℃)	Polymer yield (g)	mp (℃)	Reduced viscosity (dℓ/g)
501	1,2-dichloroethane	45	64	196	1.45
502	Dichloromethane	25	57	203	3.5
503	1,1,2-trichloroethane	45	60	196	1.22
504	1,1,2,2-tetrachloroethane	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	Diisopropyl ether	35	0.1	…	…
514	CS_2	25	10.7	190	10.0

a Polymerization conditions: solvent 760mℓ, butadiene 74g; $Co(C_4H_6)(C_8H_{13})$ 0.2mmol (in 514, 0.0125mmol), CS_2 0.12mmol; polymerization time 30min.

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 Polymerization with $Co(C_4H_6)(C_8H_{13})$-CS_2 [a]

Additive	conversion (mmol)	(%)	mp (℃)	$\eta sp/C$ (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
p-methoxybenzaldehyde	500	100	97	1.32
Tetrahydrofuran	500	92	185	…
Dimethylsulfoxide	30	10	100	…
Dimethylformamide	30	59	98	…
Tri-*n*-butylphosphineoxide	500	100	100	…

a Polymerization conditions: benzene 760mℓ, butadiene 74g; $Co(C_4H_6)(C_8H_{13})$ (I) 1mmol, CS_2 0.6mmol; addition order: (benzene+butadiene), CS_2, additive, (I); temperature 30℃, time 60min.

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。[79,80]

Nucleophile			Electrophile
Electron Pair Donor	$\longrightarrow$	$[A^{\oplus\delta} - B^{\ominus\delta}]$	$\longrightarrow$ 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。

Table3-5 Acceptor Number and Donor Number of Solvents[79,80]

Solvent	AN	DN	ε	Solvent	AN	DN	ε
$CH_2Cl\,CH_2Cl$	—	—	10.1	Dimethylformamide	16.0	27.0	36.5
Benzene	8.2	0.1	2.3	Methylenechloride	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	Aceticacid	52.9	—	—
Acetone	12.5	17.0	20.7	1-Butanol	—	18.0	19.0
Diethyl ether	3.9	19.2	4.3	Triethylamine	—	61.0	—
Tetrahydrofuran	8.0	20.0	7.6	Ammonia	—	59.0	17.0
Dimethylsulfoxide	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	Isopropylamine	—	57.5	6.0
Hexane	0	—	—	2-methyl-2-propylamine	—	57.5	6.0

第4章　CS_2－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エンの重合

§4－1　緒　　言

第2章と第3章において，$Co(acac)_3-AlEt_3-CS_2$触媒を用いるシンジオタクチック重合の活性種は，0価のコバルトのブタジエン錯体 $Co(C_4H_6)(C_8H_{13})$（I）とCS_2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－$AlEt_2Cl-H_2O$ 触媒を用いるシス重合[81~84]のコバルトの原子価状態は（I）価とされている。[85,86] この系にはCS_2は H_2S, 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，CS_2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，CS_2が0価のコバルトブ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（25 g/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。

Bu_2Mg… Texas Alkyls 製の組成式 7.5 $Bu_2Mg \cdot AlEt_3$ の *n*－ヘプ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^{13}C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。但し測定溶剤にはベンゼンを用いた。

（測定条件）

装　　置：^{13}C NMR JEOL JNM PS－100

パ ル ス　幅 13 μsec（45°），繰返し時間 1.5 sec

測定温度 室温　溶剤 ベンゼン。　TMS 入り C_6D_6 を外部標準とした。

（測定試料）

アクリロニトリルは CaH_2 で脱水蒸留して用いた。水と $AlEt_2Cl$ の反応は 1 mol/ℓ の $AlEt_2Cl$ 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 $Co(acac)_3-AlEt_3-AlEt_2Cl-CS_2$ 触媒を用いるブタジエンの重合

$AlEt_3$ と $AlEt_2Cl$ 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。$AlEt_3$ よりも $AlEt_3$ と $AlEt_2Cl$ の混合した系が活性化効果は大きいが $AlEt_2Cl$ の割合が増えすぎると，却って低下した。$AlEt_3$ と $AlEt_2Cl$ のモル比が 65：35 位の所で最大活性を示した。CS_2 の副反応は $AlEt_3$ よりも還元力の弱い $AlEt_2Cl$ の割合が増えるのに従って減少した。CS_2 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。$AlEt_2Cl$ 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バルトへのエチル化を経由する CS_2 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。

Table 4－1 Polymerization of Butadiene with $Co(acac)_3-AlEt_3-AlEt_2Cl-CS_2$ Catalysts[a]

Experiment	Catalyst			Polymer yield	mp	η_{sp}/C	Recovery of CS_2
	$AlEt_3$ (mmol)	$AlEt_2Cl$ (mmol)	$AlEt_3/AlEt_2Cl$ (mol ratio)	(g)	(℃)	(dℓ/g)	(%)
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	206	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

a Polymerization conditions: benzene 860 mℓ, butadiene 85g; H_2O (about 0.03 mmol)－$AlEt_3$ (variable)－$AlEt_2Cl$ (variable)－$Co(acac)_3$(0.043 mmol)－CS_2(0.13 mmol) catalyst components added in this order; temperature 40℃, time 30 min; insoluble part with boiling n－hexane is more than 99% except 201, which was 50%.

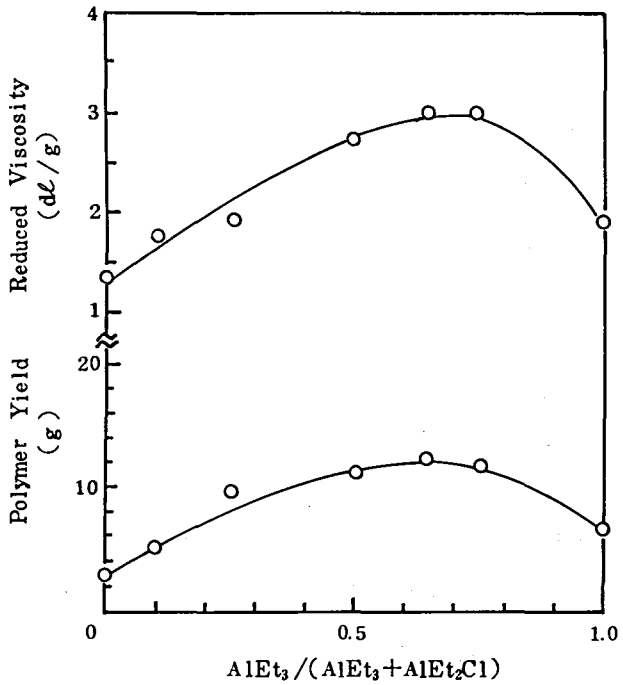


Fig. 4－1 Butadiene conversion to syndiotactic 1,2－polymer and reduced viscosity as a function of the $AlEt_3$/($AlEt_3$ + $AlEt_2Cl$) ratio.

Experimental conditions as in Table 4－1.

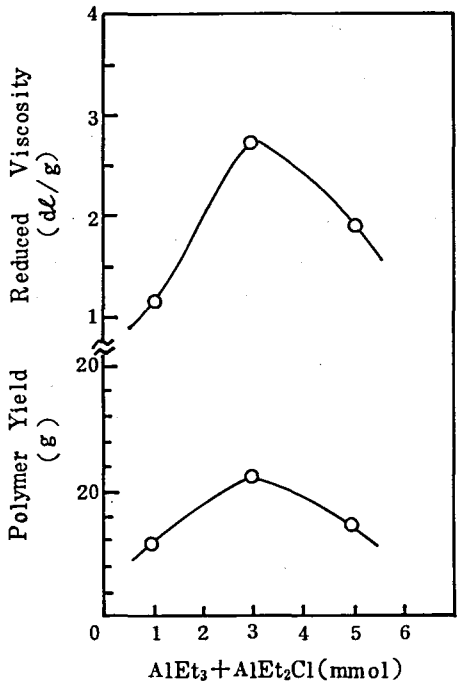


Fig. 4－2 Butadiene conversion to syndiotactic 1,2－Polymer and reduced viscosity as a function of $AlEt_3$ and $AlEt_2Cl$.

Experimental conditions as in Table 4－1.

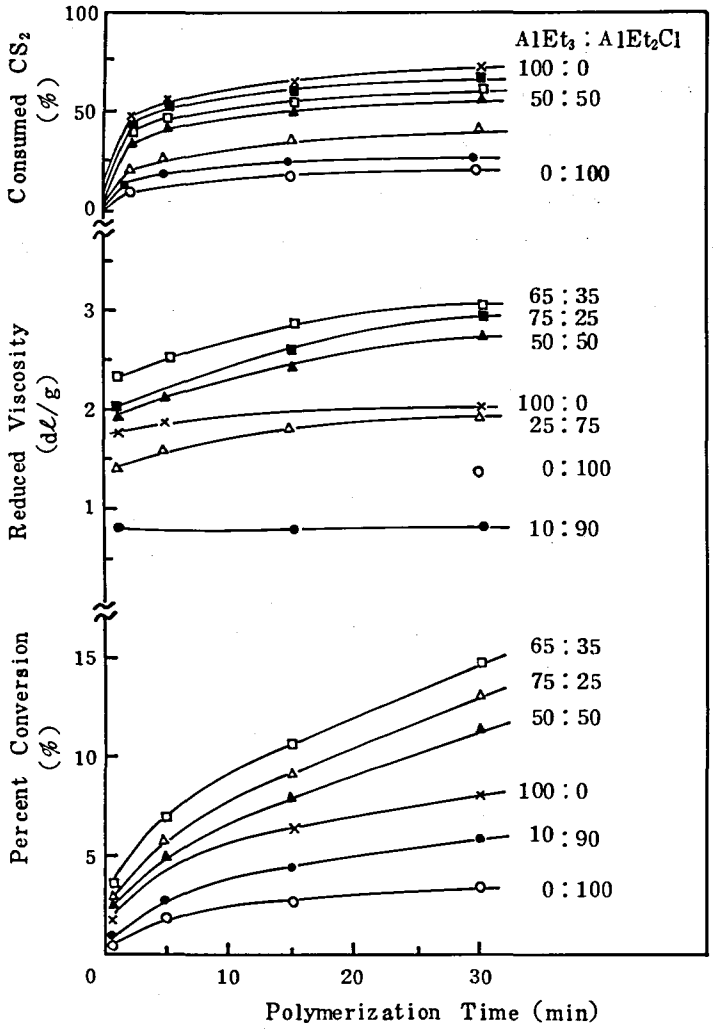


Fig.4−3 Conversion reduced viscosity and consumed CS_2 as a function of time and $AlEt_3/AlEt_2Cl$ ratio.

Experimental Conditions as in Table 4−1.

Table 4−2 Influence of $AlEt_3/(AlEt_3+AlEt_2Cl)$ Molar Ratio on Kinetic Parameters [$Co(acac)_3$−$AlEt_3$−$AlEt_2Cl$−CS_2 Catalyst System]

$AlEt_3/(AlEt_3+AlEt_2Cl)$ mol ratio	Kinetics parameter			
	kp ℓ/mol・min	kt ℓ/mol・min	[P*] × 10^5 mol/ℓ	ktr ℓ/mol・min
0.1	804	0.119	0.9	
0.25	899	0.100	1.39	0.255
0.5	1147	0.101	1.29	0.215
0.65	1650	0.126	1.20	0.281
0.75	1194	0.125	1.44	0.191
1.0	1591	0.275	1.29	

Polymerization Conditions: benzene 860 mℓ, butadiene 85g; H_2O (about 0.03 mmol) $AlEt_3$ (variable) $AlEt_2Cl$ (variable) $Co(acac)_3$ (0.045 mmol) CS_2 (0.13 mmol)

$AlEt_3$ + $AlEt_2Cl$ = 3 mmol

Catalysts components are added in this order. Temperature 40℃.

図 4－4 には，$H_2O-CS_2-AlEt_3-Co(C_4H_6)(C_8H_{13})$ 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 10℃ 以下の低温の場合，時間とともに上昇する傾向があるが，20℃ 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 20～30℃ 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 $H_2O-AlEt_3-Co(acac)_3-CS_2$の添加順序で行なった系とはほぼ同様の結果を与えた。

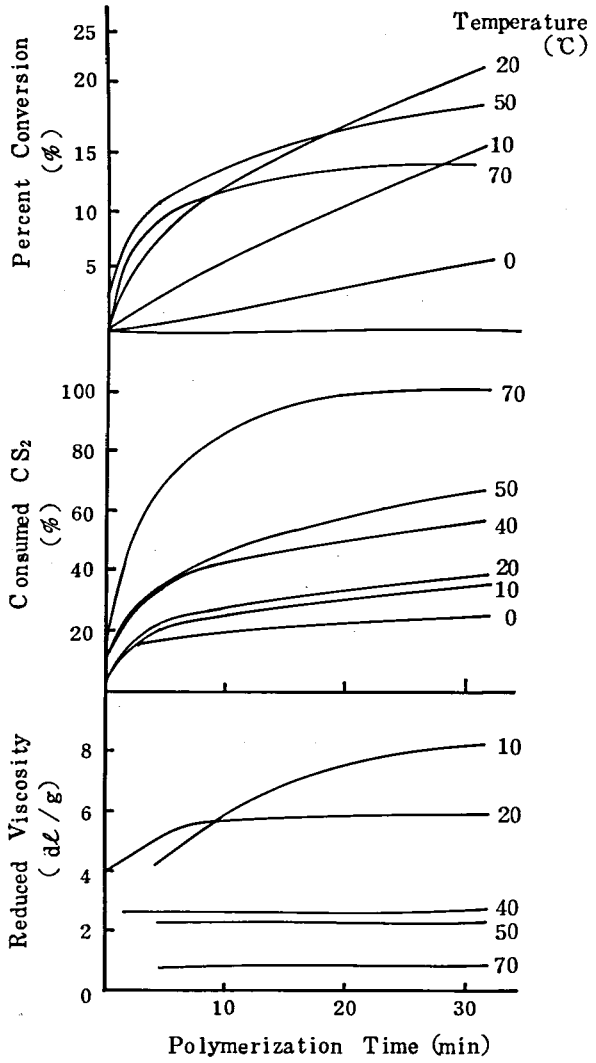


Fig.4－4 Butadiene conversion, consumed CS_2, and reduced viscosity as a function of time and temperature in the syndiotactic polymerization with $Co(C_4H_6)(C_8H_{13})-AlEt_3-H_2O-CS_2$ catalyst.

Polymerization conditions: benzene 860 mℓ, butadiene 85g; H_2O 1.5 mmol, $AlEt_3$ 3.0 mmol, CS_2 0.13 mmol, $Co(C_4H_6)(C_8H_{13})$ 0.045 mmol

4－3－2　Co(octoate)－$AlEt_2Cl$－H_2O－CS_2触媒を用いるブタジエンの重合

表 4－3 に Co(octoate)$_2$－$AlEt_2Cl$－H_2O 触媒によるブタジエン重合の触媒変量実験結果を示した。CS_2が Co－$AlEt_2Cl$－H_2O 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，$AlEt_2Cl$ 量の 3 倍モル以上のCS_2を加えても重合収量やミクロ構造は全く変らなかった。しかしながら，H_2O 量を極端に下げてコバルトより少なくするとCS_2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H_2O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。II 価の Co(octoate)$_2$が過剰の $AlEt_2Cl$ 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。H_2O と $AlEt_2Cl$ 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。H_2O 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CS_2と反応して s－PB が生成する。

Table 4－3　Polymerization of Butadiene with H_2O－$AlEt_2Cl$－Co(octoate)$_2$－CS_2 Catalysts[1)]

Experiment	Catalyst (mmol)				Polymer	Fractionation with boiling n-hexane							Recovery of CS_2
						Insoluble part			Soluble part				
							mp	η_{sp}/C	Microstructure				
	H_2O	$AlEt_2Cl$	Co(octoate)$_2$	CS_2	(g)	(%)	(℃)	(dℓ/g)	[η]	*cis*	1,2	*trans*	(%)
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	1.33	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

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

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

3) Co(C_4H_6)(C_8H_{13}) was used.

I価のコバルトを安定化する H_2O と $AlEt_2Cl$ 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。

$$2\,AlEt_2Cl + H_2O \longrightarrow \begin{matrix}Et\\Cl\end{matrix}\!>\!Al-O-Al\!<\!\begin{matrix}Et\\Cl\end{matrix} \qquad (4-1)$$

$$2\begin{matrix}Et\\Cl\end{matrix}\!>\!Al-O-Al\!<\!\begin{matrix}Et\\Cl\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}Et\\Cl\end{matrix}\!>\!Al-O-\underset{\underset{Cl}{|}}{Al}-O-Al\!<\!\begin{matrix}Et\\Cl\end{matrix} \qquad (4-2)$$

$$2\,AlEt_2Cl + H_2O \longrightarrow [(EtClAl)_2O]_{4.9} \qquad (4-3)$$

4−3−3　Co−$AlEt_2Cl$−H_2O−有機ドナー又は有機金属化合物−CS_2触媒を用いるブタジエンの重合

表 **4−4** には，Co−$AlEt_2Cl$−H_2O−CS_2 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−$AlEt_2Cl$−H_2O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。[92]ドナーの添加によりシス−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 $d\pi$ 軌道の電子密度を減少させるためと考えた。

ここでは，CS_2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，ジグライムなどポリエーテルでは 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プレックスをつくり，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 $AlEt_{1.5}Cl_{1.5}$，$AlEtCl_2$を用いてCS_2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。

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

表 **4−5** に $AlEt_2Cl$−H_2O−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，シスポリブタジエンが主生成物のジオキサン系ではケミカル

Table 4—4 Polymerization with $Co(octoate)_2$—$AlEt_2Cl$—Additive—CS_2 Catalyst[a]

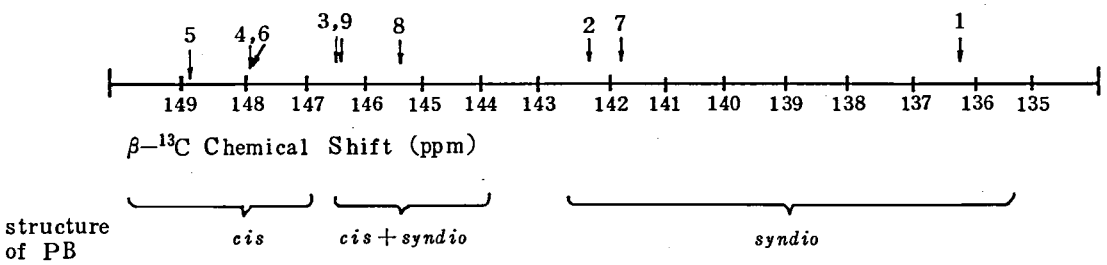
Experiment	Additive	Polymer yield (g)	mp (℃)	s—PB content (%)
601	$CH_3O(CH_2CH_2O)_2CH_3$	1.05	201	>95
602	$CH_3O(CH_2CH_2O)_3CH_3$	1.56	197	>95
603	Tetrahydrofuran	3.74	203	35
604	$(CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2$	8.49	202	8
605	Dioxane	10.02	205	2
606	Diphenyl ether	17.50	···	0
607	Dimethyl fumarate	1.75	201	>95
608	$CH_3COOC_2H_5$	2.46	203	85
609	$(CH_3)_2CO$	2.52	204	70
610	CH_3OH	12.77	···	0
611	$(CH_3)_2NCHO$	1.74	203	>95
612	$(C_2H_5)_3N$	2.51	204	75
613	CH_3CN	2.45	203	35
614	Pyridine	6.08	201	10
615	Triphenylamine	16.32	···	0
616	$(CH_3)_2SO$	1.51	203	>95
617	Triphenylphosphineoxide	2.09	201	85
618	Trimethylphosphate	2.21	201	>95
619	Trimethylphosphite	0	···	···
620	Triphenylphosphite	0	···	···
621	Methyloleate	3.74	202	30
622	$AlEt_3$	7.4	212	>95

a Polymerization conditions: benzene 190 mℓ, butadiene 18.7 g; H_2O (0.12 mmol), CS_2 (0.075 mmol), $AlEt_2Cl$ (1 mmol), additive (0.3 mmol), $Co(octoate)_2$ (0.012 mmol), with catalysts components added in this order; temperature 20—25℃, 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℃.

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

No.	Organo-aluminum	H_2O/Al mol ratio	Organic donor (donor/Al mol ratio)	Chemical shift[1] (this work)	ppm from[2] TMS
1	None	…	…	136.15	136.5
2	$AlEt_3$	0	…	142.21	…
3	$AlEt_2Cl$	0	…	146.25	146.2
4	$AlEt_{1.5}Cl_{1.5}$	0	…	147.94	147.0
5	$AlEtCl_2$	…	…	…	148.9
6	$AlEt_2Cl$	0.178	…	147.89	…
7	$AlEt_2Cl$	0.178	Diglyme (0.3)	141.78	…
8	$AlEt_2Cl$	0.178	Iso-amyl ether (0.3)	145.37	…
9	$AlEt_2Cl$	0.178	Dioxane (0.3)	146.39	…

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）$AlEt_2Cl$ と同程度であり，シンジオタクチック 1,2－ポリブタジエンのみを生成するジグライム系のケミカルシフトは $AlEt_3$ と同程度になっている。

図 4－5 には，H_2O－$AlEt_2Cl$－Co(octoate)$_2$－methyl oleate－CS_2 触媒ブタジエン重合において H_2O と methyl oleate の濃度を変化させた時の結果を示す。H_2O－$AlEt_2Cl$－Co(octoate)$_2$ 触媒に methyl oleate を加えるとシス重合収量は低下し，CS_2 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)$_2$－$AlEt_2Cl$－H_2OにCS_2と有機金属を加えた系の重合結果を示す。$AlEt_3$, BuLi, Et_2Mg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。$AlEt_3$, BuLi, Et_2Mg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。$AlEt_3$ではCo(I)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$AlEt_3$にH_2O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

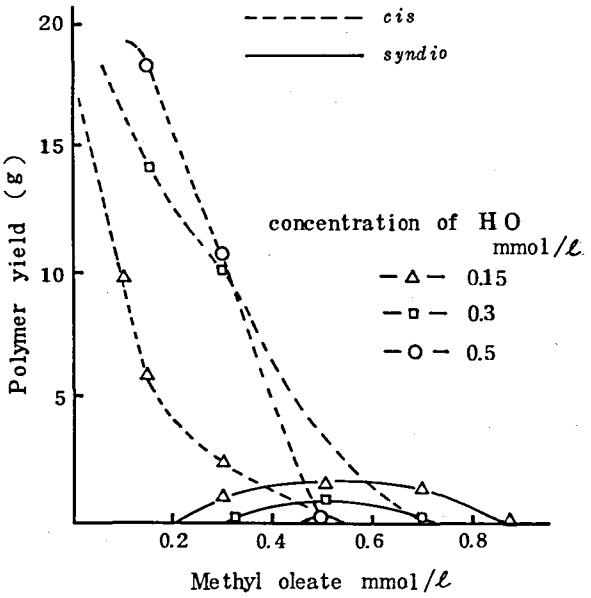


Fig.4－5 Polymer yield of *cis*－1,4 (---) and syndiotactic 1,2 (—) polymer as a function of methyl oleate.

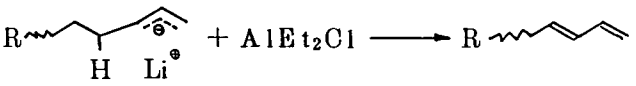
H_2O concentration: (△) 0.15, (□) 0.3, (○) 0.5 mmol/ℓ. Polymerization conditions as in Table 4－4.

表 4－6 Co(octoate)$_2$－AlEt$_2$Cl－H_2O－有機金属－CS_2 触媒を用いるブタジエンの重合

	Addition Order of Catalyst Components (Amount of catalyst, mmol/ℓ)	Polymer yield (g)	s－PB Content (%)	s－PB mp (℃)	s－PB $\eta_{sp/C}$	Recovery of CS_2 (%)
1	H_2O (1.11) → $AlEt_2Cl$ (2.92) → $AlEt_3$ (2.32) → Co(octoate)$_2$ (0.043) → CS_2 (0.13)	22.6	>95	206	5.01	36
2	H_2O (1) → $AlEt_2Cl$ (4) → *n*-BuLi (2) → Co(octoate)$_2$ (0.043) → CS_2 (0.13)	33.7	>95	205	6.29	50
3	[H_2O (1) → $AlEt_2Cl$ (4) → *n*-BuLi (2)] → Co(octoate)$_2$ (0.043) → CS_2 (0.13)	35.4	>95	206	5.07	57
4	*n*-BuLi (2) → [H_2O (1) － $AlEt_2Cl$ (4)] → Co(octoate)$_2$ (0.043) → CS_2 (0.13)	0.85	>95	—	—	0.1
5	*n*-BuLi (2) → H_2O (1) → $AlEt_2Cl$ (4) → Co(octoate)$_2$ (0.043) → CS_2 (0.13)	34.8	>95	206	6.56	59
6	H_2O (1.5) → $AlEt_2Cl$ (4) → Bu_2Mg (1.5) → Co(octoate)$_2$ (0.043) → CS_2 (0.13)	22.4	>95	206	8.20	60
7	H_2O (1.5) → $AlEt_2Cl$ (4) → [$AlEt_3$ (4) － H_2O (3.5)] → Co(octoate)$_2$ (0.043) → CS_2 (0.13)	37.1	11.8	206	2.70	—
8	H_2O (1) → [$AlEt_2Cl$ (4) － $Al(i\text{-}Bu)_2H$ (4)] → Co(octoate)$_2$ (0.043) → CS_2 (0.13)	0.51	>95	206	0.74	0

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

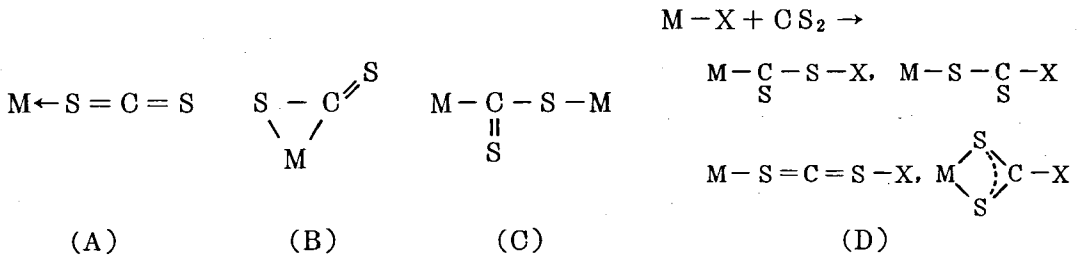
た。系内でエチルクロルアルミノキサンとエチルアルミノキサンが共存し，エチルアルミノキサンが0価のコバルトを安定化し，エチルクロルアルミノキサンがⅠ価のコバルトを安定化するためと考えられる。有機金属にn-BuLiを用いた場合，触媒の添加順序が重合収量とCS_2の回収率に大きい影響を与えた。n-BuLiがブタジエンと接触した後$AlEt_2Cl$又はエチルクロルアルミノキサンと反応するとCS_2と著しく反応性の高い化合物が生成するものと考えられる。ジエチルアルミニウムハイドライド，$AlEt_2H$は$AlEt_3$と比較してCS_2と反応性が高く，特にCoが存在する時は著しい。式(4-4)の反応が起っているかもしれない。



(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H_2Oを反応させた後$AlEt_2Cl$と反応させると，高いシンジオ重合活性が得られた。$AlEt_3$の代りに$AlEt_3$と$NaOH$の反応物[95]($Na[Et_3Al-O-AlEt_2]$)を用いることもできる。その場合，$AlEt_3$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，$Co(C_4H_6)(C_8H_{13})$には反応して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π-配位によるものと考えられる。



4-3-4 Co-有機アルミニウム-CS_2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

Co-有機アルミニウム-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Coの影響を検討した。CoにはⅢ価の$Co(acac)_3$と0価の$Co(C_4H_6)(C_8H_{13})$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$Co(C_4H_6)(C_8H_{13})$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。

$AlEt_2Cl-CS_2-Co(C_4H_6)(C_8H_{13})$の場合，$H_2O$は少ないのでⅠ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。

$AlEt_2Cl-CS_2-Co(acac)_3$を用いた場合，Ⅰ価まではかなりの速さで進むがシ

Table 4−7 Polymerization with CS_2−Organoaluminum − $Co(acac)_3$ or $Co(C_4H_6)(C_8H_{13})$[a]

Experiment	Organoaluminum	$Co(acac)_3$ Polymer yield (g)	Fractionation Insoluble HI (%)	Insoluble η_{sp}/C (dℓ/g)	Soluble [η] (dℓ/g)	Soluble *cis* content (%)	$Co(C_4H_6)(C_8H_{13})$ Polymer yield (g)	Fractionation Insoluble HI (%)	Insoluble η_{sp}/C (dℓ/g)	Soluble [η] (dℓ/g)	Soluble *cis* content (%)
1	None						2.21	100	0.91	…	…
2	$AlEt_3$−0.5H_2O	15.0	100	5.08	…	…	17.8	100	5.03	…	…
3	$AlEt_2Cl$	3.52	15	2.72	0.46	77	6.72	81	2.81	0.23	79
4	$AlEt_{1.5}Cl_{1.5}$	69.5	0	…	1.83	97	2.70	1	…	1.82	96
5	$AlEt_3$−0.5H_2O						37.1	100	3.13	…	…
6	$AlEt_2Cl$	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

a Polymerization conditions: benzene 860 mℓ, butadiene 85g; addition order; benzene+butadiene−CS_2−aluminum compounds−cobalt compounds except 2 and 5, where benzene+butadiene−H_2O−$AlEt_3$−cobalt compounds−CS_2; catalyst; $Co(C_4H_6)(C_8H_{13})$ was prepared *in situ* from the reaction of $Co(acac)_3$, $AlEt_3$, and butadiene; organoaluminium 3mmol, CS_2 0.13mmol, cobalt compounds 0.045mmol (1−4) or 0.25mmol (5−8); temperature 25℃, time 30min; 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。$AlEt_{1.5}Cl_{1.5}$ を用いた系でも同様な結果が得られた。即ち $Co(C_4H_6)(C_8H_{13})$ 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。$Co(C_4H_6)(C_8H_{13})$−$AlEt_{1.5}Cl_{1.5}$ 触媒のシス重合を 25℃で 30 分行なった後，CS_2 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−1,3−ペンタジエンとの共重合

$Co(C_4H_6)(C_8H_{13})$−CS_2 触媒を用いるシンジオタクチック重合時のジエンモノマーの影響をイソプレン，トランス−1,3−ペンタジエンについて検討した。結果を表4−8に示す。イソプレン，ペンタジエ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 ^{13}C NMR スペクトルからイソプレン又はペンタジエンがブ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，ペンタジエンともブタ

ジエ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。$Co(octoate)_2-AlEt_3-H_2O-CS_2$ 触媒イソプ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 $Co(C_4H_6)(C_8H_{13})-CS_2$ ではイソプ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，ペンタジエンの場合かなり小さい値が得られた。ペンタジエン共重合体ではペンタジエ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。

表4－8　*s*－PB 重合反応に及ぼす Ip, Pd の影響

	モノマー（mmol）			Pd又は Ip/Bd モル比	重合収量 (g)	mp (℃)	η_{sp}/C	ポリマー中の Pd/Bd or Ip/Bd	シンジオタクティシティ (%)
	Pd	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

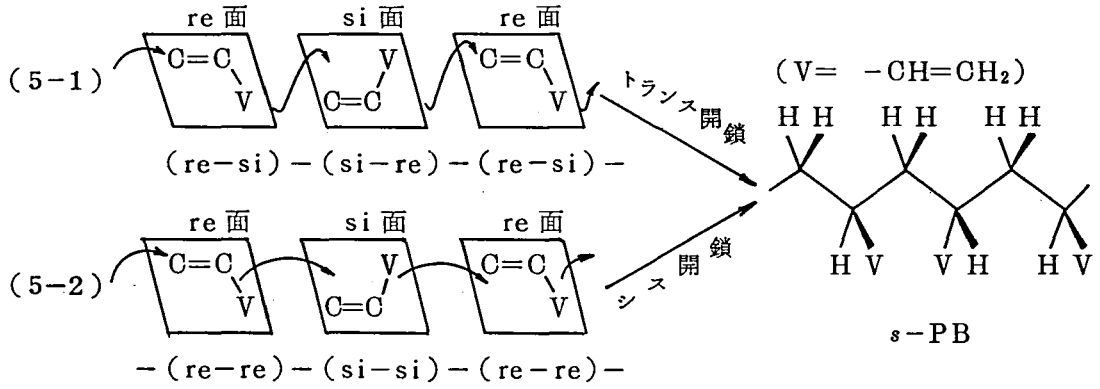
（重合条件）

モノマー／ベンゼン 85 mℓ $\xrightarrow{40℃}$ CS_2 0.6 mmol/ℓ → 〔Co-Bd〕 0.74　　40℃，60分重合

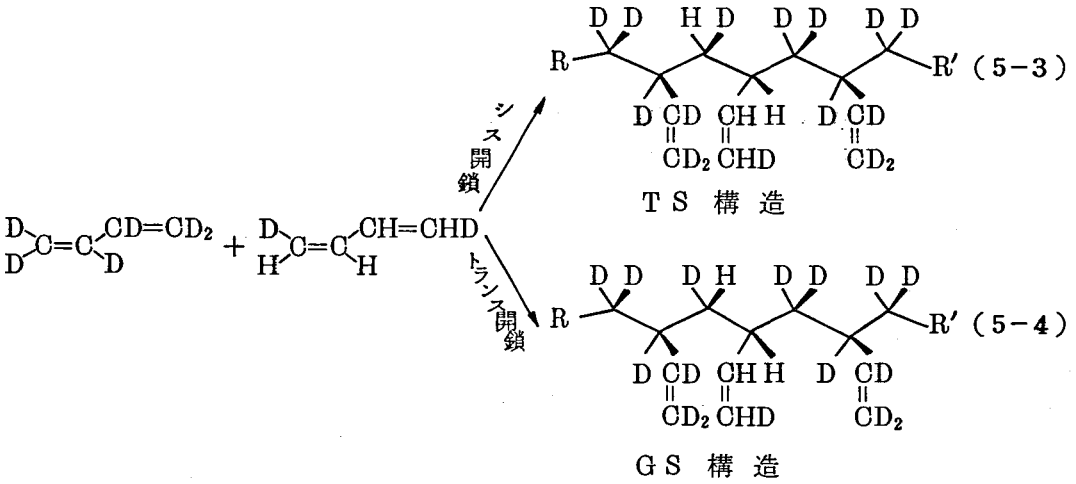
第5章　成長反応の立体化学と活性種の構造

§5－1　緒　　言

シンジオタクチック 1，2 ポリブタジエ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 d^6－ブタジエン（C_4D_6）とシス，シス 1，4 －d^2－ブタジエン（C，C－d^2－$C_4H_4D_2$）共重合体の ^{1}H 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 J_{GS}，J_{TS} は次式で表わされる。[101]

$$J_{GS} = P_{TT}J_g + P_{GG}J_t \qquad (5\text{－}5)$$

$$J_{TS} = P_{TT}J_t + P_{GG}J_g \qquad (5\text{－}6)$$

P_{TT}，P_{GG} は TT 構造，GG 構造をとるコンフォーマーの確率
J_t，J_g はトランス及びゴーシュカップリング定数

シンジオタクチック 1, 2 －ポリブタジエンの場合，明らかに$J_{TT} > J_{GG}$ でありJ_g, J_t は約2及び約12 Hz であるので，カップリング定数が，7 Hz よりかなり大きい時はTS構造に，7 Hz 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 C_4D_6 と *cis, cis*－d^2－$C_4H_4D_2$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。

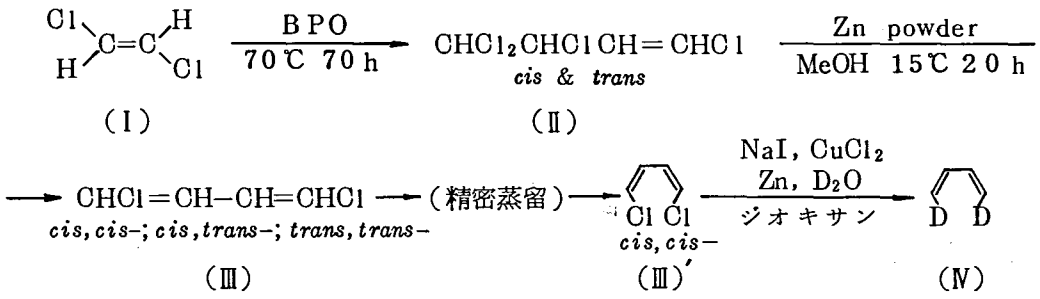
得られたカップリング定数の値から s－PB の o－DCB 溶液中の 150 ℃ におけるコンフォメーションを考察した。

§5－2 実　　験

C_4D_6 は Merck & Dohme 社製アイソトープ純度98％以上のものを使った。

5－2－1　シス，シス－1, 4－d^2－ブタジエン（*cis, cis*－d^2－$C_4H_4D_2$）の合成

cis,cis－d^2－$C_4H_4D_2$ は，Porri, Aglietto の方法[102]により合成した。



5－2－1－1　1, 3, 4, 4－テトラクロロブテン－1（II）

（I）1260 g，BPO 31.4 g をオートクレーブで 70 ℃ 70 時間反応した。（I）を 367 g 回収，（II）を 417 g 得た（49℃/2～54℃/3.5 mmHg）。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 ピークを示す。

Mass No.		87	51	122	89	124	50	88	86	61	62	126	52	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	B	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（III）

（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つのピ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，35cmの回転バンド式蒸留装置を用いて87mmHg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。

表5－1　蒸留条件とシス，シス－体含量

還流時間（sec）／滴	流出時間（sec）／滴	還流比	温度（℃）	シス，シス体含量（％）
25	25	1	35	77
15	30	2	40	86
15	90	6	40	97.9
25	100	4	41	99.3

5－2－1－3　*cis, cis*－d^2－$C_4H_4D_2$（Ⅳ）

純度98.4％のシス，シス体（Ⅲ′）から，Porri，Aglietto の方法[102]を用いてClをDに置換した。（Ⅲ′）6.5gからドライアイスメタノール温度でトラップして1.3mℓの *cis, cis*－1，4－d^2－ブタジエン（Ⅳ）を得た。1，4－位へのD化率は^{1}H 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

200mℓの3つ口フラスコに2.7gのC_4D_6，0.49gの *cis, cis*－d^2－$C_4H_4D_2$を含むベンゼン溶液110mℓを入れ，CS_2 0.14mmol添加後32℃にして$Co(C_4H_6)(C_8H_{13})$のベンゼン溶液を0.0363mmol加え重合を開始した。5分後と30分後に0.0242mmolずつの合計0.0847mmolの$Co(C_4H_6)(C_8H_{13})$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$Co(C_4H_6)(C_8H_{13})$のベンゼン溶液はベンゼン中ブタジエン存在下に$Co(acac)_3$と$AlEt_3$を室温で1分反応させ（2/2.1/100mmol），直ちにブタジエン，ベンゼンを減圧下に留去した後，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1.33ppmのダブレットよりカップリング定数が8.98Hzと求められ

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－ポリブタジエ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′XX′スピンモデル[104]を適用し，上述の8.98Hz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。Zymonas[105]らは中融点の s－PB（合成法から推定すると150℃程度）の o－ジクロルベンゼン溶液の120℃における ^{1}H 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。

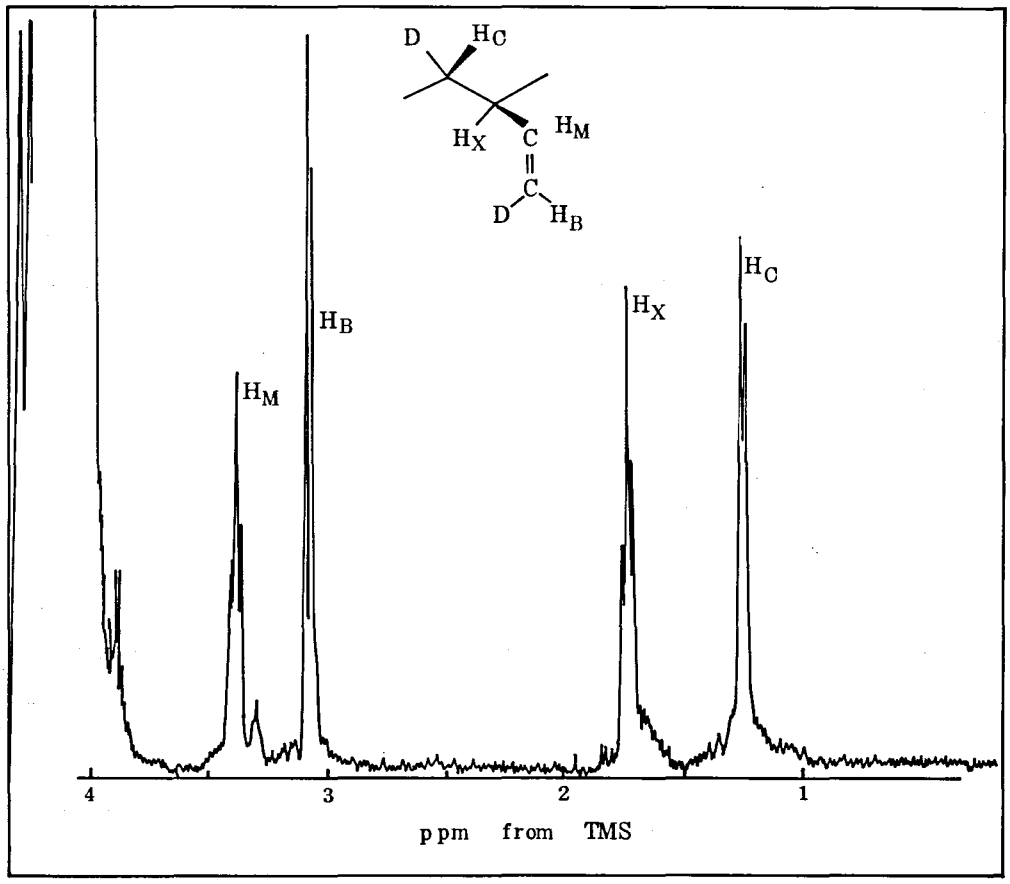


図5－1　共重合体の ^{1}H NMR スペクトル

〔測定条件　150℃，10wt% in o-DCB：d^4－o－DCB（3：1）〕

ν_C＝1.28 ppm	ν_X＝2.26 ppm	ν_B＝4.96 ppm	ν_M＝5.57 ppm
(251.37 Hz, 260.35 Hz)	(441.69 Hz, 450.67 Hz, 459.25 Hz)	(983.34 Hz, 993.51 Hz)	(1101.24 Hz, 1110.02 Hz, 1119.39 Hz)

s−PB重合の活性種の構造は第3章において $Co(C_4H_6)(C_8H_{13})$ 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−π−アリル構造の生長末端が Co に配位し，さらに，ブタジエンはシス−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−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(II)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)のようなブタジエ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。

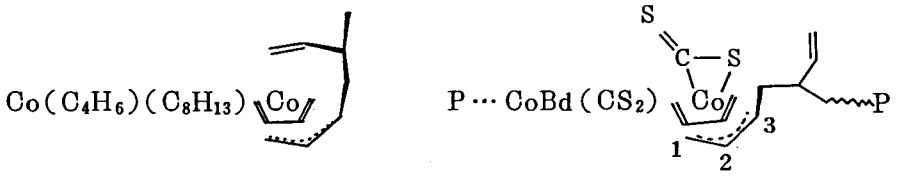


図5−2　鎖状2量化と s−PB 重合の活性種の構造

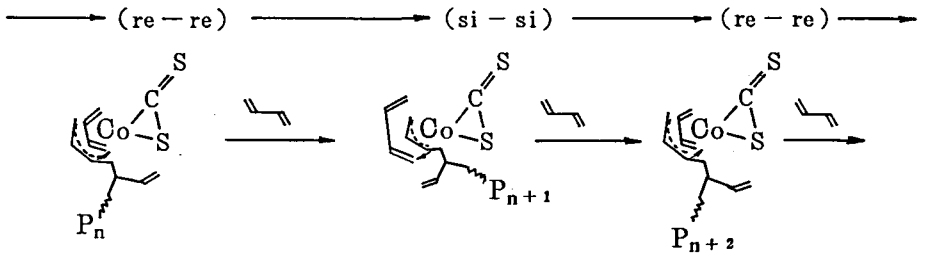


図5−3　Co−CS_2系触媒によるシンジオタクチック重合モデル

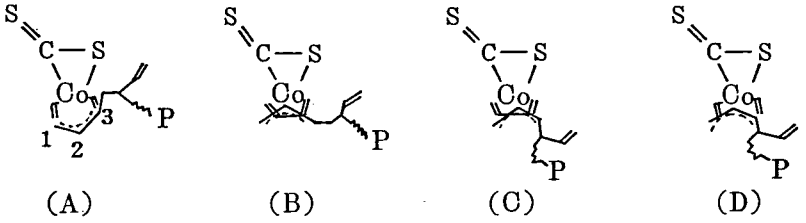


図5−4　活性種の異性化構造

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ピレン(s−PP)との比較において検討した。式(5−5)と(5−6)より，

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

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 の方がバラツキが少ないので $J_g = 2$ 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−ジクロルベンゼン中150℃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。

$$\text{-}(TT)_{1.6}(GG)(TT)\text{-}_n$$

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−PP[101]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]

Table 5 − 2　Trans and Gauche Coupling Constants

J_t	J_g	Literature
9.2	1.9	M. Karplus, J. Chem. Phys., 30, 11 (1959)
16.0	2.5	K. L. Williamson and Johnson, J. Am. Chem. Soc., 83, 4623 (1961)
11.0	3.5	R. U. Lemienx and W. J. Lown, Can. J. Chem., 42, 893 (1964)
14.3	3.1	R. J. Abraham, Mol. Phys., 5, 513 (1962)
12.1	2.5	R. A. Wohl, Chimica, 18, 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	9.2	N. Sheppard and J. J. Turner, Proc. Roy. Soc., A252, 506 (1959)
15.3	3.4	
10.5	3.0	
16.35	2.01	
10.25	2.01	H. S. Gutowsky, G. G. Belford and P. E. Mcmahon, J. Chem. Phys., 36, 3353 (1962)
12.5	1.5	F. A. Bovey, F. P. Hood, E. W. Anderson and L. C. Snyder, J. Chem. Phys., 42, 3900 (1965)

Table 5-3 Conformation of Syndiotactic PB and PP[1)]

NMR parameters		Syndiotactic 1, 2-polybutadiene	Syndiotactic polypropylene[2)]
Data (Hz)	J_{TS}	8.98	8.3
	J_{GS}	4.67	4.8
	J_g	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

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

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－CS_2 触媒および Co$(C_4H_6)(C_8H_{13})$－CS_2 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－PB[111] 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 ^{1}H 及び ^{13}C 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。ポ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 K_V^{100} を求めておき $K_V/K_V^{100} \times 100$ 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

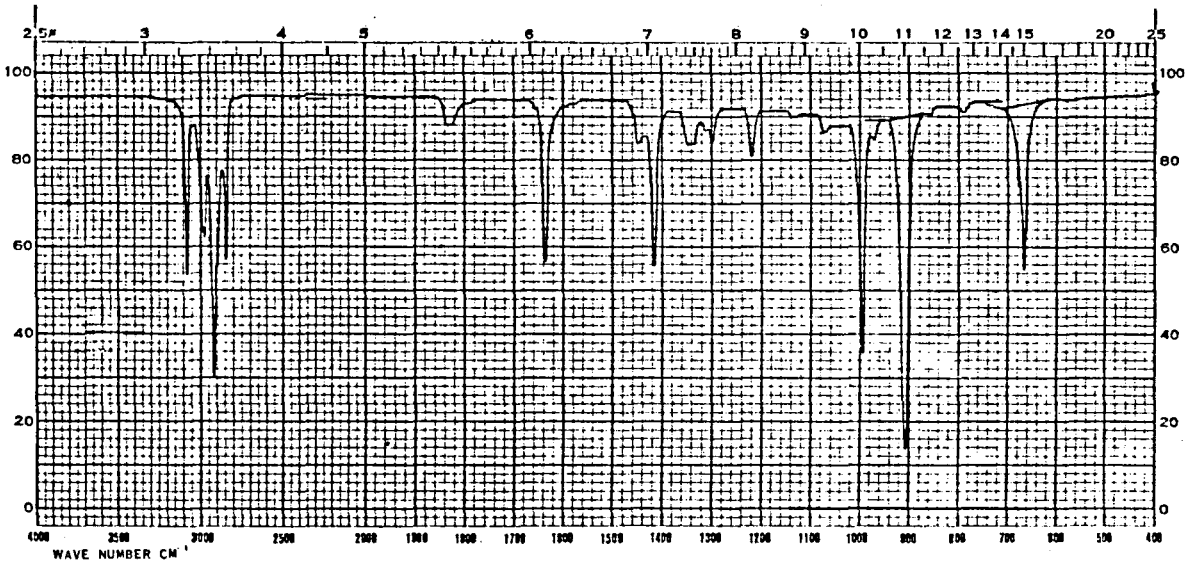


図6－1　シンジオタクチック 1,2－ポリブタジエンのIR スペクトル（KBr 錠剤法）

表6－1　K_V 値

試　料	mp (℃)	1,2－含量（％）（^{1}H NMR）	K_V 値の再現性		
			①	②	③
C－87	185.5	93.3	2.10	2.11	—
C－90	189.0	94.2	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－ジクロルベンゼンに全く不溶の試料

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Dc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　^{1}H及び^{13}C NMRの測定

（装置と測定）

測定にはJNM－FX200FTを用い，^{1}H NMRは199.55MHz，^{13}C NMRは全プロトンデカップリングのもと50.15MHz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口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 mmφのサンプル管に精製した s－PBを秤量していれ減圧－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）1mℓ，d^4－o－DCB 1mℓ，TMS 25μℓを加えた。さらに150℃で溶液の高さが55－58mmになる様にo－DCBを追加（約0.25mℓ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，d^4－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/volℓ％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/volℓ％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

表6－2　標準ポリスチレンの測定

No.	Mw　Mw/Mn（カタログ値）		$[\eta]^{o\text{-}DCB}_{140℃}$ (g/mℓ)	$[\eta]$-Mw	GPCの測定			$\Delta\left(\frac{Mw}{Mn}\right)$
					Mw	Mn	Mw/Mn	
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	25.6	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	—	—	—	—

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。標準ポ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$[\eta]$及び GPC を140℃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のバラツキが最小となるα，及びその時のKである。

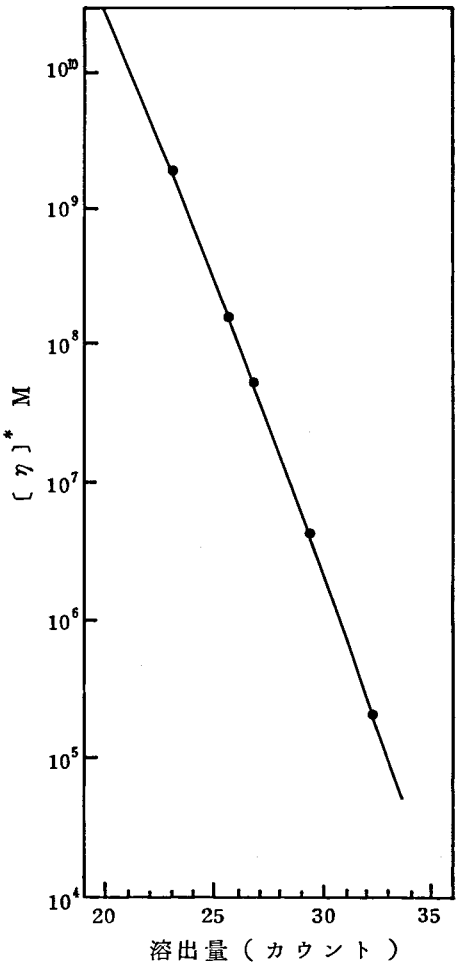


図6－2　汎用較正曲線

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

結晶と非晶の分離は$2\theta = 8 \sim 30°$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。

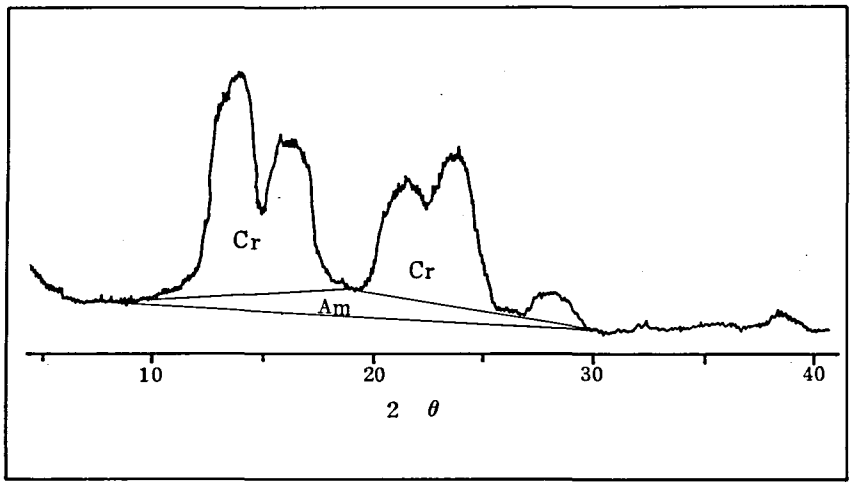


Fig.6－3 X-ray diffraction curve of syndiotactic 1,2-polybutadiene

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

§6－3 結果と考察

6－3－1 高温溶液における s－PB の劣化

s-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GPC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℃o-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℃に16時間放置した後も^{1}H NMRスペクトルには全く変化がみられなかった。

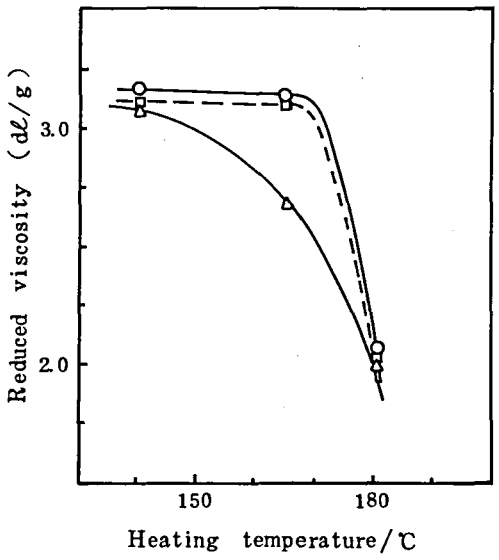


Fig.6−4 Degradation of s−PB heated in solution for 2h.

(○ … o−DCB
□ … tetralin distilled before use
△ … tetralin)

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

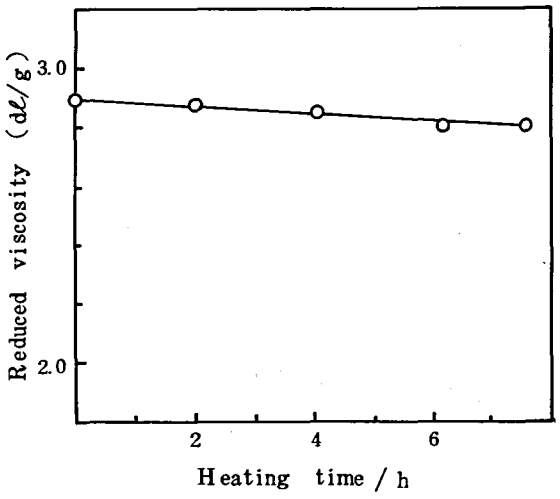


Fig.6−5 Decrease in reduced viscosity of s−PB heated in o−DCB solution at 140°C in air.

6−3−2 ^{1}H NMRスペクトル（1, 2− 含量の測定）

融点が200℃及び208℃のs−PBの200MHz ^{1}H 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，1.33，2.29，4.97，5.58 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] 2.11と5.39 ppmに1, 4−構造に基づく非常に小さいピークがみられる。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ピ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。

$$1,2\text{構造含有率}(\%) = 400 \cdot I / (2 + 3I) \qquad (6-1)$$
$$I = I(1.33)/I(2.29)$$

（I（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 のピ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℃及び208℃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℃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^{1}H 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−ポリブタジエン（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。

208℃の^{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_4D_6−*cis*，*cis*−1, 4−d^2−$C_4H_4D_2$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−d^4 − ブタジエン）の値及びこれらの値を代入して図6−6の208℃の*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。

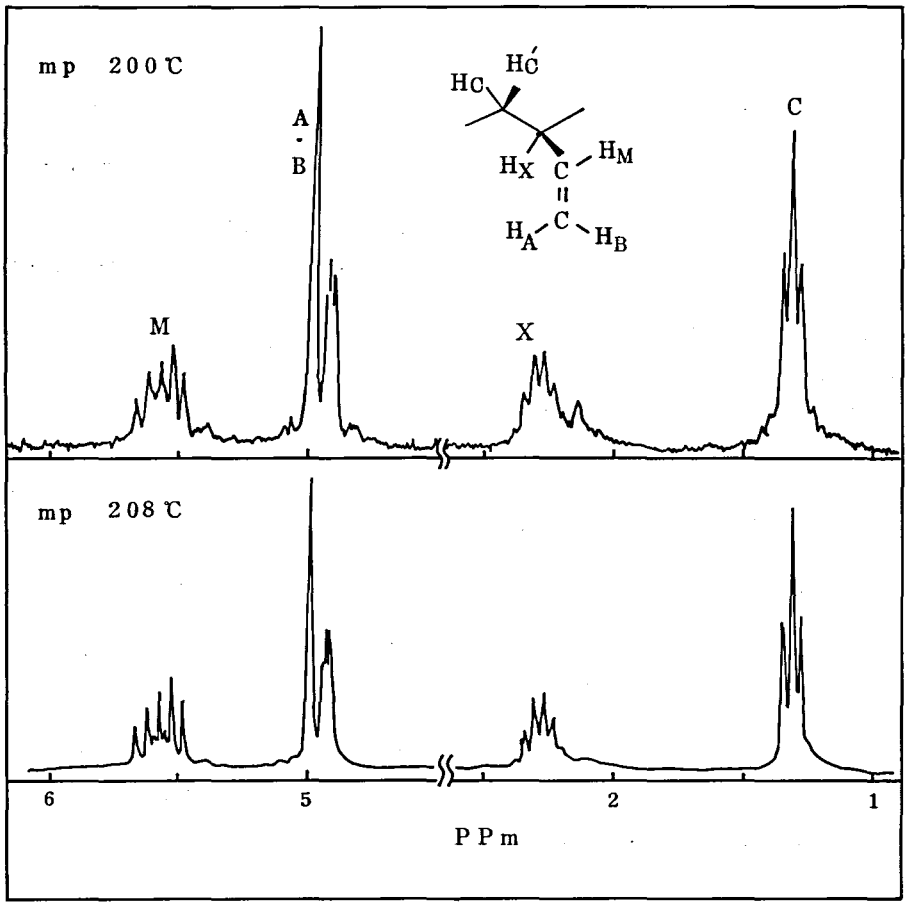


Fig. 6−6 ^{1}H−NMR spectra of syndiotactic 1, 2−polybutadiene

$\nu_C = \nu_{C'} = 1.33$ ppm　　$\nu_X = 2.29$ ppm　　$\nu_M = 5.58$ ppm

257.59 Hz	438.72 Hz	1095.95 Hz
264.40 Hz	446.05 Hz	1104.74 Hz
271.24 Hz	453.37 Hz	1114.01 Hz
	460.45 Hz	1122.80 Hz
	467.53 Hz	1132.08 Hz
	474.85 Hz	

$\nu_A = 4.97$ ppm

$\nu_B = 4.98$ ppm

983.89 Hz	$J_{CC'} = -14.00$ Hz	$J_{BM} = 10.53$ Hz
987.31 Hz	$J_{C'X} = 8.98$ Hz	$J_{AM} = 17.66$ Hz
989.26 Hz	$J_{CX} = 4.89$ Hz	$J_{MX} = 8.55$ Hz
999.51 Hz	$J_{AB} = 1.95$ Hz	

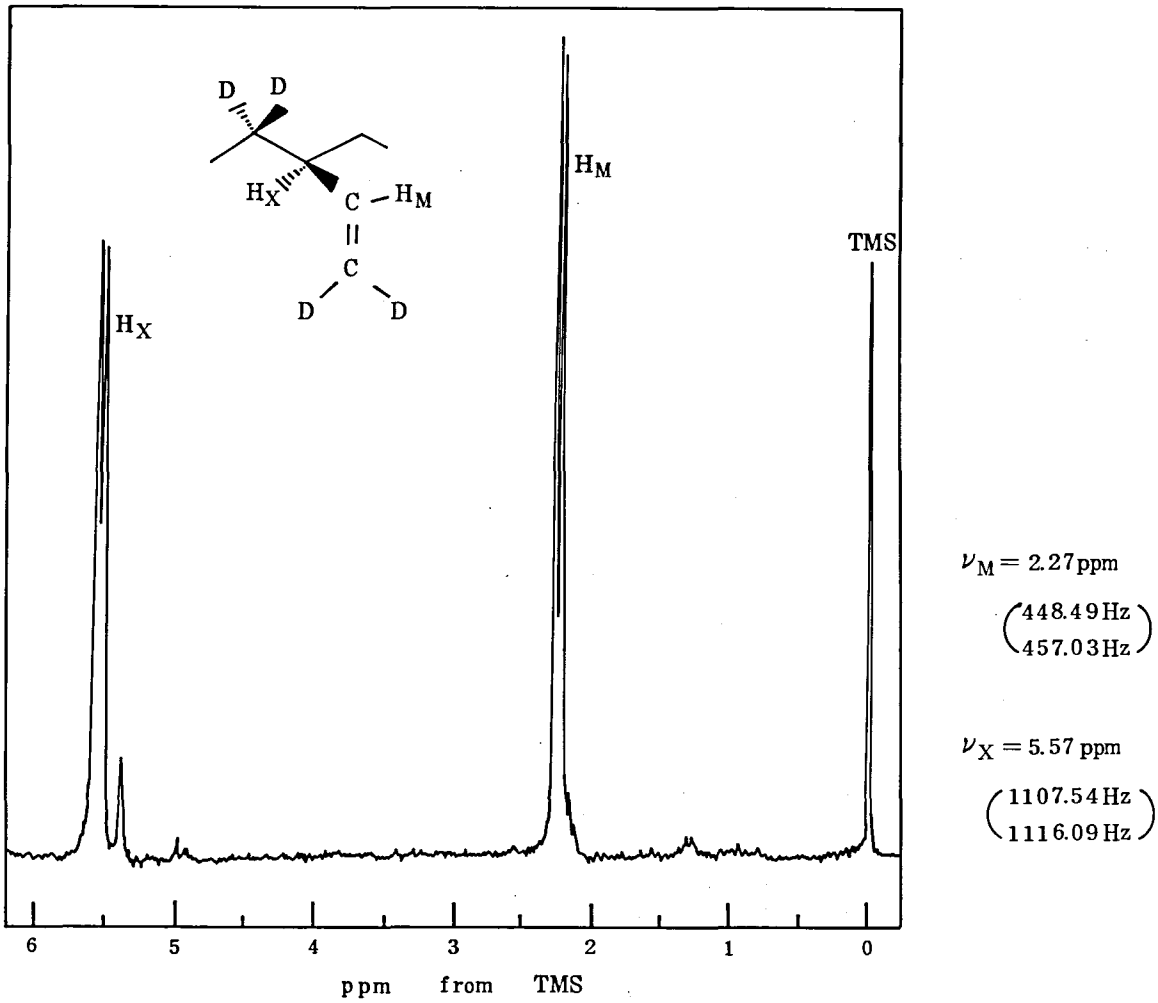
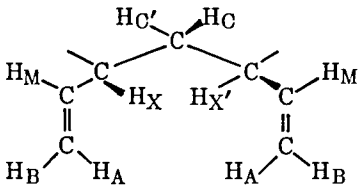


Fig. 6–7 ^{1}H–NMR spectrum of syndiotactic 1,2–poly (1,1,4,4–d^4–butadiene)

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



Chemical 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	J_{AM}	16.24	17.3
H_A	4.97	4.87	$J_{AX'}$	…	−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
			$J_{CC'}$	…	−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℃; measurement in o–DCB at 150℃
2) Zymonas et al.: s–PB about 155℃, presumed from the preparation; measurement in o–DCB at 120℃.

6-3-3　^{13}C NMR スペクトル

図6-8に融点200℃の s-PBの ^{13}C 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℃と156℃の s-PBの飽和炭素部分の ^{13}C NMRスペクトルを示す。

1,2構造を有するポリブタジエンの ^{13}C 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。

飽和炭素部分のピークの帰属には荒木らの手法[127]を用いた。即ちGrant[130]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_l 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_l，B_c の値を表6-4に示す。

$$\delta_C\,(\mathrm{ppm}) = -2.35 + \sum_l A_l m_l + \sum_C B_c . n_c \qquad (6\text{-}2)$$

δ_C … 化学シフトの予想値（TMS基準）
m_l： 注目炭素から1番目にあたる炭素数
n_c： 注目炭素に対し補正を要する不飽和炭素グループ数
A_l： 1番目の炭素の影響量
B_c： 補正を要する二重結合の影響量

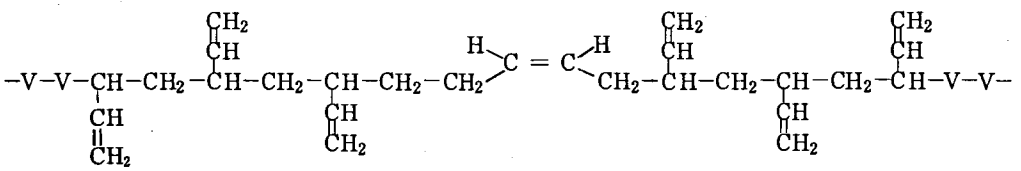
表6-4　A_l と B_c

(carbon)	A_l	(carbon)	B_C
α	8.61±0.18	2°(3°)	−0.96
β	9.78±0.16	3°(2°)	−1.79
γ	−2.88±0.10	C (α)	−1.77
δ	0.37±0.14	C (γ)	−0.50
ε	0.06±0.13		

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 (α)：α位にオレフィン性シス炭素をもつ炭素
C (γ)：γ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6-4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ピークの帰属に認意性が残るものには＊印をつけた。



計算
ケミカルシフト　39.44, 42.27, 39.38, 41.84, 41.39, 35.90, 25.37　　34.13, 41.89, 41.84, 39.38, 42.27, 39.44
（実測値）　(39.45) (42.25) (39.45) (41.80)* (41.45)* (36.10) (25.42)　　(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−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ピークが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におけるシス 1,4−構造の分布はランダムと結論された。

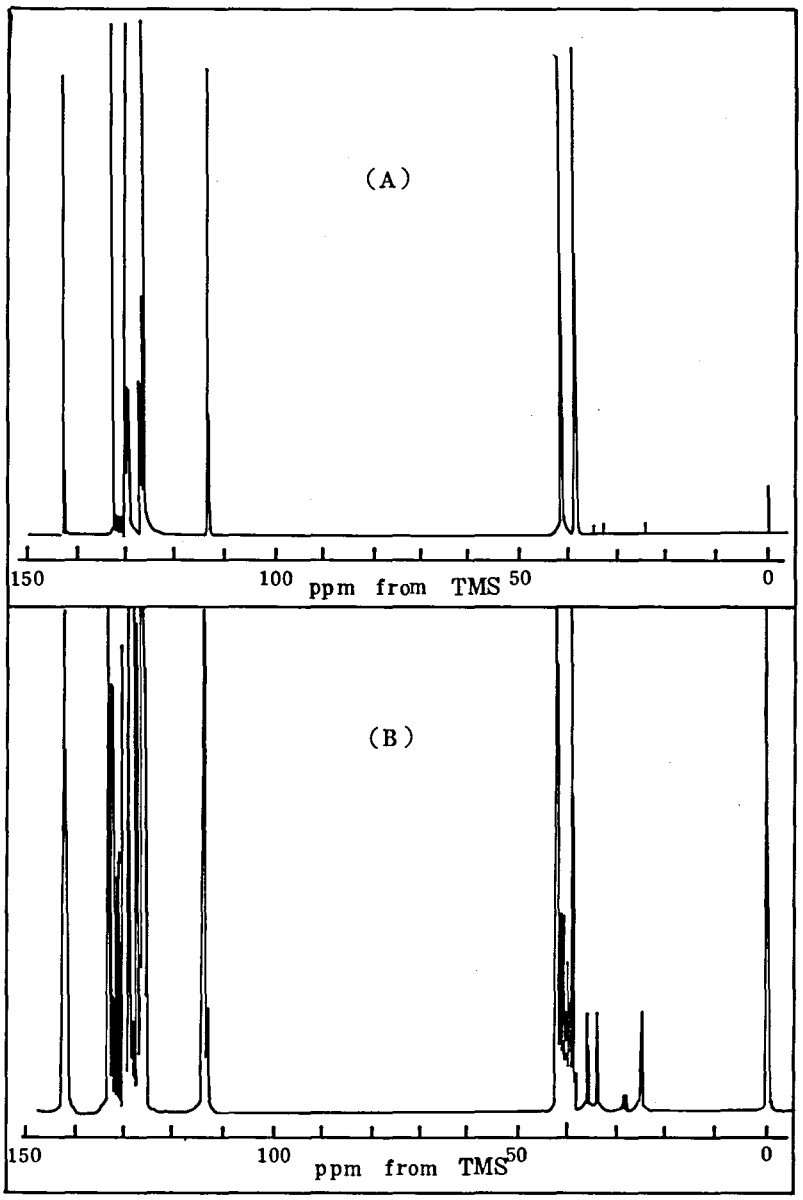


Fig.6−8 ^{13}C−NMR spectra of syndiotactic 1,2−polybutadiene having mp 200℃

(A) scale × 1, (B) scale × 10

頭－頭結合，尾－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ピ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。

ピーク位置(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 のピークは 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。

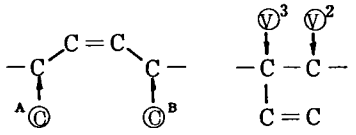
1, 4－構造炭素吸収領域からもモノマーシークエンス分布の影響を知る[128]ことができるが，*o*-DCBの吸収と重なるので検討していない。

Table 6－5 Chemical Shift Data and Relative Intensities in *s*-PB; Resonance Region of Aliphatic Carbons.

Peak[1]	mp 208℃ Chemical shift (ppm)	mp 208℃ Intensity[2] (%) Obsd	mp 208℃ Intensity[2] (%) Calcd	mp 200℃ Chemical shift (ppm)	mp 200℃ Intensity[2] (%) Obsd	mp 200℃ Intensity[2] (%) Calcd	mp 156℃ Chemical shift (ppm)	mp 156℃ Intensity[2] (%) Obsd	mp 156℃ Intensity[2] (%) Calcd	Assignment[d]	Calculated chemical shift (ppm)
							25.14				
1	25.42	0.54	0.50	25.45	1.38	1.36	25.28	5.82	5.95	VV^{A}ⒸV	25.37
							25.42				
				27.83			27.67			VⒸ^{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	T	
4	33.90	0.46	0.50	33.94	1.30	1.36	33.76	5.24	6.05	VⒸ^{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	VVⓋ^{2}C	35.90
7	39.45	48.97	48.51	39.50	45.13	45.92	39.27	32.79	31.16	VVⓋ^{3}VV	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Ⓥ^{2}VV	41.84
10	41.45	0.47	0.49	41.51	1.50	1.32	41.31	4.55	5.20	VVⓋ^{3}C	41.39
11	41.59	0.46	0.49	41.64	1.40	1.32	41.41	4.57	5.20	CⓋ^{3}VV	41.89
12	41.80	0.46	0.49	41.86	1.28	1.29	41.70	4.74	4.39	VVⓋ^{2}VC	41.84
13	42.25	47.81	48.03	42.31	44.35	44.63	42.03	25.53	26.30	VVⓋ^{2}VV	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.

d Notion:



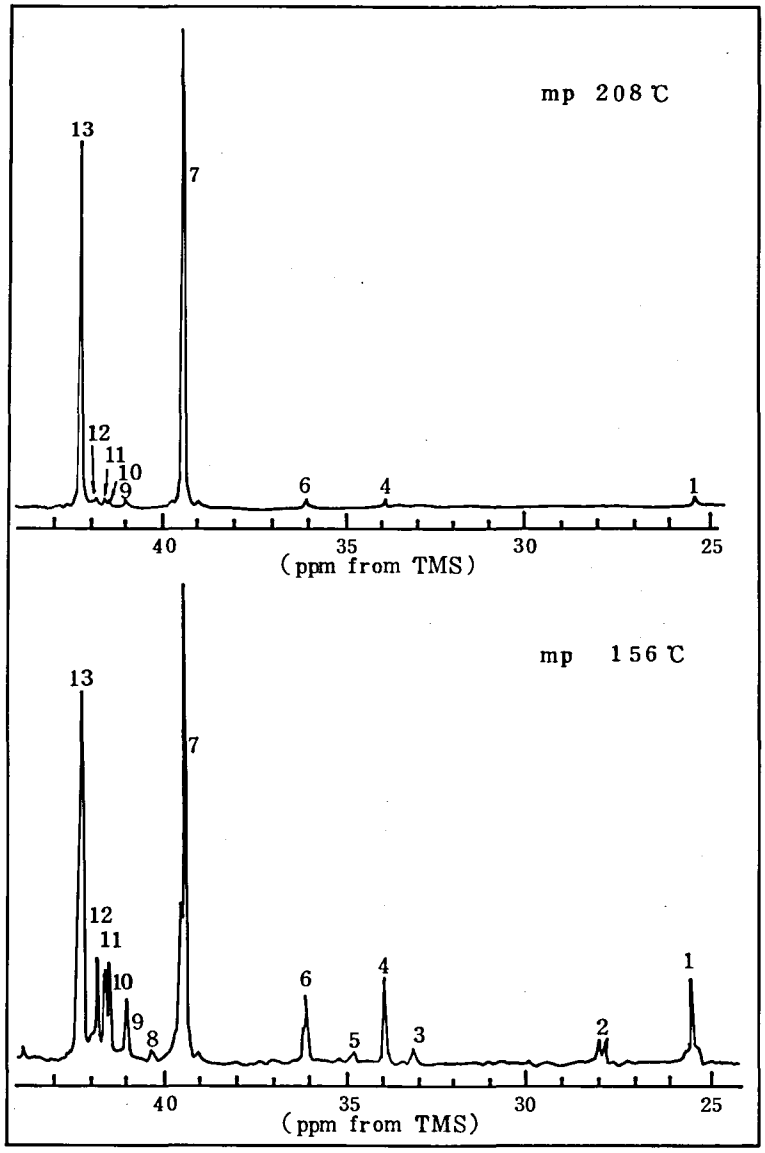


Fig. 6－9 Aliphatic region for the ^{13}C NMR spectra of syndiotactic 1,2－Polybutadiene having mp 208 and 156℃.

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ペンタッド[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ピークは 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 の大きなピークと 114.1 ppm に小さなピークが認められ，114.4 ppm に小さなピークが分離された。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つのピ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。

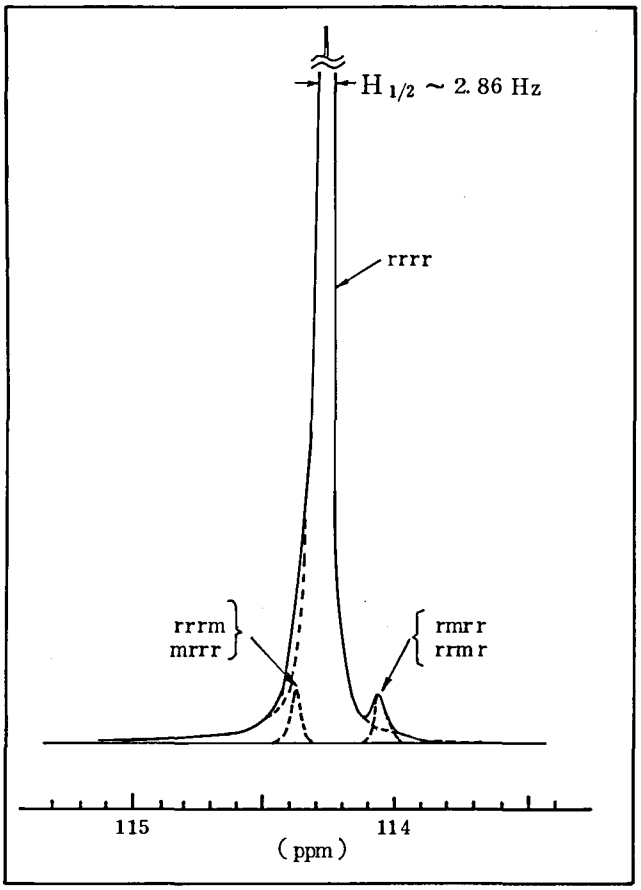


Fig. 6−10 ^{13}C NMR vinyl methylene carbon region for s−PB with mp 202 ℃.

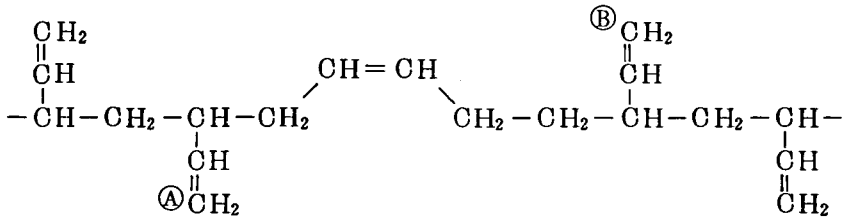
Table 6−6 Pentad of Monomer Units with Resonances of Side Vinyl Methylene Carbons.

	Atactic 1, 2-PB[1)]			s-PB (mp 80℃)[2)]			s-PB (mp 208℃)[2)]		
		Intensity			Intensity			Intensity	
	(ppm)	Obsd	Calcd	(ppm)	Obsd	Calcd	(ppm)	Obsd	Calcd
rmmr			0.06			0.021			
rmmm mmmr	112.94	0.27	0.13	113.53	0.027	0.009			
mmmm			0.07			0.001			
rrmr rmrr	113.36	0.23	0.12	113.90	0.218	0.197	114.06	0.007	0.007
mrmr rmrm			0.13			0.042			
rrmm mmrr	113.49	0.26	0.13	113.98	0.073	0.042			
mrmm mmrm			0.13			0.009			
rrrr	113.97	0.06	0.06	114.21	0.462	0.463	114.27	0.986	0.986
rrrm mrrr	114.13	0.12	0.12	114.30	0.218	0.197		(0.007)[3)]	0.007
mrrm	114.28	0.06	0.06			0.021			
P (r)		0.49			0.825			0.9965	
S (%)		24			68			99.3	

1) Elgert's data measured in $CDCl_3$ at 35℃.
2) This work measured in o−DCB at 150℃.
3) S rrrm was estimated to be equal to S rrmr.

$$\text{シンジオタクティシティ，S(\%)} = \frac{I(rrrr)+I(mrrr+rrrm)\times 100}{I(rrrr)+I(mrrr+rrrm)+I(rmrr+rrmr)} \qquad (6-3)$$

シス含量が 98% のシス－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－Ⓥ－C－C－ に対応する。しかしながら，s－PB の 114.1 ppmのピークが隣接するシス－1,4 構造単位の存在によるものでないことは，シス－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のピークに重なるものと考えられる。



(6－4)

重合温度をかえて作製した s－PB の ^{1}H NMR より求めた1,2含量と ^{13}C 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。$Co(acac)_3-AlEt_3-AlEt_2Cl-CS_2$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 $Co(C_4H_6)(C_8H_{13})-CS_2$ 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.

Catalyst	Syndiotactic and isotactic propagation		1,2－ and *cis*－1,4 propagation	
	$\triangle\triangle H^{\ddagger}$ (kcal/mol)	$\triangle\triangle S^{\ddagger}$ (cal/K mol)	$\triangle\triangle H^{\ddagger}$ (kcal/mol)	$\triangle\triangle S^{\ddagger}$ (cal/K mol)
$Co(C_4H_6)(C_8H_{13})-CS_2$	−5.7	−10	−6.7	−16
$Co(acac)_3-AlEt_3-AlEt_2Cl-CS_2$	−9.6	−20	−14.0	−34

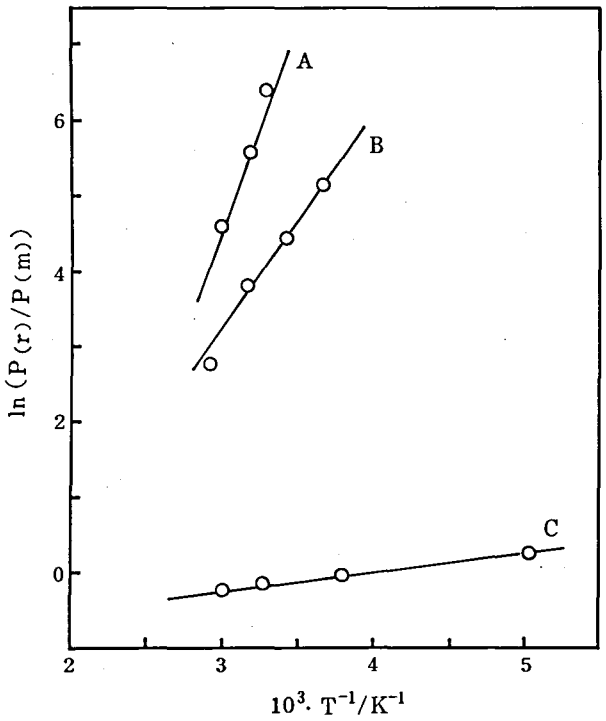


Fig. 6−11 Temperature dependence of P(r)/P(m)

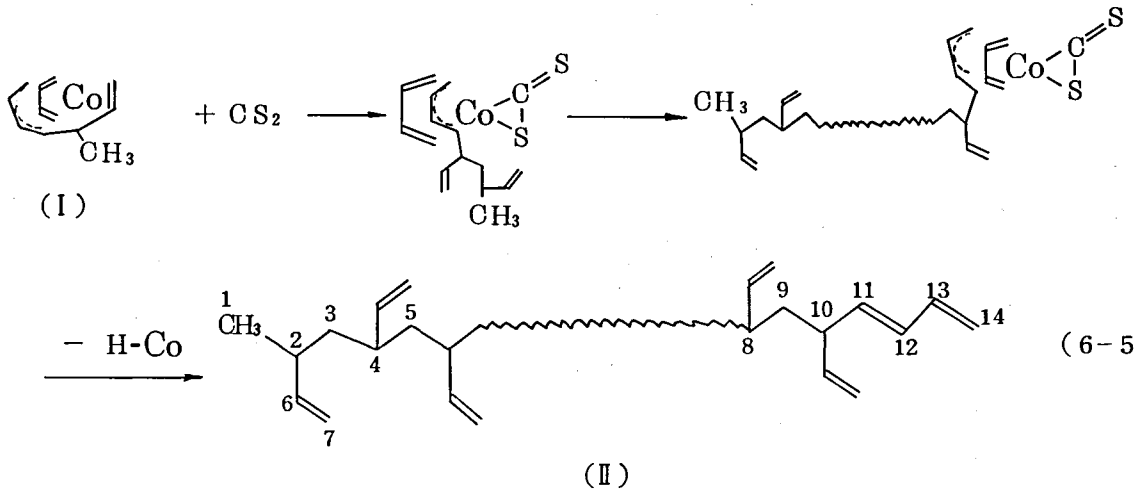
(A) $Co(acac)_3-AlEt_3-AlEt_2Cl-CS_2$ catalyst system
(B) $Co(C_4H_6)(C_8H_{13})-CS_2$ catalyst system
(C) BuLi in THF (from data of Elgert[115])

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−ブテニル基と，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 Hz）は，２−メチル−３−ブ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 ^{13}C NMR スペクトルには式（6−5）の（II）の C_1〜C_{12} 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−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。



(6-5)

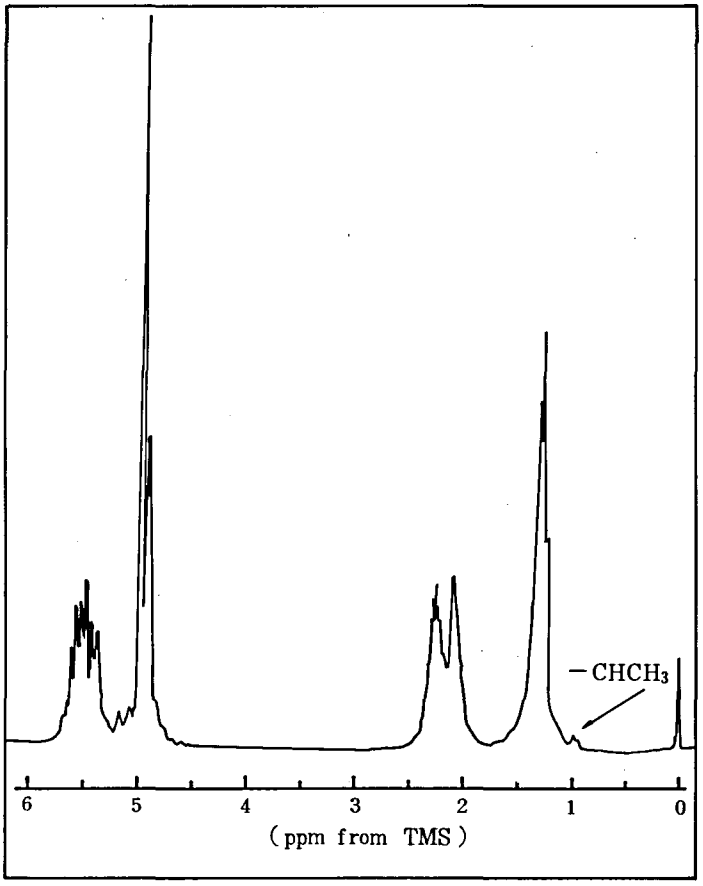
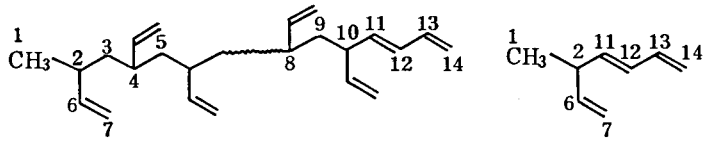


Fig.6-12 ^{1}H NMR spectrum of low molecular weight *s*-PB obtained by the polymerization with $Co(C_4H_6)(C_8H_{13})-CS_2$ catalyst at 70℃.

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



Carbon	Chain ends of *s*－PB (ppm)		MHT (ppm)	
	Calcd	Obsd	In *o*－DCB at 100℃	In benzene at 70℃
1	20.9	21.2	19.73	19.81
2	38.1	(38.9)	40.26	40.52
3	44.3	(44.2)	…	…
4	38.9	(39.5)	…	…
5	42.2	(42.0)	…	…
6	…	141.2	142.42	142.59
7	…	112.6	113.14	113.26
8	…	(38.9)	…	…
9	41.8	(41.8)		…
				…
10	…	(46.1)		…
				…
11	…	130.1	(*o*－DCB)	130.4
12	…	137.4	137.49	137.7
13	…	137.6	138.46	138.5
14	…	115.0	115.13	115.3

a Parentheses indicate that the peak overlaps with large peaks.

5－メチル－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/vol% の濃度で 70℃ で測定したものである。

^{1}H NMR：δ 1.02（3H, doublet J＝7.08 Hz), δ 2.77（1H, quartet）
δ 4.95（4H, multiplet), δ 5.5～6.4（4H, multiplet）

^{13}C NMR（パルス間隔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 ^{13}C NMR には，共役ジエンに基く C_{11}～C_{14} のピークはみられない。

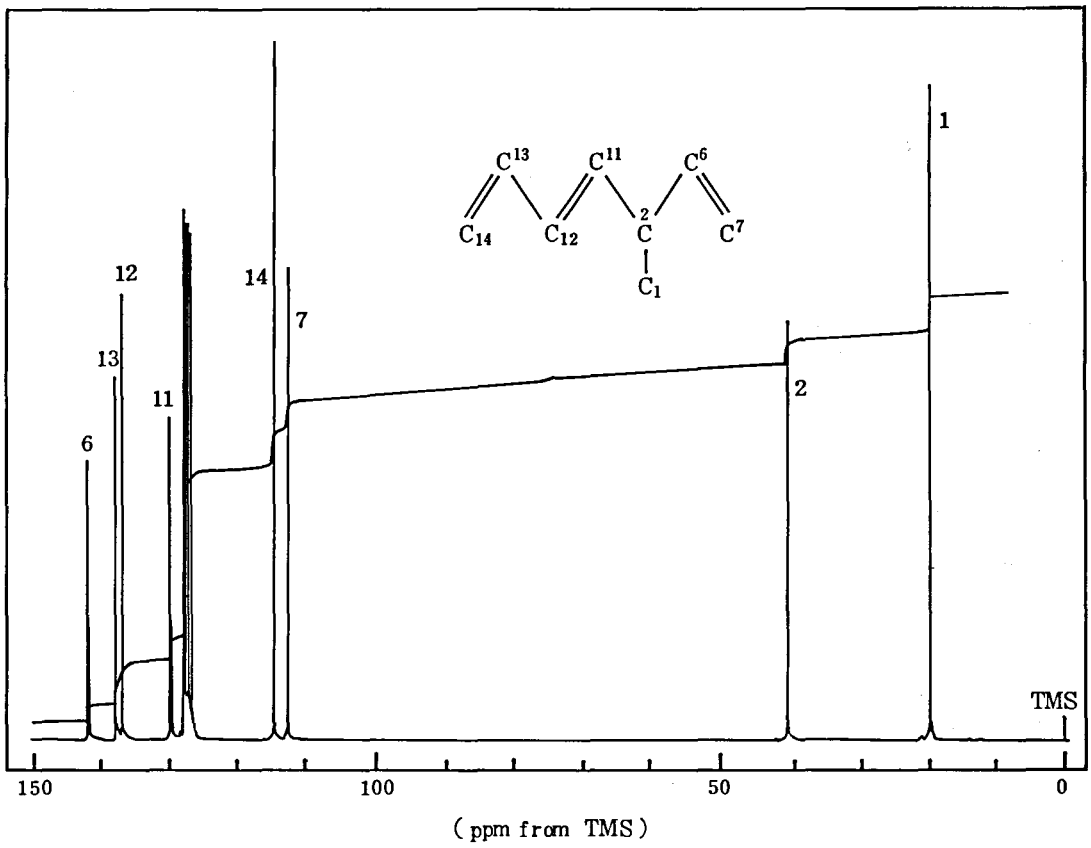
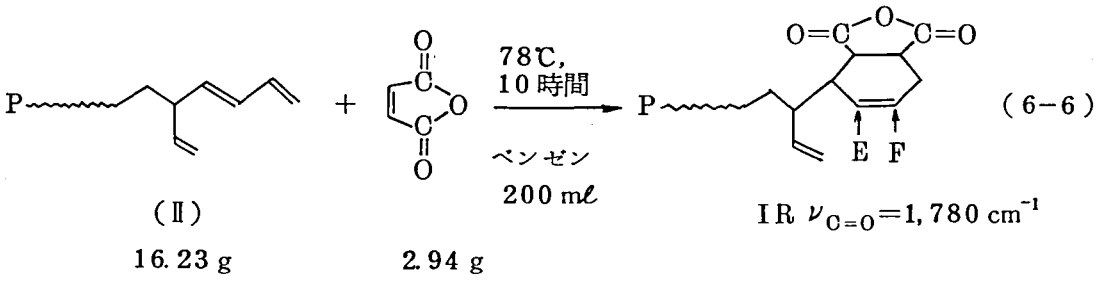


Fig.6−13 ^{13}C NMR spectrum of 5−methyl−1, 3, 6−heptatriene

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 ^{13}C NMR には，共役ジエンに基く C_{11}〜C_{13} 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 M'w, M'n のうち Mw は M'w

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 $M'w/(M'w/M'n - 0.5)$ を用いた。

$$[\eta]^{o-DCB}_{140℃} = 9.41 \times 10^{-5} \times Mn^{-0.854} \quad (6-7)$$

$$[\eta]^{o-DCB}_{140℃} = 6.90 \times 10^{-5} \times Mw^{-0.828} \quad (6-8)$$

式（6−7）の関係式と浸透圧から求めた Mn と〔η〕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/mol（＝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。

Table 6−9 Microstructure and Property of Syndiotactic 1,2−Polybutadiene [a]

Number	mp (℃)	Heat of fusion (cal/g)	Crystal-linity (%)	[η]	^{1}H NMR 1,2 content (%)	^{13}C NMR (%) 1,2	*cis*-1,4	*trans*-1,4	S	H	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 (9×10^{-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 (3.6×10^{-3})
505	204	…	78.5	1.89	98.39	98.1	1.9	0	98.5	1.5	0 (5.7×10^{-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 (1.2×10^{-3})
508	192	18.3	72.2	0.46	95.35	93.6	6.4	0	95.1	4.9	0 (6.3×10^{-2})
509	189	…	…	0.53	94.56	93.6	6.4	0	95.2	4.8	0 (6.1×10^{-2})
510	187	…	…	0.80	93.47	91.0	9.0	0	95.8	4.2	0 (4.6×10^{-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)

[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 $I = H^2/4S$.

第7章　総括討論：Co−CS_2系触媒を用いるシンジオタクチック重合の機構

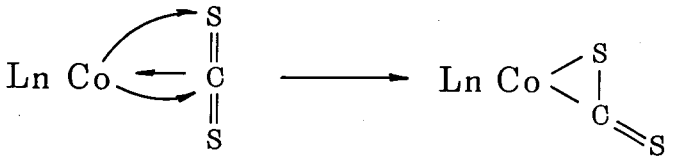
$Co(acac)_3$−$AlEt_3$−CS_2系シンジオタクチック重合の開始反応は，ブタジエン存在下に$Co(acac)_3$と$AlEt_3$が反応して生成したコバルトのブタジエン錯体に，CS_2が配位することにより開始される。コバルトのブタジエン錯体はNattaらが鎖状2量化触媒として単離した$Co(C_4H_6)(C_8H_{13})$（I）と同一種であることを確認した。単離した（I）とCS_2の組合せでシンジオタクチック重合が開始された。（I）が高収率で生成されるような触媒添加順序が，重合活性が高い。CS_2を添加すると重合は瞬時に開始され，重合速度論では迅速開始系と類別される。（I）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。

$$Co(acac)_3 + AlEt_3 + 3C_4H_6 \longrightarrow \underset{(I)}{Co(C_4H_6)(C_8H_{13})} + Al(acac)_3 \qquad (7-1)$$

CS_2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。

$(\eta^5-C_5H_5)Co(PPh_3)(\pi-CS_2)$[137,138]　$Co[P(OEt)_3]_3(\pi-CS_2)$[139]
$(\eta^5-C_5H_5)Co(PMe_3)_3(\pi-CS_2)$[140]

CS_2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CS_2は錯体を形成することができない。

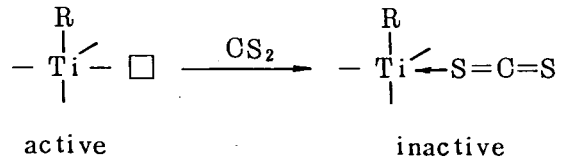


(7−2)

CS_2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。シスポリブタジエンを生成するコバルトの原子価状態はI価と考えられている。

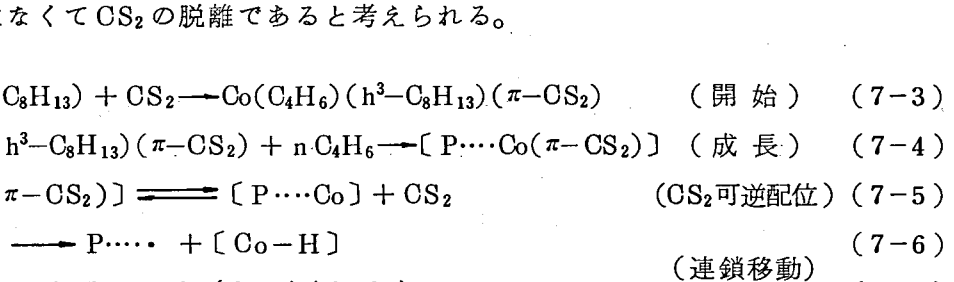
Perryらは[143]，イソプレンの$TiCl_4$−$Al(i-Bu)_3$−CS_2触媒を用いた高立体規則性シス−1, 4−ポリイソプレンの重合において，CS_2がオリゴマーの生成を抑制しシス−1, 4−ポリイソプレンの選択性を向上させる効果の説明を次のように行なった。即ち，CS_2が回収できることからエンドオン型のドナー形配位によってオリゴメリゼーションサイトを失活させる

ためシス－1，4－ポリイソプレンの選択性が向上したと考えた。Co－CS_2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CS_2錯体からCS_2が回収された。



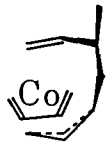
CS_2からの副生物が重合触媒になってシンジオ重合が起るのでないことは①CS_2の副反応は重合の進行とともに起こるが，重合は迅速開始系である。②副反応量と重合収量とは関係がない。③(I)－CS_2系触媒重合ではCS_2はほぼ全量回収できる。④副生硫化物の硫化水素，エチルメルカプタン，スルフィド類をCS_2の代りに加えたが重合しない，などの事実により断定できる。

(I)－CS_2系触媒重合においてCS_2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CS_2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。CS_2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－コバルト結合とブタジエンが反応すると(I)に戻るが，CS_2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化したブ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CS_2の脱離であると考えられる。

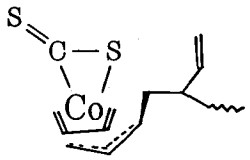


重合速度は，モノマー濃度とコバルト濃度の一次に比例したが，分子量はこれらを変化させてもほとんど変らなかった。これらは自己停止とモノマーへの連鎖移動により説明できる。アルキル金属や水素金属結合へのCS_2の挿入反応は良く知られている[96,97]。$Co(acac)_3$と$AlEt_3$の反応で得られた水素コバルト結合[77]とCS_2が反応し加水分解によって硫化水素を副生した。

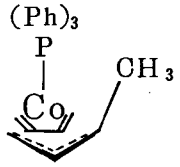
活性種からCS_2が可逆的に脱離・付加できることから活性種は(I)と類似の構造をもつと考えられる。distorted square pyramid 構造[74]の(I)のアピカル位のビニル基の位置にCS_2がπ－配位した(II)の構造の活性種を考えた。(II)はアンチ－π－アリル末端をもち，ブタジエンがシソイド2座配位をしている。(II)と類似の構造を持つ錯体にはトリフェニルホスフィン錯体(III)が知られている[144,145]。



(I)



(II)



(III)

成長反応においてブタジエンの２重結合がシス開鎖して進むことは，シス，シス－1, 4－d^2－ブタジエンとパーデューテロブタジエンのs－PB共重合体の^{1}H NMRスペクトルから証明した。s－PBは，ブタジエンの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。

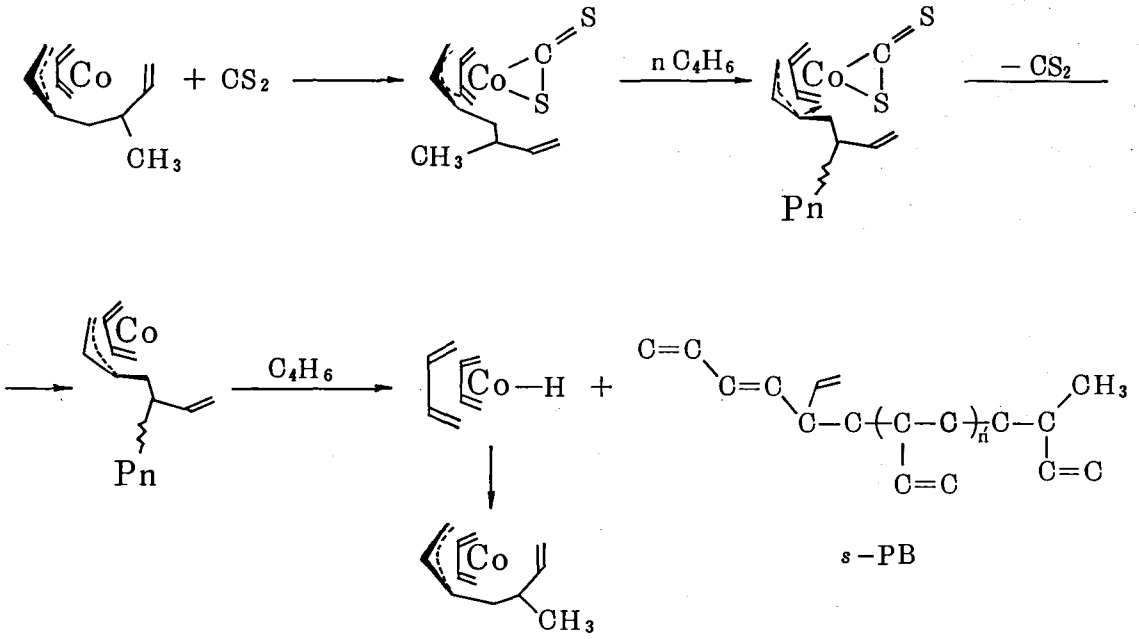
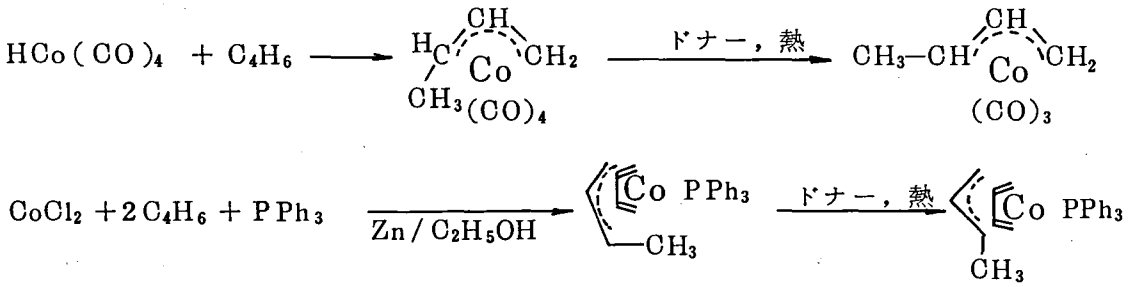


図7－1　Co(C_4H_6)(C_8H_{13})－CS_2触媒 s－PB 重合反応

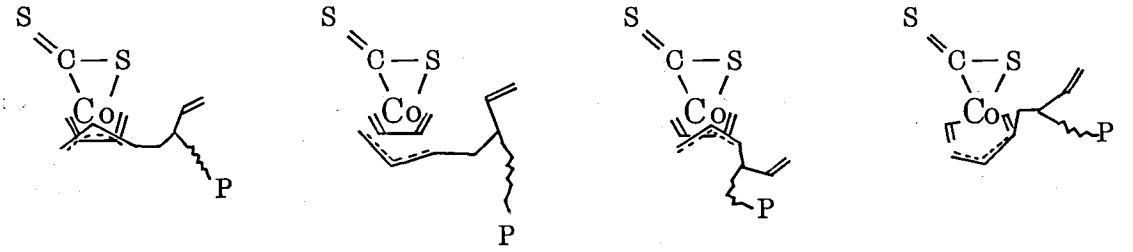
高融点s－PBには，少量のシス－1, 4－構造がランダムに入っているがトランス－1, 4－構造はみられない。シス－1, 4－構造は(II)のアンチ－π－アリルのC1にブタジエンが反応して生成したと考えられる。トランス－1, 4－構造が見出せないのは活性種のアリル末端がアンチ構造をしているためである。Co(C_4H_6)(C_8H_{13})－CS_2触媒を用い70℃の高温で重合して得られた融点157℃のs－PBには1.4％のトランス－1, 4－構造が見られた。70℃の高温ではアンチ→シンの異性比もかなり起ることを示している。

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]

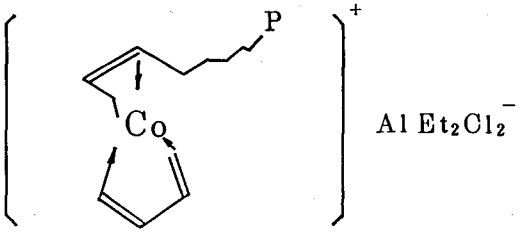


(Ⅱ)の構造異性体を(Ⅳ)～(Ⅶ)に示す。(Ⅱ)からCo−C3 結合を保持したまま C2－C3 結合の回りに回転して生成する(Ⅳ)では C3 に関するコンフィギュレーションは保たれるので(Ⅳ)の C3 で反応してもシンジオー1, 2構造が生成する。(Ⅱ)からCo−C1 結合を保持したまま C1－C2 結合の回りに回転して生成する(Ⅵ)から成長するとヘテロ構造になる。ブタジエンの配位方向が逆の(Ⅶ)から成長してもヘテロ構造が生成する。(Ⅴ)は(Ⅳ)が C1－C2 結合の回りに回転するか(Ⅵ)が C2－C3 結合の回りに回転すると生成する。(Ⅴ)から成長してもヘテロ構造が生成する。



(Ⅳ)　(Ⅴ)　(Ⅵ)　(Ⅶ)

s−PB重合の活性種(Ⅱ)のアンチ－π－アリルとシソイド2座配位ブタジエンの配位方向は，Co−AlEt$_2$Cl−H$_2$O触媒シス－1, 4－重合の活性種[11, 102](Ⅷ)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－π－ア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－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(Ⅶ)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

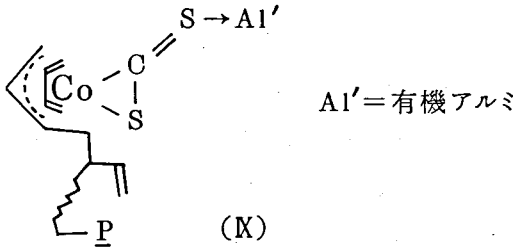


(Ⅷ) シス－1, 4－重合の活性種

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CS_2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[41]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〔$CoBr_2(PPh_3)_2$〕－Al(i－Bu)$_3$－H_2O[18]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$Co(acac)_2$－$AlEt_3$－H_2O－$PR_1R_2R_3$(R_1, R_2, R_3はエチル又はフェニル)触媒は1, 2重合においてR_1, R_2, R_3 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エ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－配位したCS_2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CS_2のπ－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。$AlEt_3$に小量の水又は$AlEt_2Cl$を加えると活性化効果が増大した。最適量は〔H_2O〕/〔$AlEt_3$〕＝0.85，〔$AlEt_2Cl$〕/〔$AlEt_3$〕＝35/65であった。$AlEt_3$の量にも適値があって多すぎると，CS_2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，$AlEt_3$とCS_2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CS_2が反応して生成したと考えられる。



(X)

$$(Co) + Al-Et \longrightarrow (Co-Et) \longrightarrow (Co-H) + CH_2=CH_2$$

$$\underset{R=H,\ Et}{Co-R} \xrightarrow{Bd} Co(C_4H_6)(C_8H_{13})$$

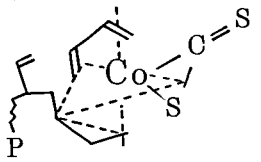
$$\xrightarrow{CS_2} Co-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-SR, \quad Co-S-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-R$$

Co 化合物－$AlEt_2Cl$－H_2O 触媒シス重合の系ではCS_2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CS_2の挿入反応は起らない。この系に$AlEt_3$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CS_2の挿入反応が起る。0価の Co

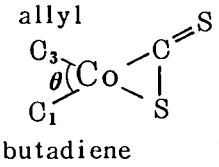
も$AlEt_3$によりアルキル化されることが知られているのでR−Co(O)への挿入反応も起ることが考えられる。CS_2の存在下コバルト化合物は高酸性度の$AlEt_{1.5}Cl_{1.5}$, $AlEtCl_2$, $AlEt_2Cl-H_2O$などは，1価のコバルトを安定化し，シス重合が起る。これより低い酸性度の$AlEt_2Cl$, $AlEt_3-AlEt_2Cl$, $AlEt_3$, $AlEt_3-H_2O$系では，0価のコバルトブタジエン錯体が生成するが，2価および3価のコバルト化合物と還元力が弱く酸性度の高い有機アルミニウムを用いると，1価のコバルトの状態で安定化され，0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$AlEt_2Cl-H_2O$系では，速やかに1価のコバルトに変化する。$AlEtCl_2$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CS_2を添加しても少量のs−PBが生成した。CS_2が0価のコバルトブ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−$AlEt_2Cl-H_2O$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CS_2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。

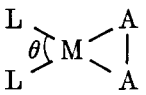
(I)−CS_2触媒の活性種を，(I)と類似の構造によって説明したが，d^9配位錯体ではtrigonal bipyramid構造(tbp)も安定である[149] tbp構造活性種について，CS_2の活性化の説明を試みた。d^9 5配位tpb錯体において，強いアクセプターであるCS_2はbasal位を占めると考えられる。活性種とそのxy平面の原子配置を(X)および(XI)と書くことができる。大塚らは[150,151,152] Ni，Pd，Ptの4配位平面錯体(XII)において，π−酸A−Aのπ−酸性とL−M結合長および∠LMLの間の関係を一般化し，立体電子効果と名づけた。A−Aのπ−酸性が強くなるとdxy軌道の役割が増大して∠LMLが90℃に近づきL−M結合の弱化が起る。



(X)



(XI)



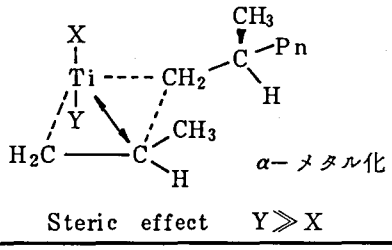
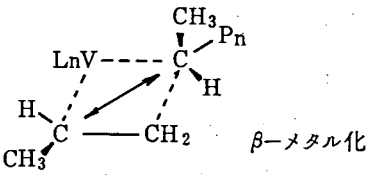
M＝ Ni，Pd，Pt
L＝ RNC，PPh_3
A−A＝ $CH_2=CH_2$，CS_2，NCCH=CHCN

(XII)

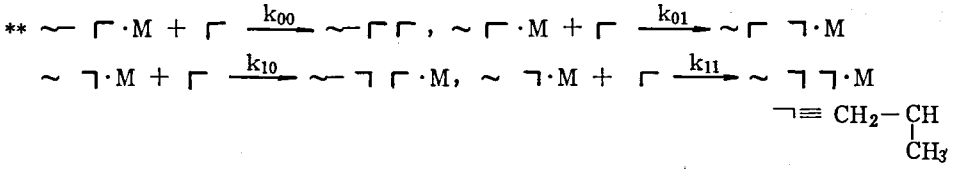
CS_2の配位により，アリルC_3炭素〔C_3(A)〕およびブタジエンの末端炭素〔C_4(Bd)〕のコバルトとの結合の弱化と∠C_3(A)−Co−C_4(Bd)が小さくなって重合反応が進む。有機アルミニウムが配位するとCS_2のルイスπ−酸性が増大し重合が活性化される。

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。

表7−1　プロピレンの立体特異性重合[51, 52]

	アイソタクチック PP	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**	$K_{00} \gg K_{01}$，$K_{10} > K_{00}$ （α−メタル化優先，β−メタル化孤立）	$K_{00} > K_{01}$，$K_{11} \gg K_{10}$ （孤立反転ユニットなし）
立体規制モデル	対掌体触媒規制 $4IS/H^2 > 1$，$2S/H = 1$	生長末端規制 $4IS/H^2 = 1$
立体規則性	I＝0.9～0.95	S＝0.73
立体規制要因モデル		

* V化合物＋$AlEt_2Cl_{3-x}$（x＝1～2）　Al/V＝5～10，アニソール添加，n−ヘプタン又はトルエン溶剤−78℃重合



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) プロピレンでは位置選択性が小さいが，ブタジエンでは，HOMO，LUMO ともC_1，C_4位の反応性がC_2，C_3に比べ高く位置選択性は非常に高い。

(2) プロピレンではσ−アルキルであるが，ブタジエンで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) ブタジエンでは，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，ブタジエンでは，錯体による配位方向の規制によって行われる。

結　　論

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 －ポリブタジエン（s－PB）の合成触媒である $Co-CS_2$ 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，$Co(acac)_3-AlEt_3-CS_2$ 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，コバルトのブタジエン錯体を高収率で生成させた後に CS_2 を添加する方法が良い。適量の水は $AlEt_3$ 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，重合速度はブタジエン濃度とコバルト濃度の1次に比例して進み，ブタジエンへの連鎖移動，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，ブタジエン存在下 $Co(acac)_3$ と $AlEt_3$ の反応によって $Co(C_4H_6)(C_8H_{13})$ (I) が生成することを明らかにするとともに，単離した (I) と CS_2 の組合せが 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 CS_2 濃度依存性から CS_2 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－有機アルミニウム－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。$AlEtCl_2$，$AlEt_2Cl-H_2O$，$AlEt_{15}Cl_{15}$ 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，$AlEt_3$，$AlEt_3-H_2O$，$AlEt_3-AlEt_2Cl$，$AlEt_2Cl$ 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－d^2－ブタジエンの共重合 s－PB の ^1H 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－$(TT)_{1.6}(GG)$－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－$AlEt_3-CS_2$ 系重合触媒が実質上純粋な s－PB を与えることを

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 $Co(acac)_3$－$AlEt_3$－$AlEt_2Cl$－CS_2 系では14.0 kcaℓ/mol，9.6 kcaℓ/mol，$Co(C_4H_6)(C_8H_{13})$－CS_2 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－ブ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 系 *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(Ⅱ)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，(Ⅸ)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., 16, 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., 20, 251 (1956)

3) 竹内安正，化学経済，No.3，35（1972）；日本ゴム協会誌，52，481（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，24（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（宇部興産）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，66，1099（1963）

8) K. Vesely, J. Ambroz, R. Vilim and O. Hamrik, J. Polym. Sci., 55, 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., 21, 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., 45, 528 (1965)

13) G.Natta, J. Polym. Sci., 48, 219(1960)

14) G.Natta, L. Porri, G. Zanini and L. Fiore, Chem. Ind. (Milan), 41, 256 (1959)

15) G.Natta, L. Porri, G. Zanini, A. Palverini, Chim. Ind.(Milan), 41, 12 (1959)

16) G. Natta, Nucleus (Paris), 3, 211 (1963)

17) 岩本昌夫（東レ）特公昭45－15,743，45－26,305；高橋大（工技院）44－21,347，45－11,154

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)

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) 森寛，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., 23, 15(1976); J. Kerrinnes, U. Langbein, E.Taeger, Plaste Kautsch., 23, 247(1976)

37) J.Furukawa, K.Haga, E.Kobayashi, Y.Iseda, T.Yoshimoto and K.Sakamoto, Polym. J., 2, 371(1971)

38) 大塚斉之助"新しい高分子合成"化学増刊, 33, Chap. 4(1972)

39) 大塚斉之助，工化，68, 776(1965)

40) P.W.Jolly, and G.Wilke, "The Organic Chemistry of Nickel Vol.I", Academic Press, New York and London, Chap.Ⅵ, 1974

41) B.A.Dolgoplosk, Dokl. Akad. Nauk, USSR., 177, 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., 10, 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, 5, 511 (1967)

45) P. Cosse, Stereochemistry of Macromolecules, Vol.I, p.145, M. Dekker, New York, 1967

46) 古川淳二，日本化学繊維研究会　講演予稿集，32，65（1974）；J. Furukawa, Pure Appl. Chem., 42，495（1975）

47) J. Furukawa, Acc. Chem. Res., 13，1（1980）

48) V. I. Klepikova, G. P. Kondratenkov, V. A. Kormer, M. I. Lobach and L. A. Churlyaeva, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 11，193（1973）

49) N. N. Druz, A. V. Zak, M. I. Lobach, P. P. Shpakov and V. A. Kormer, Europ. Polym. J., 13，875（1977），V. A. Kormer, M. I. Lobach, V. I. Klepikova and B. D. Babitskii, J. Polym. Sci., Polym Lett. Ed., 14，317（1976）

50) M. C. Gallazzi, A. Giarrusso and L. Porri, Makromol., Chem., Rapid Commun., 2，59（1981）

51) A. Zambelli and C. Tossi, Adv. Polym. Sci., 15，31（1974）；A. Zambelli, P. Locatelli, and E. Rigamonti, Macromolecules, 12，156（1979）；A. Zambelli, M. C. Sacchi, and P. Locatelli, Macromolecules, 12，1051（1979）

52) Y. Doi, Macromolecules, 12，1012（1979）；土肥，慶伊，触媒，22，25（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., 37，105（1964）

56) K. Tamai, T. Saito, Y. Uchida and A. Misono, Bull. Chem. Soc. Jpn. 38，1575（1965）

57) S. Otsuka, T. Taketomi and T. Kikuchi, 工化，66，1094（1963）

58) G. Natta, Chim. Ind.（Milan）39，653（1957）

59) Y. Doi, J. Kinoshita, A. Morinaga and T. Keii, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 13，2491（1975）

60) 慶伊富長，土肥義治，触媒，21，32（1979）

61) J. Furukawa, K. Haga, E. Kobayashi, Y. Iseda, T. Yoshimoto and K. Sakamoto, Polym. J., 2，371（1971）

62) 三枝武夫，今井宏輔，上島隆，古川淳二，触媒，7，43（1965）

63) H. Imai, T. Saegusa and J. Furukawa, Makromol. Chem. 81，92（1965）

64) H. Reinheckel, D. Jahnke, Chem. Ber., 99，23（1966）

65) a) T. Kagiya, M. Izu and K. Fukui, Bull. Chem. Soc. Jpn., 40, 1045 (1967), b) 鍵谷，八田，福井，触媒，7，53(1965)
66) H. N. Friedlander, J. Polym. Sci., Part A, 2, 3885(1964)
67) W. S. Richardson, and A. Sacher, J. Polym. Sci., 10, 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., 10, 1435(1969)
70) Y. Tanaka, Y. Takeuchi, M. Kobayashi and H. Tadokoro, J. Polym. Sci., A2, 9, 43(1971)
71) S. Tanaka, K. Mabuchi, and N. Shimazaki, J. Org. Chem., 29, 1626(1964)
72) H. Bönnemann, Angew. Chem. Internat. Ed., 12, 964(1973)
73) G. Natta, U. Giannini, P. Pino and A. Cassata, Chim. Ind., 47, 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., 102, 93(1975)
78) H. Bestian and K. Clauss, Angew. Chem. Internat. Ed., 2, 704(1963)
79) V. Gutmann, Coord. Chem. Rev., 18, 225(1975)
80) E. Uhlig and D. Walther, Coord. Chem. Rev., 33, 3(1980)
81) C. E. Bawn, Rubb. Plast. Age, 46, 510(1965)
82) 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., 60, 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, 26 14(1967)(Chem. Abstr. 68：79,304n)
88) J. Furukawa, E. Kobayashi, S. Nagata, T. Moritani, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 12, 1799(1974)
89) G. Natta, L. Porri, Adv. in Chem., 52, ACS Washington, 1966, p.24 P. Racanelli, and L. Porri, Europ. Polym. J., 6, 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., 90, 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., 18, 1499 (1980)

94) T. Mole and E. A. Jeffery, in Organoaluminum Compounds, p32−33, 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., 88, 2731(1966)

99) G. Natta, M. Perald, M. Farina, G. Bressan, Macromol. Chem., 55, 139 (1962)

100) 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., 112, 183 (1968)

102) L. Porri and M. Aglietto, Makromol. Chem., 177, 1465(1976)

103) A. L. Segre, L. Zetta and A. D. Corato, J. Mol. Spectrosc., 32, 296 (1969)

104) F. A. Bovey, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Academic Press, 1969

105) J. Zymonas, E. R. Santee and H. J. Harwood, Macromolecules, 6, 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., 6, 1234(1064)

109) T. M. Birshtein, O. B. Ptitsyn in "High Polymers, XXII, Chap. 3, p.82~94, Chap. 7, p.192~194", Interscince

110) P. Corradini, R. Napolitano, V. Petraccone, B. Pirozzi, A. Tuzi, Macromolecules, 15, 1207(1982)

111) Y. Obata, C. Tosaki, M. Ikeyama, Polym. J., 7, 207 ; 312(1975)

112) P. Pino, U. W. Suter, Polymer, 17, 977(1976)

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 2, 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, 1, 47(1963)
118) 大塚斉之助，森寛，川上万里，工化，67，1652(1964)
119) S. E. Wiberley, J. W. Sprague, J. E. Campbell, Anal. Chem., 29, 210 (1957)
120) G. Duyckaerts, Spectrochim. Acta, 7, 25(1955)
121) M. J. Bonhomme, Spectrochim. Acta, 7, 32(1955)
122) H. Ashitaka, Y. Kusuki, Y. Asano, S. Yamamoto, H. Ueno and A. Nagasaka, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 21, 1111(1983)
123) Y. Tanaka, Y. Takeuchi, M. Kobayashi, H. Tadokoro, J. Polym. Sci., Part A－2, 9, 43(1971)
124) Z. Grubisic, P. Rempp, H. Benoit, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 5, 753(1967)
125) 武内次夫，森定雄，"ゲルパ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., 50, 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, 15, 816(1974)
129) A. D. H. Crague, J. A. M. Broekhoven, L. P. Blaauw, Macromolecules, 7, 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., 175, 1955 (1974)
134) 牧野健哉，池山勝，竹内安正，田中康之，Polymer Preprints, Japan, 29, 2051(1980)
135) K. Makino, M. Ikeyama, Y. Takeuchi, Y. Tanaka, Polymer, 23, 413 (1982)

136) R. A. Friedel and H. L. Retcofsky, J. Am. Chem. Soc., 85, 1300 (1963)

137) J. Fortune and A. R. Manning, J. Organomet. Chem., 190, C95 (1980)

138) H. Yamazaki and N. Hagihara, Bull. Chem. Soc. Jpn., 44, 2260 (1971)

139) G. Schiavon, S. Zechin, G. Zotti and G. Pilloni, Inorg. Chim. Acta, 20 L1 (1977)

140) H. Werner, K. Leonhard and Ch. Burschka, J. Organomet. Chem., 160, 291 (1978)

141) B. Kleman, Can. J. Phys., 41, 2034 (1963) ; C. R. Fischer and P. J. Kemmey, Molecular Phys., 22, 1133 (1971)

142) M. W. Schmidt, K. C. L. Edward, J. Am. Chem. Soc., 92, 3579 (1970), P. Natalis, J. Delwiche and J. E. Collin, Faraday Discuss. Chem. Soc., 54, 98 (1972)

143) D. C. Perry, F. S. Farson and E. Schoenberg, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 13, 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., 2, 601 (1963)

147) H. L. Bozec, P. H. Dixneuf, A. J. Carty, and N. J. Taylor, Inorg. Chem., 17, 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., 14, 365 (1965)

150) T. Yoshida, K. Tatsumi, M. Matsumoto, K. Nakatsu, A. Nakamura, T. Fueno and S. Otsuka, Nouveau Journal De Chimie, 3, 761 (1979)

151) S. Otsuka, J. Organoment, Chem., 200, 191 (1980)

152) T. Yoshida, K. Tatsumi and S. Otsuka, Pure Appl. Chem., 52, 713 (1980)

第　2　編

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，ブレーキ材，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），[3,4] レーヨン繊維，[5] リグニン－ポバール繊維，[6] フェノール樹脂繊維，[7] 石油系ピッチやコールタールピッチ系繊維[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，コスト面から淘汰され，現在はPANとピ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[9]以来，英国のワット，エジソンらの緊張下加熱法[10]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

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H_2OとHCN，NH_3が副生し，[12] 炭化工程ではN_2が発生し，芳香環が縮合する。[13] この際，HCN，NH_3，CO_2，CO，H_2Oが副生する。1,200℃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45wt％程度と低く，炭化収率を上げるために耐炎化処理として，SO_2，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] O_2＋HCl混合ガスを用いる方法がある。[15] 炭化過程でHCℓ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ピッチを溶融紡糸し，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（メソフェース）ピッチを溶融紡糸して，高度に配向したピッチ繊維を得た。[17] 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。

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	45
ピッチ	95	90
レーヨン	45	25
s－PB	89	(90)

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。

ピッチ原料の場合，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，液晶ピ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，ピッチからの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。[2] 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

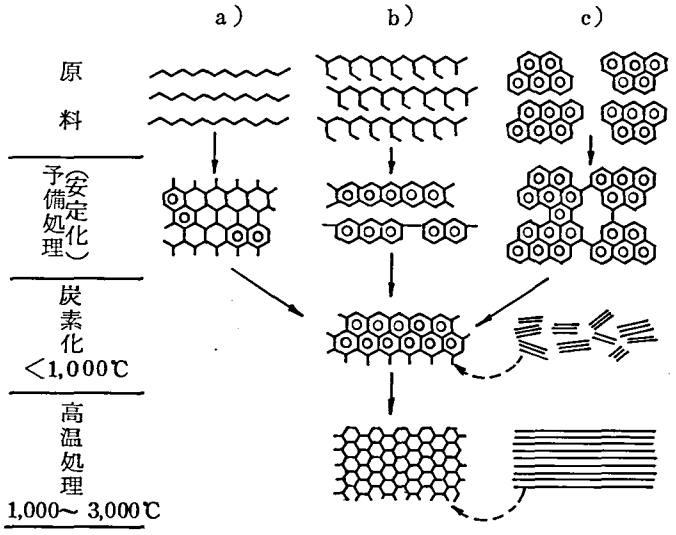


図1－1　種々な原料からの炭素の生成モデル（大谷，木村[2]）

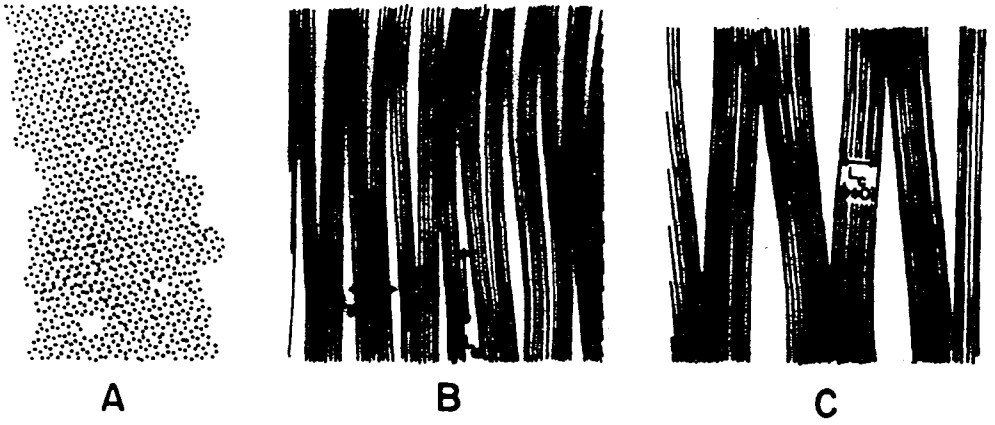


図1－2　炭素繊維の微細構造

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。

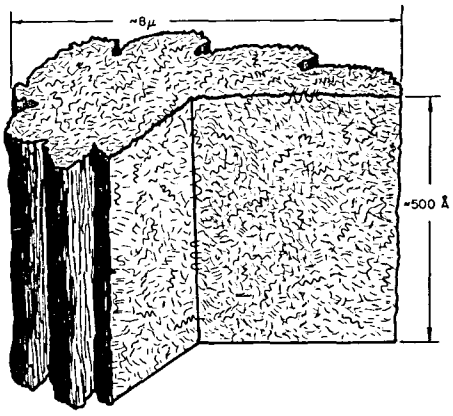


図1－3　WYB（E＝6MSI）の3次元構造モデル

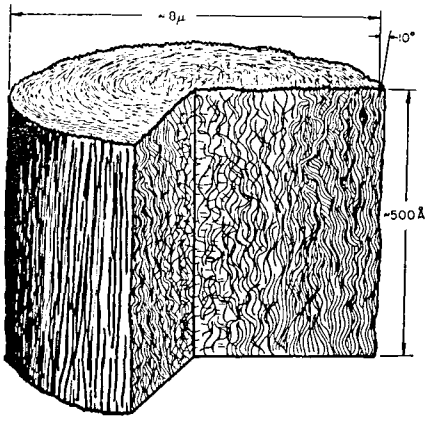


図1－4　CS－2（E＝41MSI）の3次元構造モデル

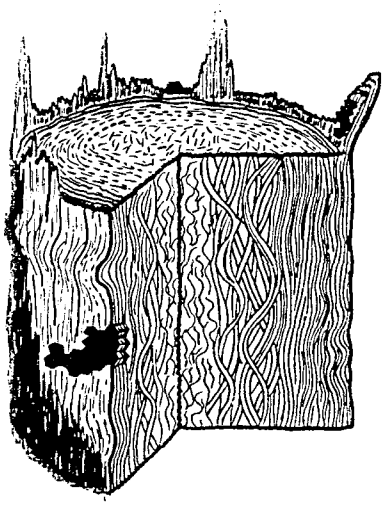


図1－5　60MSIコートール型PAN系CFの3次元構造モデル

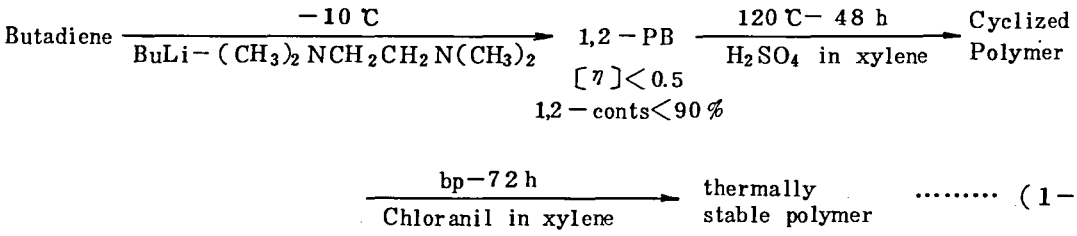
(1)　すべての炭素繊維にある基本的構造単位はsin曲線のように波打ったリボンやシートのようである。非常に低い弾性率の材料の場合，高い振幅と波長比をもっていてリボンはねじれていたり曲ったりしている。弾性率が増してくるにつれて，リボンのねじれや曲りが少なくなり横方向の大きさが増えてくる。さらに横方向に成長して，シート状の形態になるか，結晶化度が増大してくると弾性率は増大する。

(2)　レーヨン系CFには7,000t/cm^{2}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，繊維の円周と同じオ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

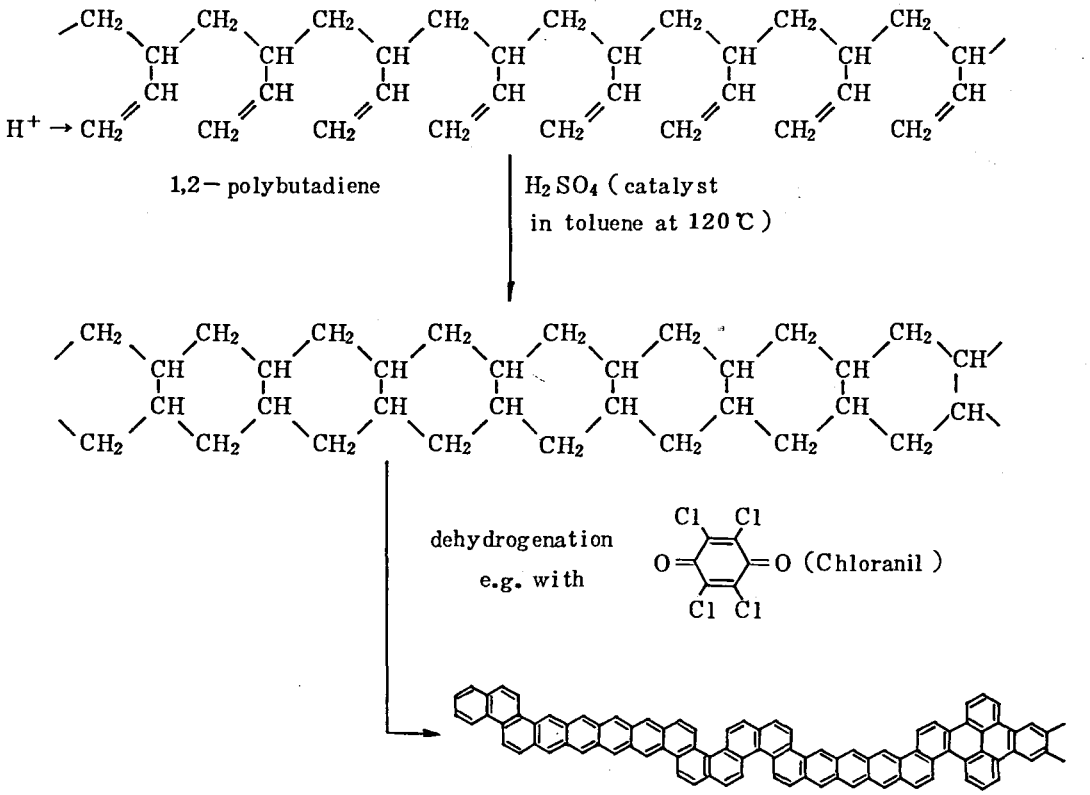
性率とは無関係に全ての繊維に見られる。表面層は最もよく配列されている。PAN系繊維では，その勾配は最も急で，レーヨンでは最も小さい。その勾配のために繊維表面は，複合材料中で繊維にかかる荷重の大部分を受けもつ。さらに勾配の存在は繊維表面を長さ方向に圧縮して欠陥に対する感度を下げるであろう。

ジエ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 Iwamoto[25] 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。

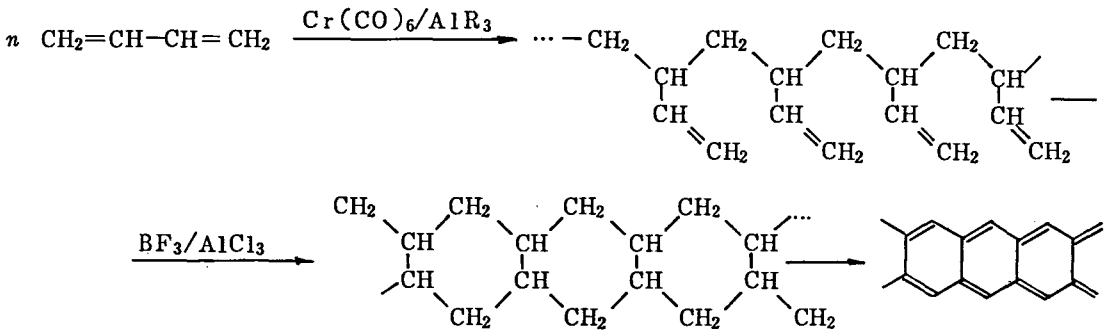


…… (1−1)

3M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，3M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]

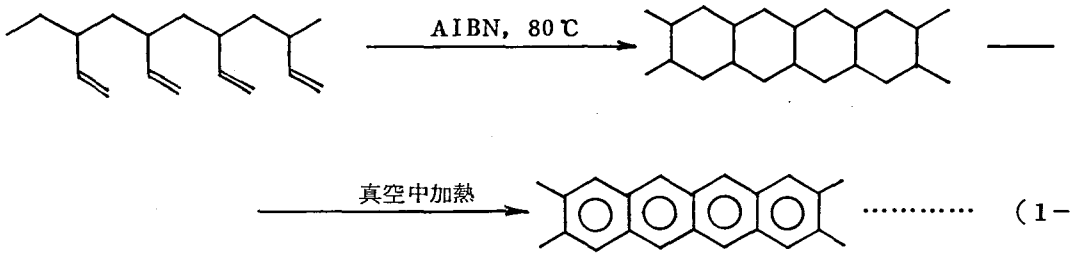


…… (1−2)[28]



…… (1−3)[29]

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]



…… (1−4)

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 $\xrightarrow{\text{溶融紡糸}}$ s−PB繊維 $\xrightarrow{\text{安定化}}$ 耐炎繊維 $\xrightarrow{\text{熱処理}}$ 炭素繊維 …… (1−5)

s−PBの溶融紡糸性については，Nattaらが重合特許[31]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−ブチル−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。

第1編で示したように$Co-CS_2$系触媒によって得られる80℃の低融点s−PBから216℃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12.3μ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℃，〔η〕〜0.6の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

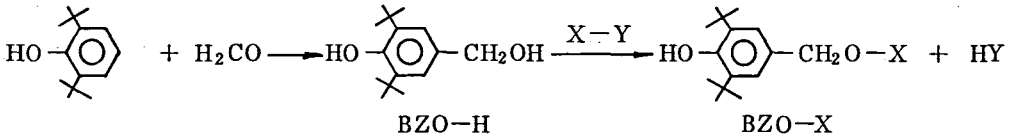
§2－1　緒　　言

高結晶性シンジオタクチック 1,2－ポリブタジエン（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－ブチル－4－ヒドロキシ－ベ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－t－ブチル－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－ブチルフェノールより常法により合成した。



…… （2－1）

合成した化合物の確認は元素分析，融点，IR，^{1}H－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。

$$\text{ビニル基含量}(\%) = D/W \,/\, (D/W)_0 \qquad \cdots\cdots \qquad (2\text{-}2)$$

D …… 907 cm^{-1} の吸光度

W …… KBr錠剤中の試料量(mg)

$(D/W)_0$ … ビニル含量100%の試料1mg当りの吸光度

$(D/W)_0$は，M.P. 188～205℃の s-PBの ^{1}H-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[37] 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0.2000mgから，ビニル含量の低い熱処理試料の場合2.000mgである(第1編，第6章参照)。

M.P. 170℃以下の s-PBのビニル含量の値は，本法で求めたものが，^{1}H-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。

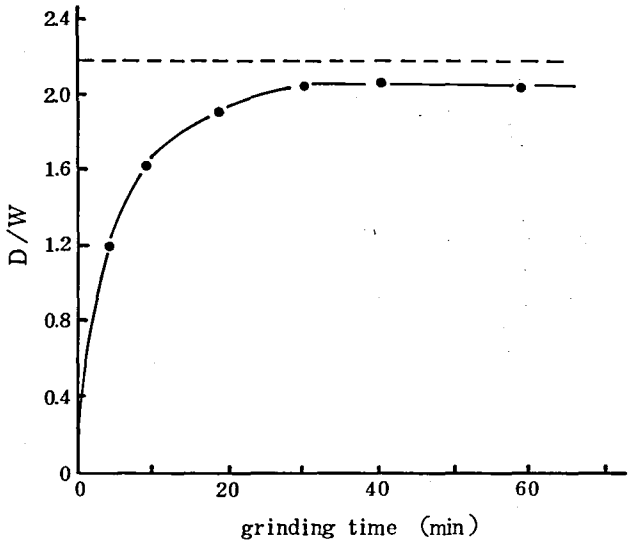


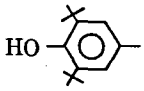
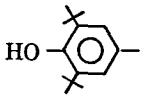
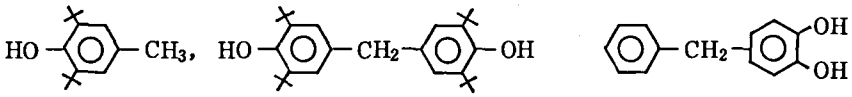
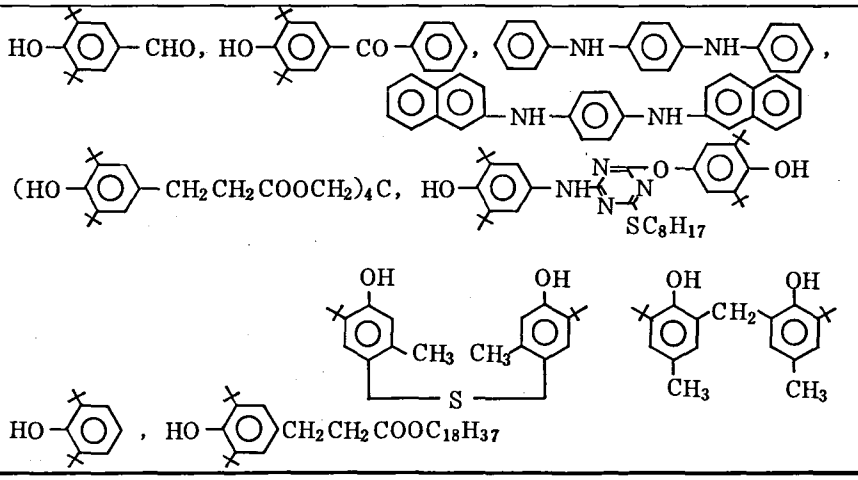
Fig.2-1 Absorbance D at 907cm^{-1} per sample weight w(mg) in KBr disk versus grinding time
The dotted line shows the value of the absorbance with vinyl-content of 100% per 1 mg, $(D/W)_0$

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[38]，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，ついにゲル化して出てこなくなる。

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

Type	Stabilizer
Very effective	 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	 CH_3 + amide containing long conjugative group
Small effect B～C	
No effect D	

注）　A, B, C, D was shown in Fig.2－2

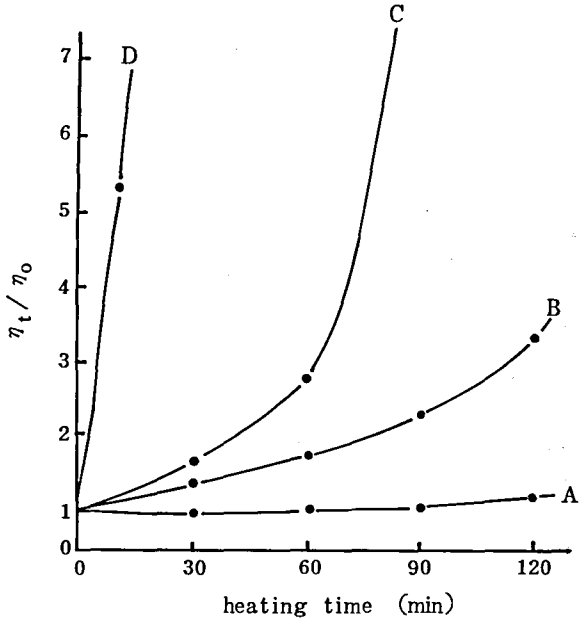
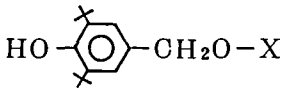


Fig.2−2 Ratio of melt−viscosity of *s*−PB blended with the stabilizers versus heating time at 205℃ in a melt−indexer

curve	stabilizer (part per 100 parts polymer)
A	3,5−di−t−butyl−4−hydroxybenzylalcohol (1) + triethanolamine (1)
B	*p*−methoxycinnamicstearylamide (1) + 3,5−di−t−butyl−4−hydroxytoluene (1)
C	3,5−di−t−butyl−4−hydroxytoluene (1)
D	3,5−dimethyl−4−hydroxytoluene (1)

3,5−ジ−*t*−ブチル−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，ジエタノールアミンやトリエタノールアミンを加えるとさらに効果が増大した。

熱架橋防止剤



BZO−X

X＝H，$COCH_3$，$COCH=CH_2$，COPh
CH_3，$CH_2NHCOCH=CH_2$，……

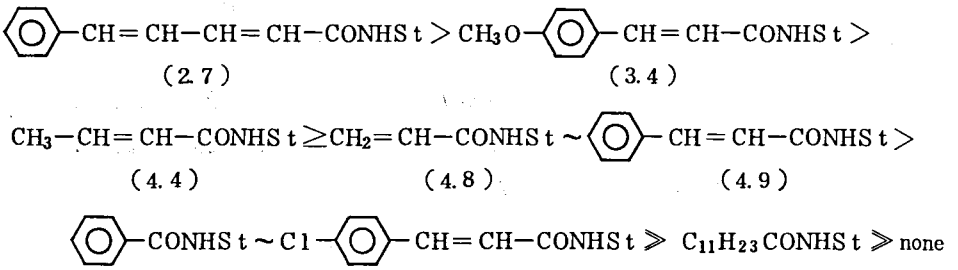
BZO−Hとトリエタノールアミンの組合せは，205℃ 2時間熱処理後の粘度比（η_{120}/η_0）が1.1〜1.2程度であり，溶融紡糸に必要な熱安定剤の条件を満している。

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，ジエ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

なかった。s－PBの空気酸化を140℃－170℃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－ジー t－ブチル－4－ヒドロキシベンジルアルコール（BZO－H）と3,5－ジー t－ブチル－4－ヒドロキシベンジルアクリレート（BZO－COCH＝CH_2）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BHT 1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。



St＝Stearyl group

( )＝η_{120}/η_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－CH_2NHCOCH＝CH_2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_0は，重合後の脱灰法にも依存する。Co(acac)$_3$－AlEt_3－CS_2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

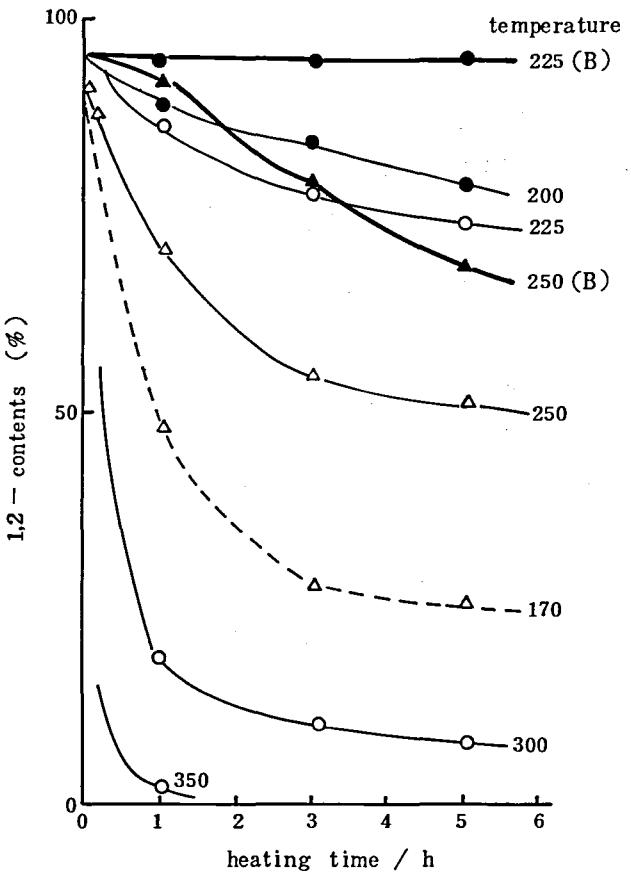


Fig.2−3 Changes in the contents of vinyl with (B) or without anticrosslinking agents (mo mark)durring heat− treatment over the temperature range 200−350℃ in nitrogen (——, ——) and in air (- - - - -) (B)-- blend of s−PB with MP 190℃(100 parts)and 3,5−di−tert−butyl−4− hydroxybenzylacrylaminomethylether (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η_t/η_0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－ブチルパーオキシ）ヘキシン－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。

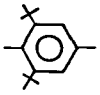
熱処理物の赤外スペクトルは，カチオニックな化学種によって環化されたものによく似ている。Galub も[40] 1,2−PB の熱処理物が 1,2−PBのカチオン試薬で反応したものと類似のIRスペクトルを示すと報告している。しかしながら，芳香族アミンには安定化効果が認められないのでカチオンが作用して環化架橋されたものでないと考えられる。

Grassie と Heaney は[41] 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－  －CH_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（メルトイ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）

ポリマーブレンドを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以上のポ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。

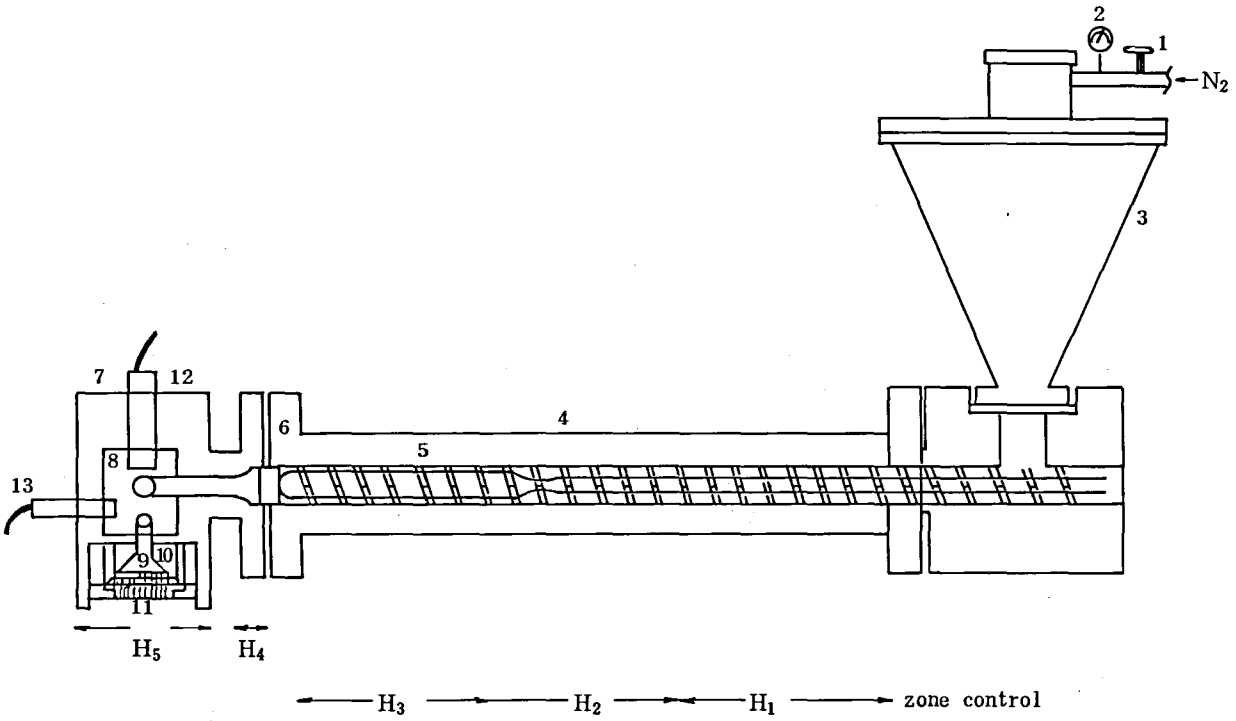


図3−1　溶融紡糸機（20mmスクリュー）

1. introduction valve of nitrogen
2. pressure gauge
3. hopper
4. barrel
5. screw
6. breaker plate
7. spinning head
8. gear pump
9. screwpack
10. breaker plate
11. nozzle
12. pressure gauge
13. pressure gauge

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。

$$W\ (\%) = \frac{180 - H_{1/2}}{180} \times 100 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (3-1)$$

$H_{1/2}$ ……（010）の強度の半値幅

繊維の複屈折（△）は，ベ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5mm/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。

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−PB 100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デニール(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，テトラリンをブレンド

Table 3−1 Mechanical properties of the syndiotactic 1,2−polybutadiene fibers[1)]

No.	Polymer			Properties of drawn fibers				
	MP (℃)	Tg (℃)	η_a[2)] (P)	Diameter (μ)	Elongation (%)	Initial Modulus (t/cm^2)	Tensile Strength (t/cm^2)	Birefringence (×10^{-3})
1	152	11	713	12.1	20.9	5.98	3.38	−10.8
2	167	19	784	10.5	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	13.9	11.2	25.6	1.7	−12.5

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

2) η_a……apparent melt−viscosity.

3) A mixture of polymer blend and tetralin (50:50 by weight) was melt−spun. The apparent melt−viscosity of the mixture at 205℃ 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/cm^{2}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。I_B/I_A（図

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

No.	Polymer		Diameter	Elongation	Tenacity	Initial Modulus	Orientation	
	mp (℃)	η_a (p)	(μ)	(%)	(t/cm^2)	(t/cm^2)	W (%)	$\triangle n$ ($\times 10^{-3}$)
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	– 11.8
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	– 10.7
9	187	1,985	17.0	106	1.3	9.8	86.0	– 11.7

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

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

No.	mp (℃)	η_a (p)	Crystallization temp. (℃)	Abrami No.[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

a The measurement was done by DSC method, described by Kamide and Fujii.[44] Polymer blend (3 mg), was melted under nitrogen at 230℃ for 5 min and the polymer melt was cooled to the crystallization temperature at a rate of 80℃/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す。即ち，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，I_B/I_Aの比は増大する[47]。I_B/I_A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，$AlBr_3$によって環化架橋反応させた場合，I_B/I_A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。

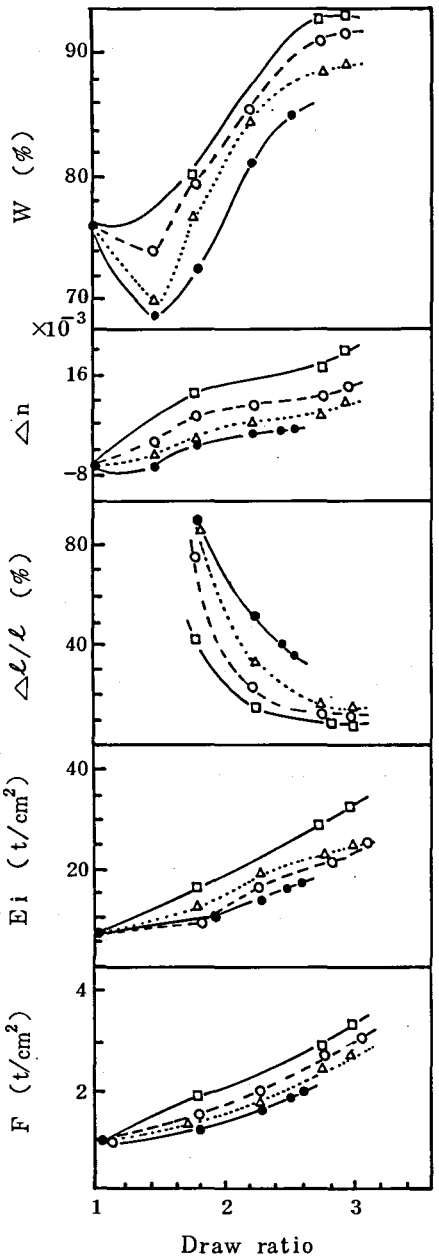


Fig.3－3 Mechanical properties and orientation versus draw ratio and drawing temperature (undrawn fiber, No.5 in 表3－2)

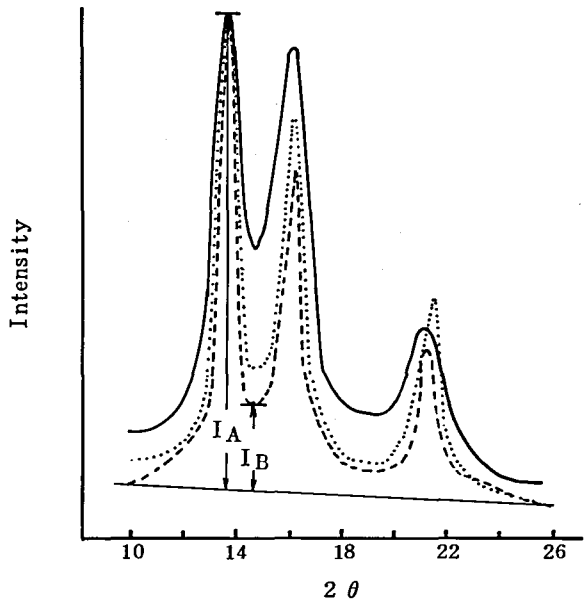


Fig.3−4 X-ray spectra of s−1,2-polybutadiene fibers

A ··· as-spun fibers

B ··· drawn × 2.8 at 90℃

C ··· heat set at 150℃ for 30 min of drawn fibers

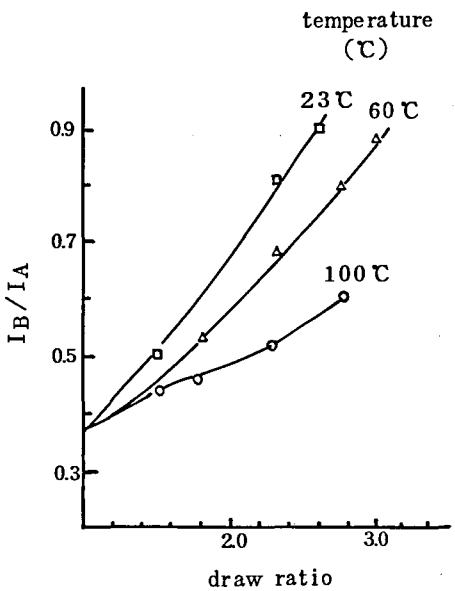


Fig.3−5 Ratio of I_B/I_A versus draw ratio and drawing temperature (undrawn fiber. No. 5 in Table 3−2)

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

	Heat-set temp. (℃)	Structural parameter[2)]							Mechanical properties			
		I_B/I_A	B (010)	2θ (210)	B (210)	W (%)	△n (×10⁻³)	density (g/cm³)	D (μ)	F (t/cm²)	E (t/cm²)	△l/l (%)
as－spun fibers		0.17	0.60	21.15	0.55	72.7	－ 5.7	0.9263	22	0.7	7	267
drawn fibers (280%)		0.45	1.24	20.9	1.44	87.2	－12.5	0.9206	14	1.9	16	16.0
	120	－	1.15	21.15	1.08	87.4	－13.6	0.9262	13.7	2.0	13.3	15.3
	150	0.22	0.75	21.3	0.95	88.8	－15.0	0.9278	13.7	2.1	12.6	17.8
	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

1) The s－PB fibers (MP 190℃, 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。

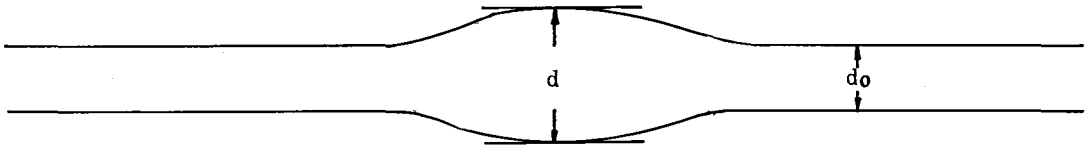


Fig.3－6 Typical swelling in s－PB fibers

mp 170－195℃で η_a 200－800P 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 η_a が 300P 以下

の低分子量ポリマーやη_aが1,200P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300～1,200Pのポリマーの紡糸に適していると考えられる。ポリプロピレンも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。

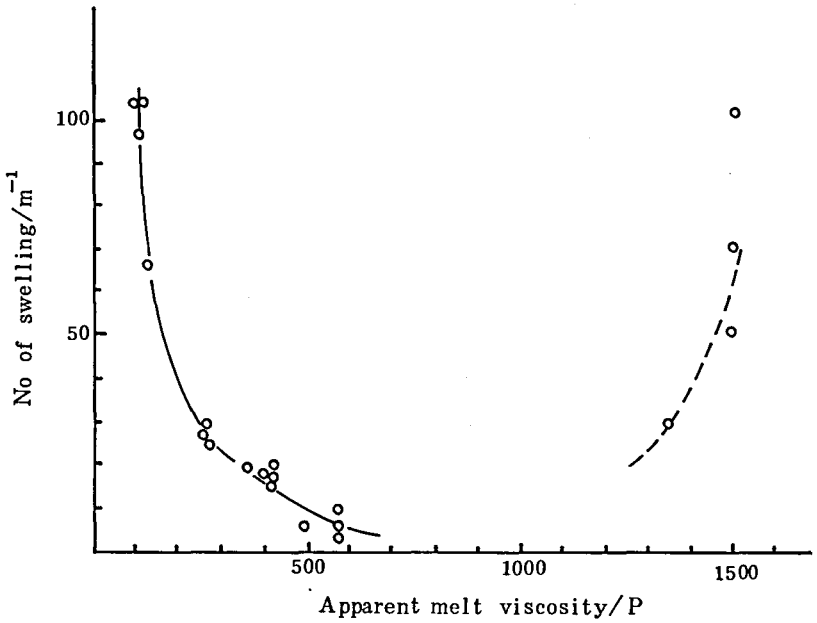


Fig.3－7 Number of swellings versus melt-viscosity (Spinning apparatus (B), the data for drawn 1－denier fibers)

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。

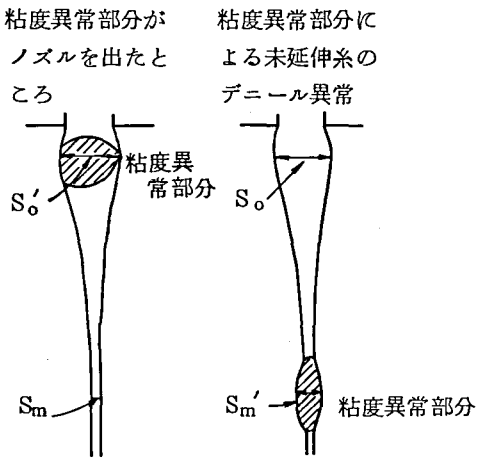


図3－8　粘度異常部分がポリマー中に混入したために生じた，未延伸糸における節状のデニール異常[48)]

$$\frac{S_m'}{S_m}=\frac{\mu_o}{\mu_o'}+\left(\frac{S_o'}{S_o}-\frac{\mu_o}{\mu_o'}\right)D$$

μ_o＝ノズルを出る際の通常のポリマーの溶融粘度，Poise

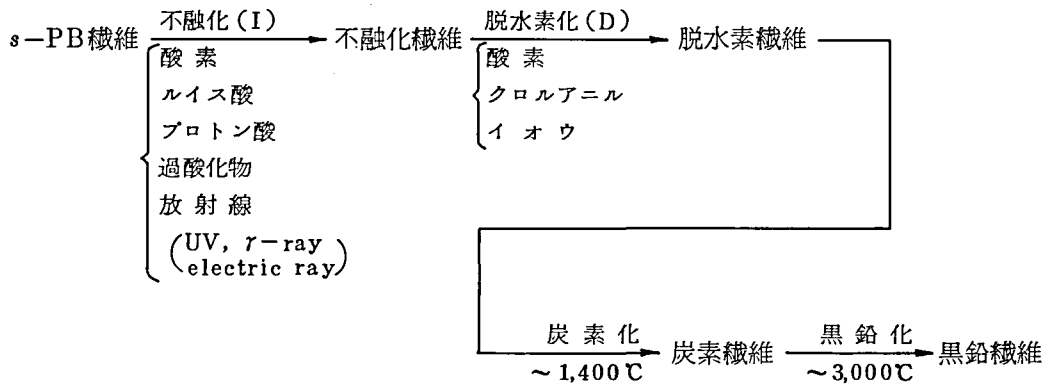
μ_o'＝ノズルを出る際の異常ポリマーの溶融粘度

$D=S_o/S_m$＝紡糸ドラフト（紡糸速度とノズルを出る時のポリマーの速度の比）

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，イオウな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M_cは3方法　1) 膨潤度法，M_c^V，2) ゴム状領域の弾性率法，M_c^D，3) ゴム状領域の静的引張試験法，M_c^S)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－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－ブチルパーオキシ）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/cm^{2}で圧縮成形し厚さ0.5 mmのシートを作製した。

(2) M_c^V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。mp 190℃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_c^Vは式（4－1）から求めた。

$$\frac{1}{M_c^V} = \frac{2}{M_o} - \frac{[\ln(1-v_s) + v_s + \mu v_s^2]}{\rho V_o (v_s^{1/3} - 0.5\, v_s)} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots \quad (4\text{-}1)$$

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。

mp 190℃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_c^D，M_c^Sの測定

M_c^Dと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'_{215}，205℃における引張試験のF(α)から式（4－2），式（4－3）を用いて行なった。

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

$$F_c^J = \frac{RT}{M_c^S}\left(1 - \frac{2M_c^S}{M_o}\right)\left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2}\right) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (4\text{-}3)$$

§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繊維とベンゼン中$AlBr_3$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℃の吸熱ピ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 calℓ/g；mp 190℃，18 calℓ/g；mp 210℃，19～22 calℓ/gであった。320℃付近の発熱ピ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 calℓ/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。

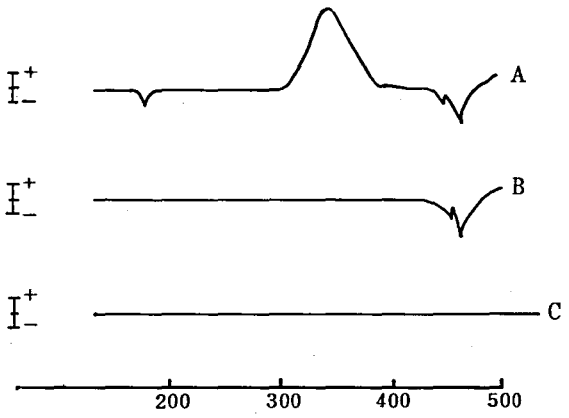


図4－1　環化架橋と脱水素によるDTA変化

A…s－PB繊維
B…$AlBr_3$処理による不融化繊維
C…Bをイオウで脱水素した繊維

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H_2O，H_2S，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ペクトルである。350℃～525℃の繊維は875，810，750 cm^{-1}に縮合芳香環の特性吸収[51,52]を示す。

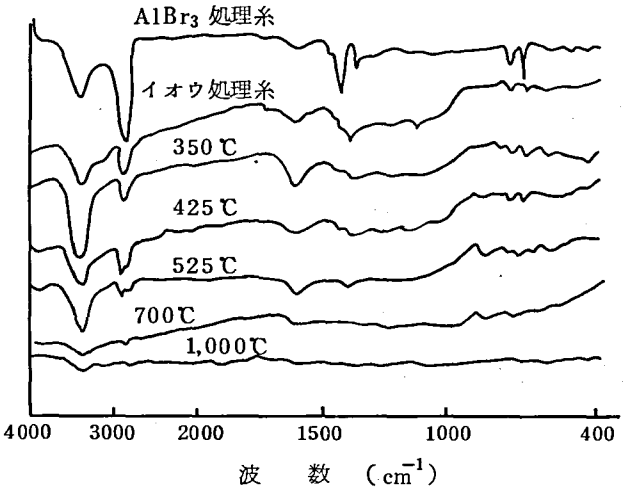


図 4－2　各処理段階における赤外吸収スペクトル

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う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，アゾイソブ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，$Co(acac)_2$，$Co(acac)_3$，$Mn(acac)_2$，$Mn(acac)_3$，$FeCl_3$などである。$Ni(acac)_2$，$Th(acac)_4$，$Zn(acac)_2$，$Ce(CH_3COO)_2$；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$Cu(acac)_3$によって酸化反応速度は顕著に低下した。$Cu(acac)_3$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。

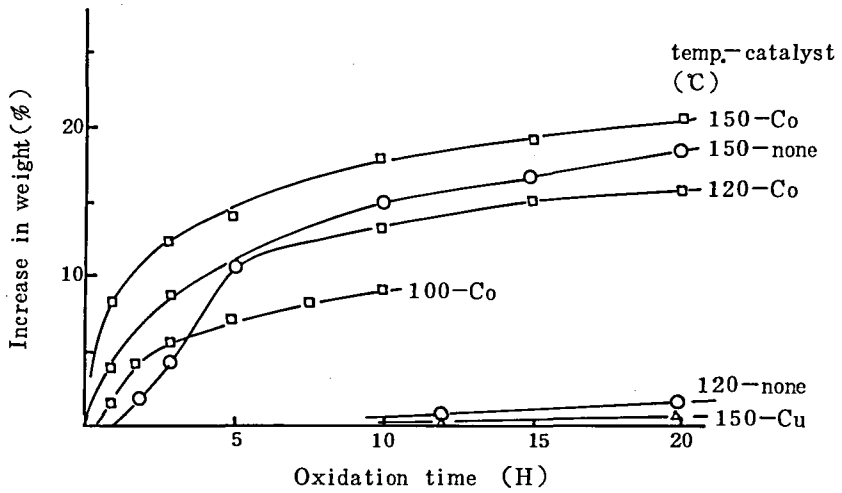


図4−3　s−PB繊維の酸化による重量増の経時変化

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5Mrad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5.4Mrad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γ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)。

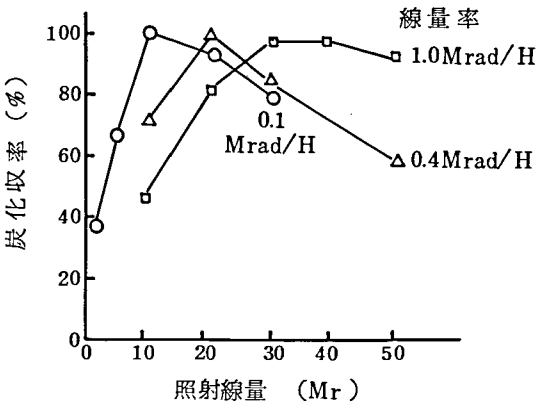


図4−4　照射線量−炭化収率

沸とうアセトンで洗浄したs−PB繊維を真空中γ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，沸とうベンゼンで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－PB 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

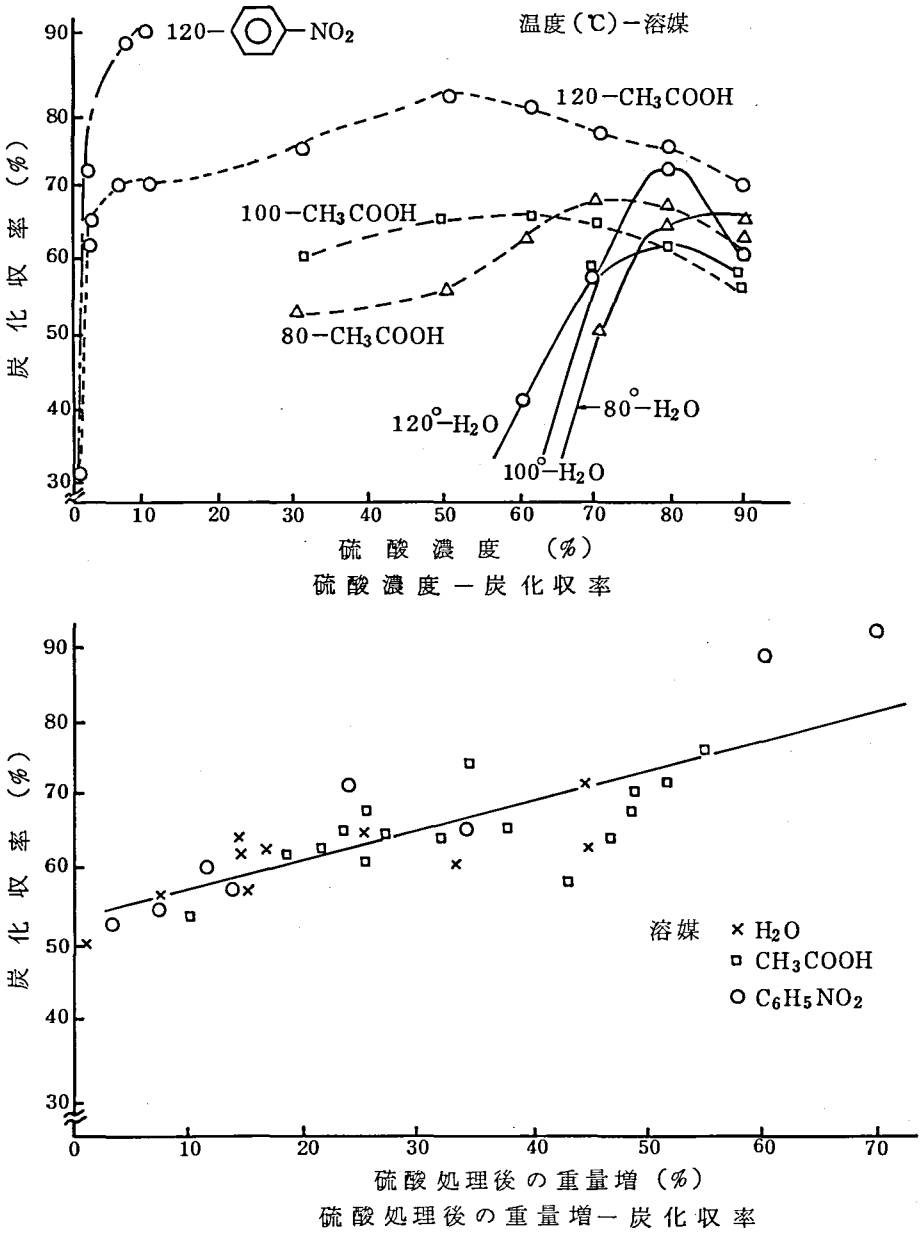


図４－５　硫酸処理時の濃度と溶剤の影響

空気酸化：250℃，４時間　　硫酸処理：２時間
熱処理：アルゴン気流中，２時間昇温プログラム，1,000℃

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 $AlBr_3$，$AlCl_3$，BF_3，$TiCl_4$，$FeCl_3$，$AlEtCl_2$などである。$AlBr_3$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。

$$CH_2Cl_2 \sim Benzene \sim CS_2 > CH_2ClCH_2Cl > Toluene \gg nitrobenzene$$

ルイス酸のベンゼン溶液の活性はおおよそ次の通りであった。

$$AlBr_3 > AlCl_3 > AlEtCl_2 \sim FeCl_3 > SbCl_5 > TiCl_4 > AlEt_{1.5}Cl_{1.5} > ZnCl_4 > BF_3 - CH_3COOH > BF_3 \cdot OEt_2$$

水，酢酸，t−ブ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。

$AlBr_3$のベ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−2,5−ジ（t−ブチルパーオキシ）ヘキシン−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−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（$BZO-CH_2NHCOCH=CH_2$）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

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

Peroxide	Reaction temp. (℃)	Reaction duration (h)	D_{908}/D_{2910}	Content 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, α′− 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	−

The s−PB fiber with mp 190℃ 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.

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

Amount of peroxide (wt%)	Specific gravity (g/mℓ)	Content of vinyl (%)	crystallinity (%)	mp (℃)	parameter and molecular weight between crosslinks: Swelling		dynamic modulus		static modulus
					v_S	M_C^V	E'_{215}	M_C^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	−	−	−

POHY = 2,5−dimethyl−2,5−di(t−butylperoxy)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

(1) 酸　　化

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，CH_3COOH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。

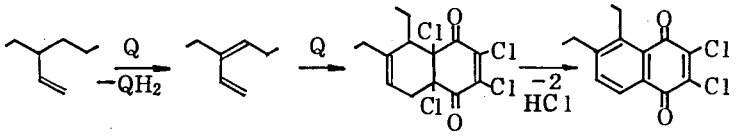
Table 4－3 Effect of the dehydrogenation on analysis and carbon yield

Oxidation temp. (℃)		time (h)	Dehydrogenated fibers: Elemental analysis C (%)	H (%)	(O) (%)	H/C	No. of carbon atom remained	Carbon Yield (%)
(infusiblized fiber)			73.01	8.73	18.26	1.42	3.77	0
220	air	4	63.99	5.15	30.86	0.96	2.98	37.6
		8	62.07	3.98	33.95	0.68	2.51	43.3
		13	59.93	3.43	36.64	0.68	2.34	42.3
		27	57.12	2.88	40.00	0.60	2.09	38.4
		34	60.79	2.65	36.56	0.52	2.07	32.5
250	air	1	65.60	5.61	28.79	1.02	3.03	31.7
		1.5	64.96	5.06	29.98	0.93	2.89	41.8
		4	61.27	3.44	35.29	0.67	2.40	46.0
		6	60.47	3.07	39.46	0.61	2.22	40.4
320	air	0.17	70.11	4.96	24.93	0.84	2.83	43.7
		0.33	67.05	3.08	29.87	0.55	2.39	42.9
		0.67	64.01	2.32	33.67	0.43	2.16	40.8
350	1% O_2 in N_2	0.5	79.85	7.48	12.67	1.12	2.94	0
		1.0	79.17	6.26	14.57	0.94	2.66	37.1
		1.5	78.61	5.52	15.87	0.84	2.63	40.9
380	air	0.08	70.08	3.02	26.90	0.51	2.01	39.9
		0.17	65.44	1.91	32.65	0.35	1.87	35.6
		0.25	64.88	1.67	33.45	0.31	1.50	31.5

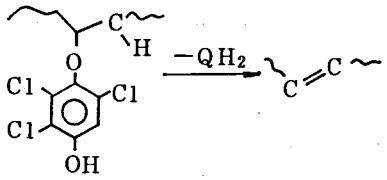
(2) クロルアニルによる脱水素化

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－ポリブタジエ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。



…… (4－4)



…… (4－5)

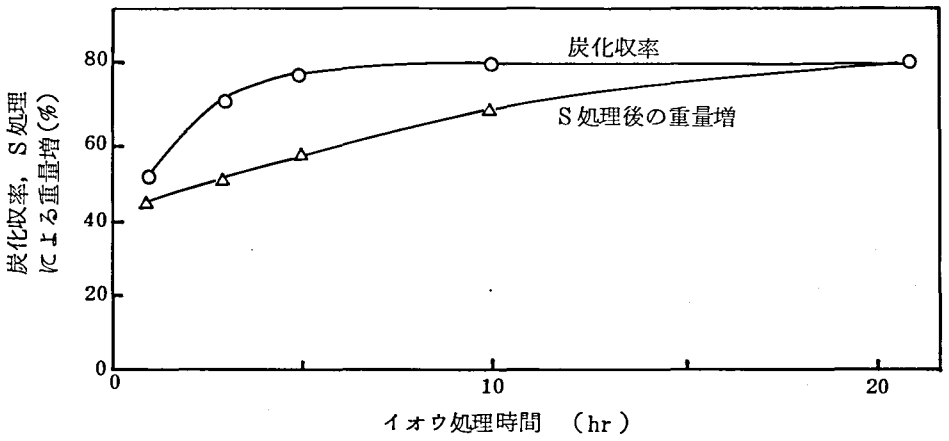
Table 4－4 Dehydrogenation of oxidized fibers with chloranil

No.	Treatment with chloranil Temp.	(h)	Dehydrogenated fibers: Weight of the fibers	Elemental Analysis C (%)	H (%)	Cl (%)	Carbon yield (%)
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

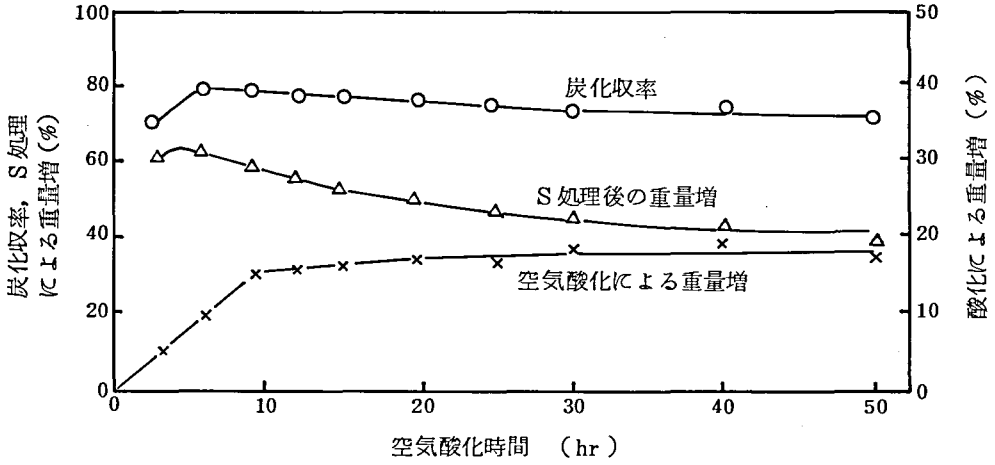
The fibers oxidized in air at 150℃ for 11 h were dehydrogenized by immersion into the dowtherm A solution of chloranil(5g/50mℓ) and carbonized up to 1,000℃.

(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なレビューがある[62]。不融化繊維のイオウ処理は溶剤中又は溶剤なしで，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 o－ジクロベンゼンを用いた。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

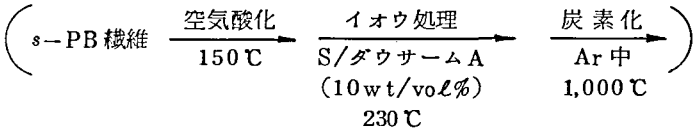


(a) イオウ処理時間と処理物重量増および炭化収率の関係（空気酸化 150℃，11.5時間）



(b) st－12－PB繊維の空気酸化時間とイオウ処理による重量増および炭化収率の関係

図4－6 酸化－イオウ処理による安定化



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H_2S，CS_2の量を示す。イオウ処理が過剰になると熱処理時にCS_2の副生量が増大し炭素の損失を招いた。

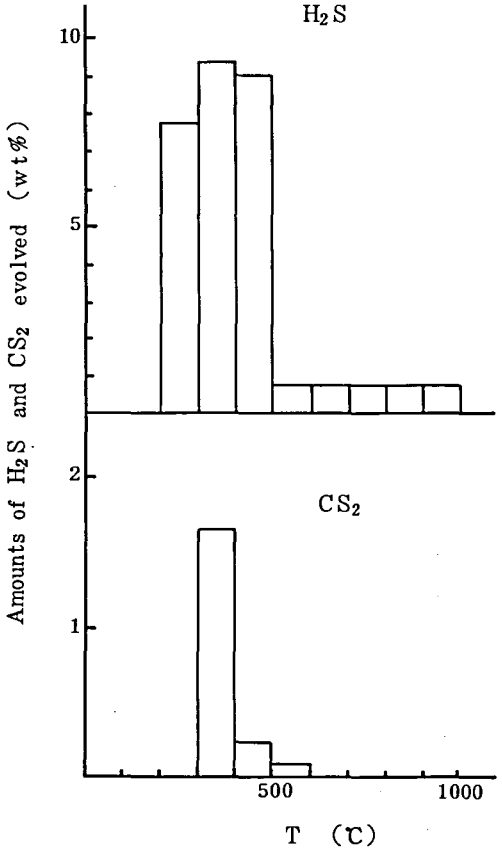


図4－7　イオウ処理糸の熱分解

イオウ処理　230℃，15時間
処理糸のH/C＝0.76
元素分析値 C 59.73%　H 3.79%　S 36.23%

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。

表4－5　s－PB原料炭素繊維製造法の比較

製造法	1000℃焼成炭素繊維			製造例			
	炭化収率(%)	強度(t/cm²)	弾性率(t/cm²)	安定化法 環化架橋 脱水素化	炭化収率(%)	強度(t/cm²)	弾性率(t/cm²)
OO	35－50	5－7.6	300－490	空気酸化 150℃, 7h → 空気酸化 280℃, 1h	47	7.1	460
HO	35－60 (50-100)	5－9.4	300－500	73wt% H_2SO_4水溶液, 120℃, 4h → 空気酸化 250℃, 3h	58	8.2	450
LO	35－63	6－9.5	350－610	2g $AlBr_3$/100mℓ Benzene Soluに浸漬25℃, 70min → 空気酸化 250℃, 4h	60	9.2	580
OC	60-105	7-10.5	400－670	空気酸化 150℃, 7h → 10%CA in ダウサームA浸漬 190℃, 3h	70	10.0	630
γC	60-105	8-10.5	400－740	電子線, vac中 25μA, 22.5Mrad → 10%CA in ダウサームA浸漬 190℃, 5h	90	7.0	470
HC	60-115	7－9.5	400－620	10wt% H_2SO_4/CH_3COOH 120℃, 1.5h → 10%CA in ダウサームA 190℃, 5h	78	8.5	580
〔HC〕	60－90	7－9.5	400－600	$HClO_4$ 10%, CA 5% in CH_3COOH Solu浸漬 沸点40h	57	8.7	550
LC	60-105	6－8.4	400－600	2g $AlBr_3$/100mℓ Benzene Solu 25℃, 80min → 10%CA in ダウサームA 190℃, 5h	85	8.3	530
PC	60-105	6-11.3	400－620	POXYのアセトン溶液浸漬 150℃, 4h → 190℃, 15min → 10%クロニアル inダウサームA 190℃, 3h	93	11.3	750
OS	60-100	7-11.5	400－750	空気酸化 150℃, 7h → 151S in ダウサームA 230℃, 6h	75	11.5	730
γS	60-100	7-11	400－730	電子線(vac, 25μA, 37.5Mrad) → 10%S in ダウサームA 230℃, 3h	77	7.2	490
LS	60-110	8-14	450－900	2g $AlBr_3$/100mℓ Benzene Solu浸漬 → S 275℃, 20min	95	12.5	800
PS	60-105	7-12.3	450－850	POXYのアセトン溶液浸漬 150℃, 4h → 190℃, 30min → 10%Sダウサーム A浸漬 230℃, 6h	85	10.4	700
HS	60-105	7-12	400－700	10wt%, H_2SO_4/CH_3COOH 120℃, 1.5h → 15%Sダウサーム A浸漬 230℃, 4h	78	7.8	560

略号：O－oxidation,　H－protonic acid,　L－Lewis acid,　γ－irradiation,
P－peroxide,　S－sulfur,　CA－chloranil
〔HC〕 一段法安定化

第5章　高融点シンジオタクチック1, 2－ポリブタジエンを原料とする $AlBr_3$－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 $AlBr_3$ 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，$AlBr_3$ 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

$AlBr_3$ 処理－イオウ処理－熱処理の各工程は一部の実験を除き，全て連続プロセスで行なった。

5－2－1　$AlBr_3$ 処理装置

図5－1に $AlBr_3$ 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 $AlBr_3$ のベンゼン溶液の温度を示す。

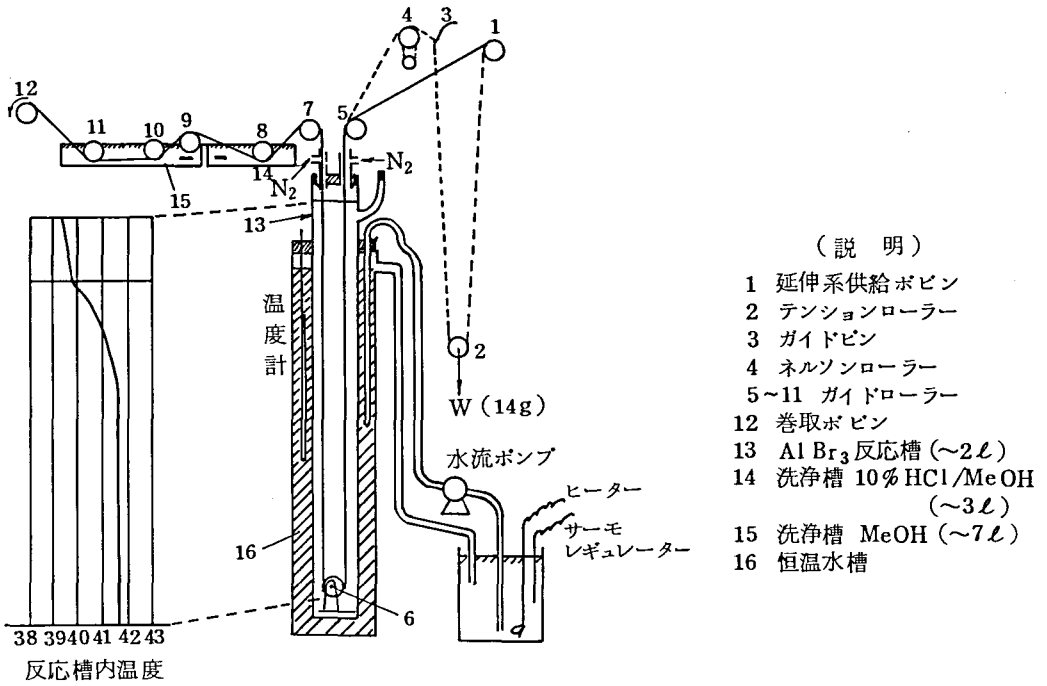


図5－1　$AlBr_3$ 処理装置概略図と槽内温度

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。

$AlBr_3$ 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％

$AlBr_3$ 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ボビン（ガラス製）に巻き取り，HCl/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。

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

x：反応液入口からの距離

$$V = \frac{\text{送り糸速} + \text{巻き取り糸速}}{2} \text{ (cm/min)}$$

収縮挙動の測定にはバッチ法（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 HCl/MeOH，MeOH で洗浄し，空気中で乾燥した。

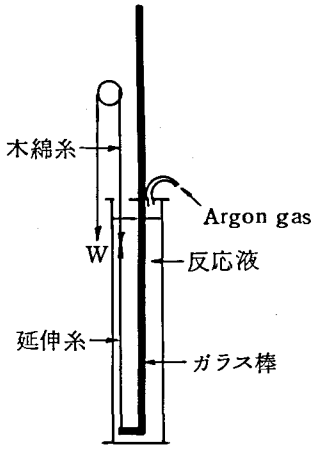


図5−2 バッチ法 $AlBr_3$ 処理

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。

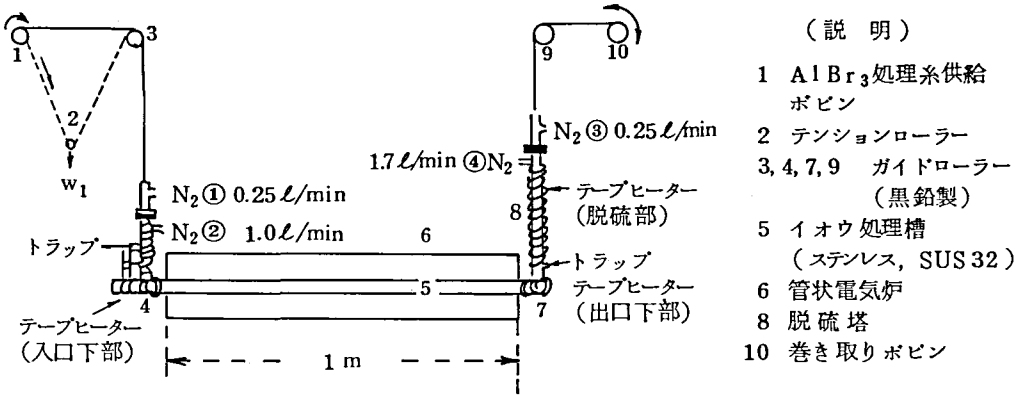


図 5−3 イオウ処理装置

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。

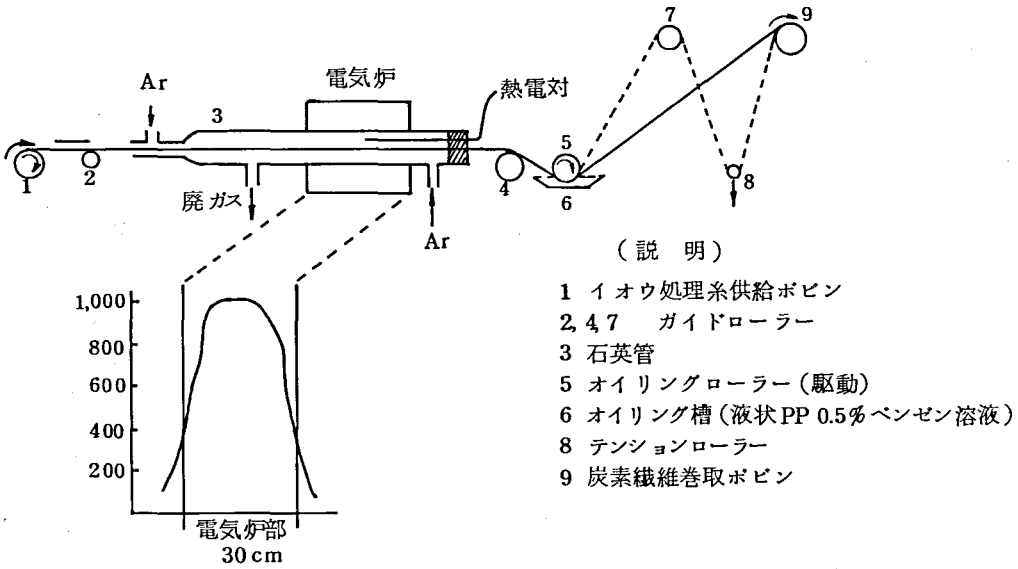


図5−4　焼成装置概略図および管内温度分布（1.000℃設定）

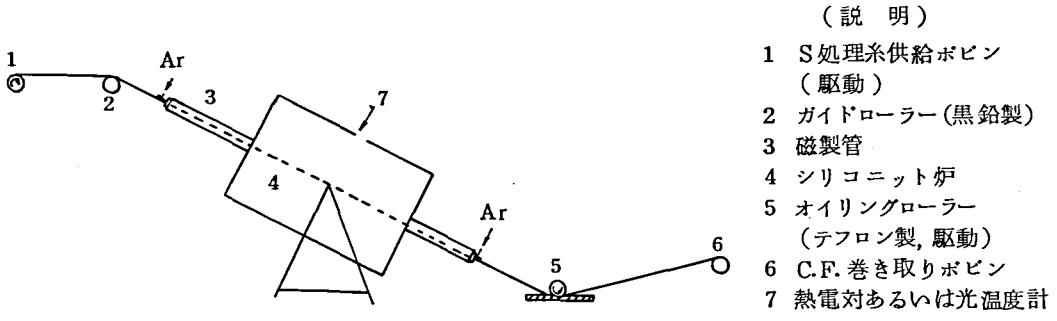


図5−5　シリコニット炉焼成装置概略図

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。

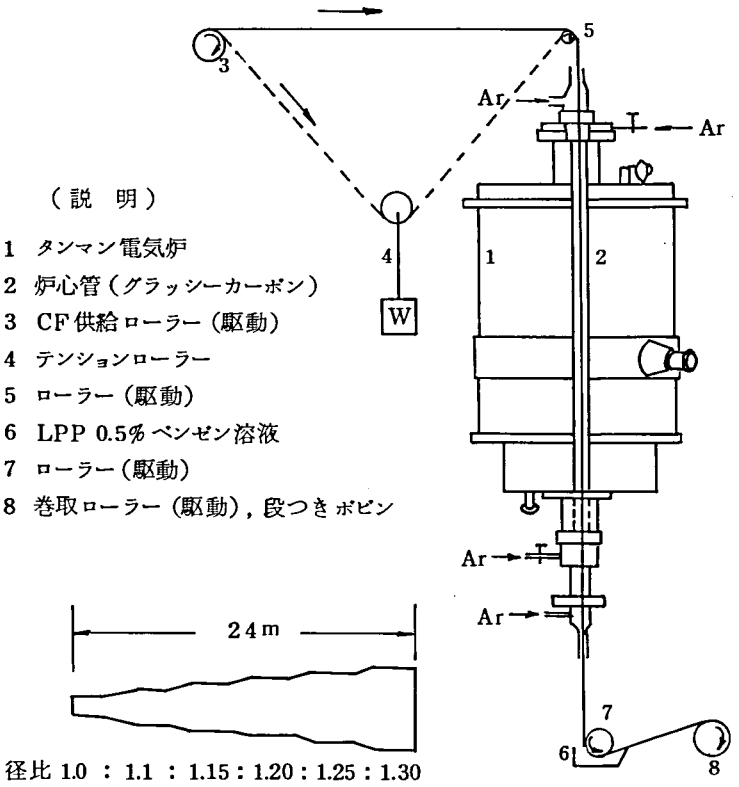


図5−6　連続高温熱処理装置略図

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　$AlBr_3$ 処理による不融化

$AlBr_3$ 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 $AlBr_3$ 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2wt/vol% $AlBr_3$ 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 $-10 \sim -16 \times 10^{-3}$ から $+10 \sim 18 \times 10^{3}$ 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。$AlBr_3$ 処理繊維のX－線スペクトルによると赤道線方向の $2\theta = \sim 16°$ 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－アンチ－トランス構造の縮合シクロヘ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。$AlBr_3$ 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。

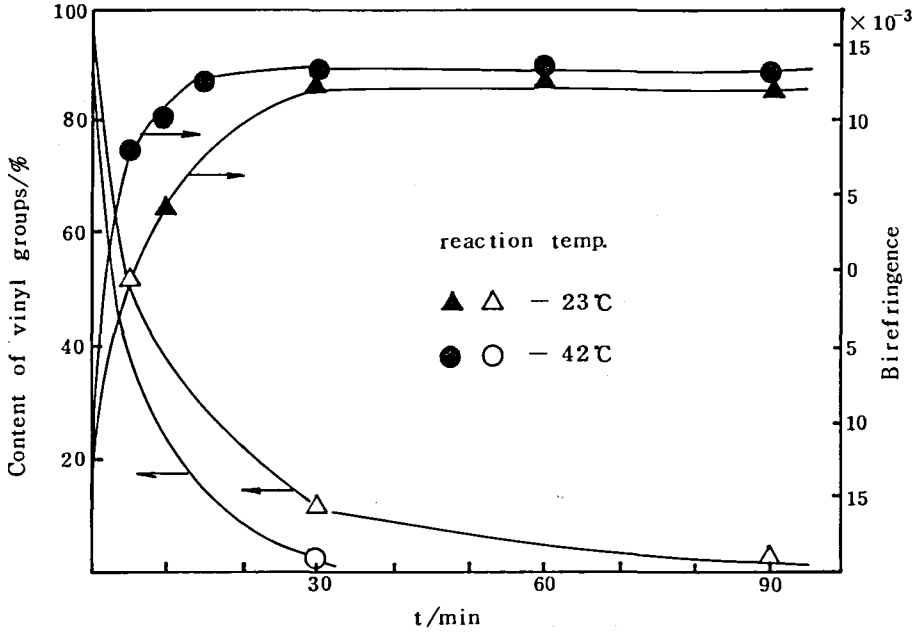


図5－7　s－PB繊維の $AlBr_3$ 処理に伴う2重結合と複屈折の変化
$AlBr_3$ 2g／100mℓ Benzene

表5－2に示すように $AlBr_3$ 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ヘキサン環の配向が乱れ複屈折の値は減少した。

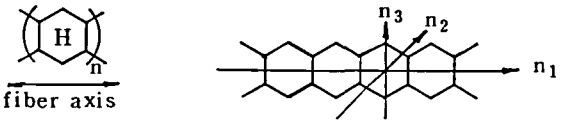
立体規則性 1,2－ポリブタジエンの側鎖2重結合が結晶のコンフォメーションを保ったままでトランス開鎖して重合すれば図5－8に示すように s－PBからは不安定なトランス－アンチ－トランス（TAT）構造が，i－PBからは安定なトランス－シン－トランス構造が生成すると予想される。縮合シクロヘキサン環の安定性はパーハイドロアントラセンの安定性の順序[66,67] TST>CAC>TAT>CSC から容易に類推できる。結晶では隣接ブタジエン単位の C'_3-C_4 原子間距離は平面ジグザグ構造である s－PB[31] では約3.5Å，3回ラセン構造の i－PBでは約5Åであり，[68] この点からは s－PB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。[69]

Table 5－1 Calculated birefringence for fused cyclohexane rings

n	structure	density g/mℓ	refractive index n_1	n_2	n_3	birefringence $\triangle n \times 10^3$
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	*cis*−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 Fevre.[65]



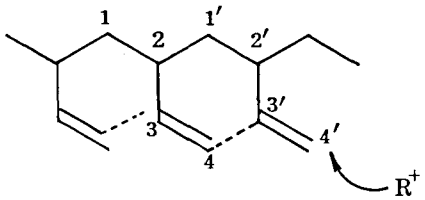


Table 5－2 Effect of length on the birefringence of $AlBr_3$－treated fibers

Shrinkage % set	after dryness	birefringence $\triangle n \times 10^3$
0	13.3	13.9
5	17.7	12.3
10	22.4	12.2
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 $AlBr_3$ (2g/100mℓ) at 23℃ for 6H and dried tension－free in vacuo after washing with methanol.

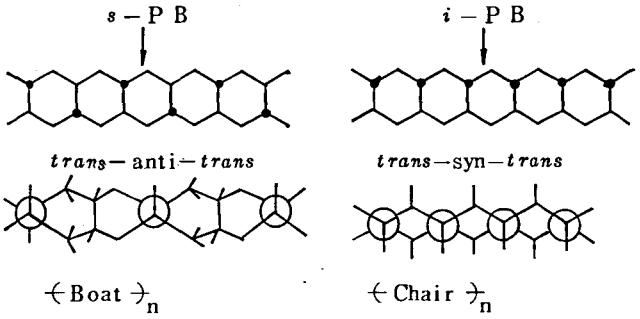


図5－8 立体規則性1,2－PBから2重結合のトランス開鎖による生成する縮合シクロヘキサン環の構造

$AlBr_3$ 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 $AlBr_3$ 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 $AlBr_3$ 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 $AlBr_3$ 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％の重量増でブタジエン 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。

$AlBr_3$ 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 $AlBr_3$ 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，$AlBr_3$ 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，$AlBr_3$ 処理糸の△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 $AlBr_3$ 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 $AlBr_3$ 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。

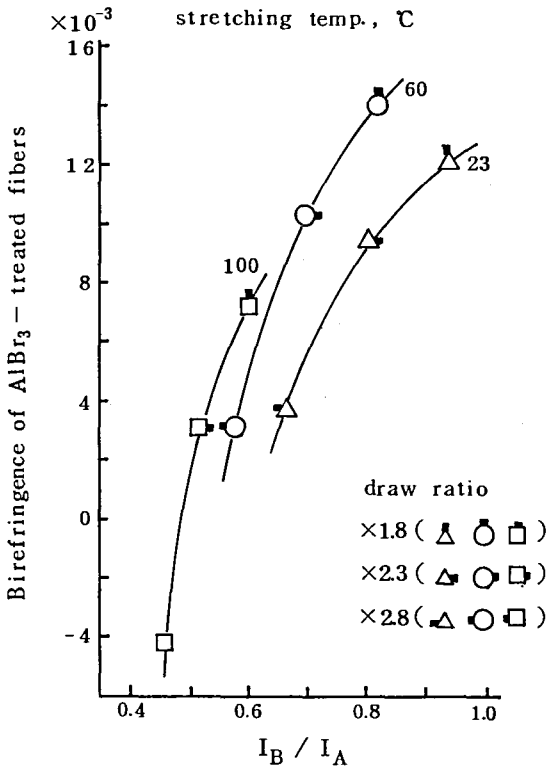


図5−9　s－PB繊維の結晶の乱れ度と $AlBr_3$ 処理糸の複屈折（2g $AlBr_3$／100mℓ Benzene反応温度23℃，反応時間30分）

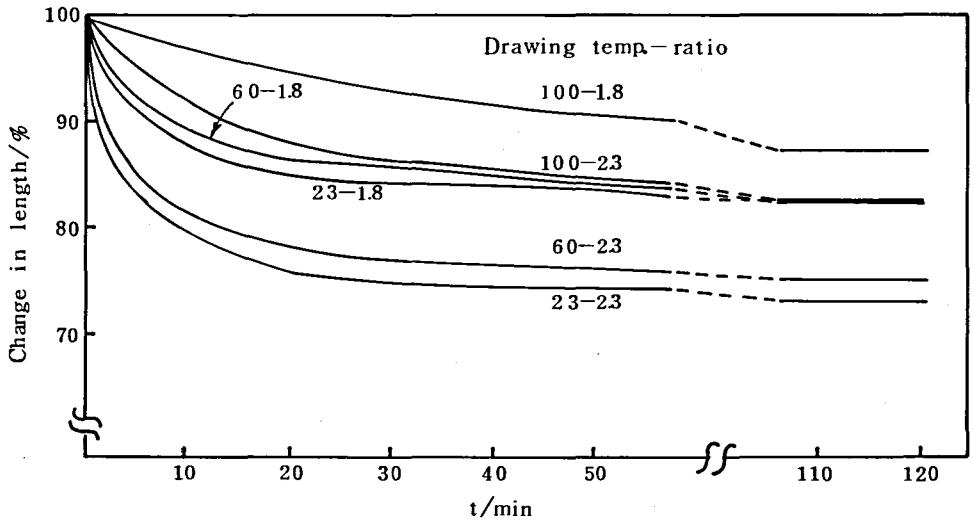


図5−10　$AlBr_3$ 処理時の収縮挙動に及ぼす延伸条件の影響

表5−3には$AlBr_3$ 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$AlBr_3$ 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ピ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ピーと 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ピーの見地からも，その他の反応プロセス−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−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。

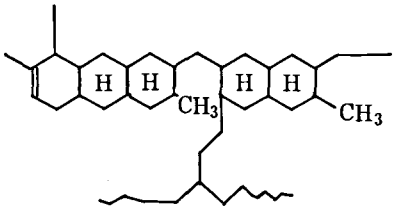
Table 5−3　Change in absorbance per unit weight, (D/w), during $AlBr_3$ − treatment

Conc. of $AlBr_3$ wt/vol%	time min	Absorbance per unit weight, (D/w)/mg^{-1} 908 cm^{-1}	1,350 cm^{-1}	759 cm^{-1}	697 cm^{-1}
—	—	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

The s−PB fibers were allowed to react by immersing into benzene solution of $AlBr_3$, at 23℃.
The infrared spectra were measured by the KBr−disk methods by using sample weight (w) in a 200mg KBr−disk.

$AlBr_3$ 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

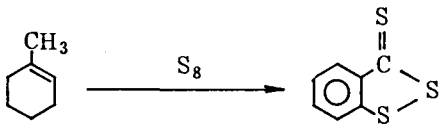
$AlBr_3$ 処理系を溶融イオウで処理して脱水素した。表5-4には230℃で脱水素した結果を示す。230℃で3時間以上処理すると H_2S が発生し，元素分析値から計算される水素と炭素の原子数比が1以下まで脱水素されて安定化され耐炎繊維となる。炭化収率は H/C が小さくなるほど増加している。それと共に炭化物中のイオウ含有量も増加する。1,000℃熱処理でまだ安定な縮合芳香環に組込まれたイオウの量が増加するためと考えられる。

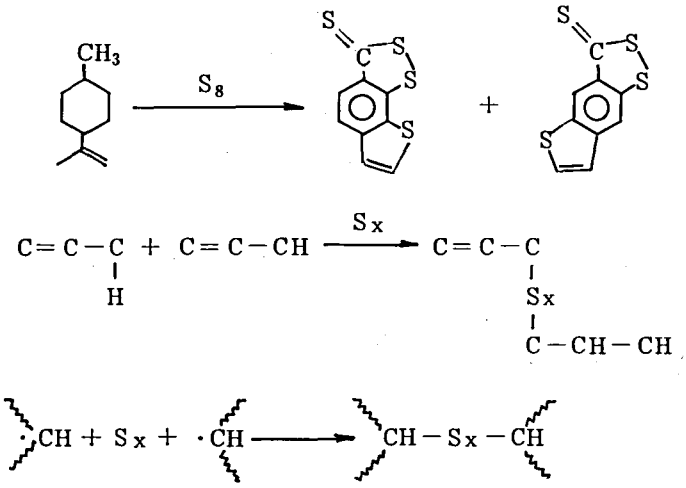
表5-4　イオウ処理に伴う組成変化および収率[1)]

イオウ処理時間 (H)	元素分析値 %			H/C比	炭化物[2)]	
	C	H	S		炭化収率%	S含有量%
0.5	72.64	7.96	21.51	1.31	13.7	—
0.5	68.48	7.15	22.71	1.25	10.3	—
3	65.41	5.37	30.92	0.99	77.0	5.61
5	63.48	4.93	29.31	0.93	90.9	5.94
7	62.69	4.78	31.01	0.91	92.8	6.74
15	59.73	3.79	36.23	0.76	100.4	6.72
15	55.32	3.11	38.33	0.67	119.0	8.91

1) 原料繊維：宇部日東紡糸 2.8倍延伸糸
$AlBr_3$ 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

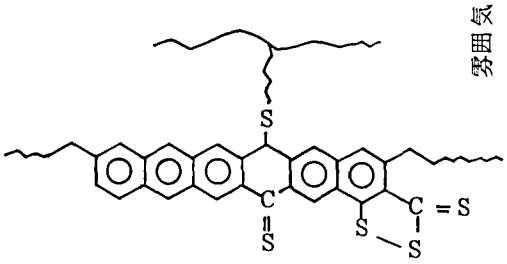
図5-11に連続イオウ処理中の組成変化を示す。イオウ処理により30～40%のイオウが化学的に結合している。イオウとオレフィンの反応例を示す。[62)]





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スペ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）。

$AlBr_3$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]



安定化構造モデル

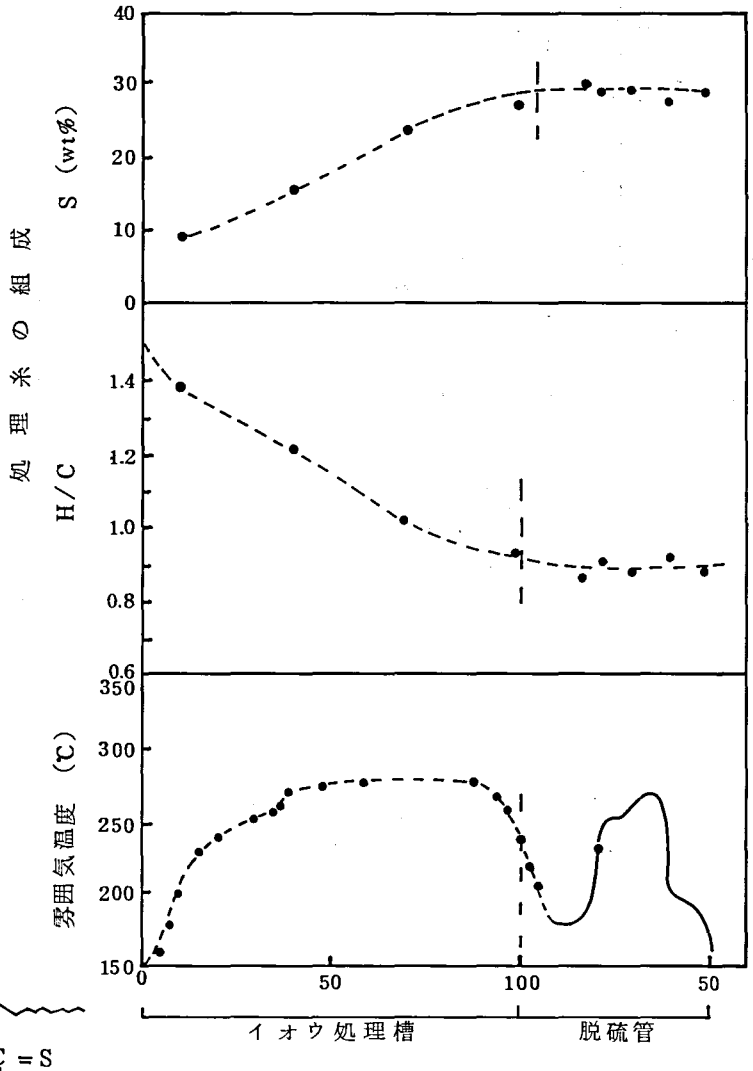


図5−11　イオウ処理糸の組成

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）。

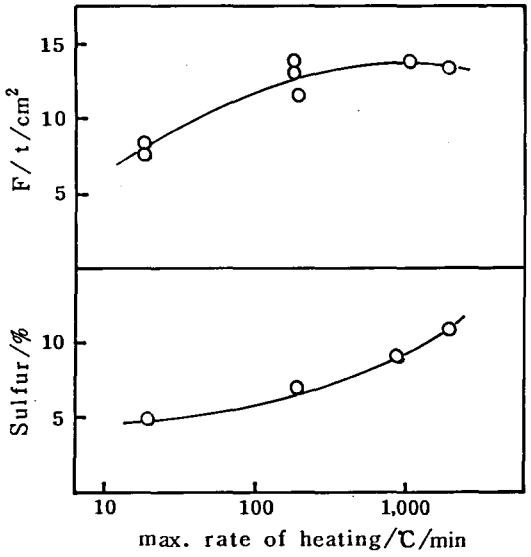


図5-12　炭素繊維の強度，イオウ含量に及ぼす加熱速度の影響

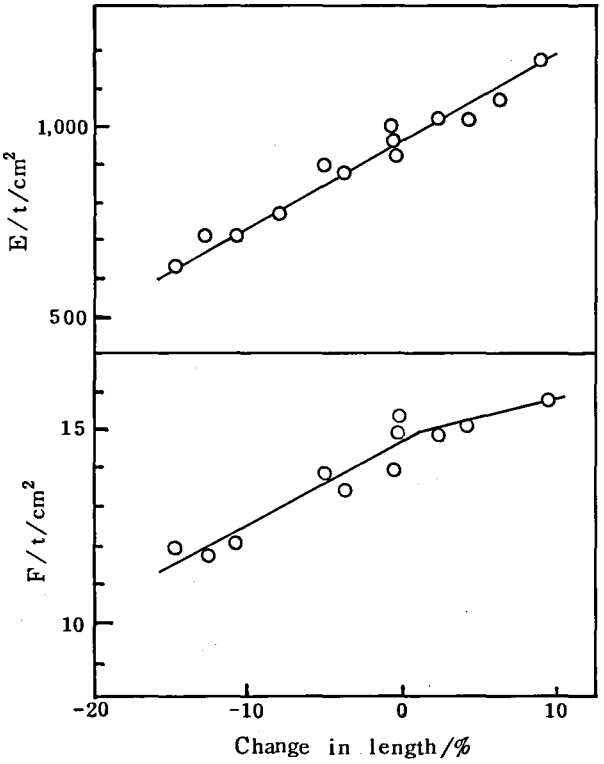


図5-13　炭素繊維の機械的性質に及ぼす炭素化時の長さ変化の影響

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。[22,71]

Cooper と Mayer[72]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Watt[73]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

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。

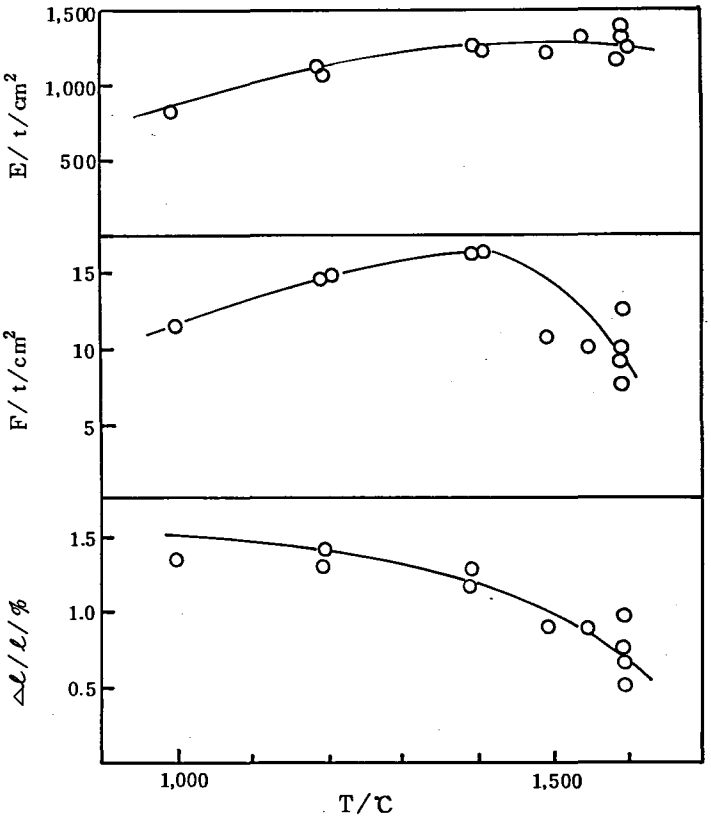


図5－14　炭素繊維の機械的性質に及ぼす熱処理温度の影響

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化温度である3,000℃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。[5,74,75]

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ゴ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 20 t/cm²，弾性率 4,010 t/cm² の高性能炭素繊維が得られた。図5－15には強度，弾性率のバラツキの例を示す。

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

1,400℃焼成糸の製造条件	熱処理条件		熱処理糸の機械的性質				
		伸張率 %	測定本数	直径 μ	伸び %	強度 t/cm²	弾性率 t/cm²
表3－2のNo.4の未延伸糸を60℃で1.8倍延伸。 $AlBr_3$ 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℃，210℃/min	（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
		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プのものではない。ピッチ,[75]レーヨン[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4,000 t/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%あり，PAN系が35%程度であるのと比べs−PBの利点である。

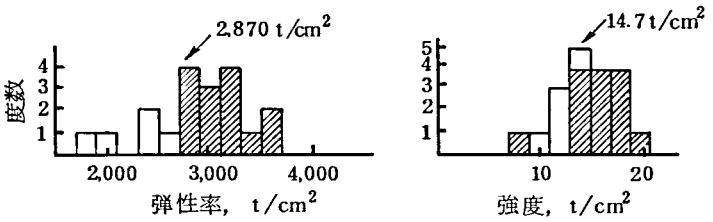


図5−15　強度・弾性率のバラツキ
（強度＝14.7 t/cm², 弾性率＝2,870 t/cm²）

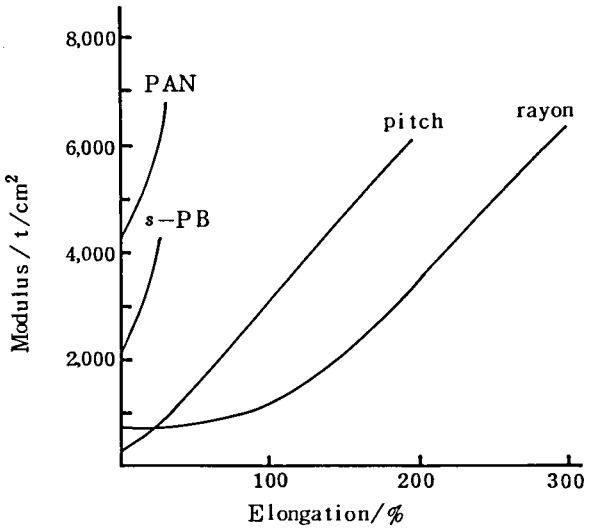


図5−16　伸張黒鉛化による弾性率変化
（PAN …… Watt[74]
pitch …… Hawthorne[75]
rayon …… Bacon[5]
s−PB this work）

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 $Co-CS_2$ 系触媒によるブタジエンのシンジオ重合によって m.p. 80～216 ℃の s－PBが高活性で得られる。m.p. 80～130 ℃のポリマーは，日本合成ゴム㈱で開発された $CoBr_2[PPh_3]_2-Al(i-Bu)_3-H_2O$ 触媒による低融点 s－PB[76]とほぼ同等である。$CoBr_2[PPh_3]_2-Al(i-Bu)_3-H_2O$ 触媒は低融点 s－PBしか与えないが，$Co-CS_2$ 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 ℃の高融点 s－PBでさえも i－PPに比べて軟かく，s－PBをプ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。

Table 6－1　Mechanical Properties of Syndiotactic 1,2－Polybutadiene[33]

Property	Method	Unit	s－PB m.p.＝200℃ [η]＝0.92	s－PB m.p.＝206℃ [η]＝1.86	ital－polypropylene UBE PP E101 D
Tensile strength at yield point		kg/cm²	275	…	313.5
Tensile elongation at yield point		%	36.5	…	13.7
Tensile strength at breaking point	ASTM－D412	kg/cm²	310	365	≥290
Tensile elongation at breaking point	ASTM－638	%	185	45.0	≥600
Initial modulus		kg/cm²	5,100	5,700	9,400
Compression modulus of elasticity	Iso rating 747		3,200	4,200	7,000
Flexural Strength	ASTM－D747	kg/cm²	245	310	477
Flexural Modulus	ASTM－D747		5,100	7,800	16,600
Impact strength (Izod impact test of notched piece)	ASTM－D256－56	kg cm/cm²	6.02	20.0	5.04
Rockwell hardness	ASTM－D785 R60	kg in.	92.4	95.6	113.4
Thermal distortion temperature (fever stress)	18.5kg	℃	52.5	56.5	68.8

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－ポリブタジエ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。

Table 6−2 Mechanical Properties of VCR Vulcanizate[33)]

			UBEPOL−VCR 309	UBEPOL−VCR 412	UBEPOL−BR150 (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	℃	204〜205	204〜205	
Mooney viscosity, (ML)	(100℃)		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^2	57	58	48
Rebound test		%	55	50	64
Heat built up		℃	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	ZnO	5	Antioxidant	1

§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エ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。

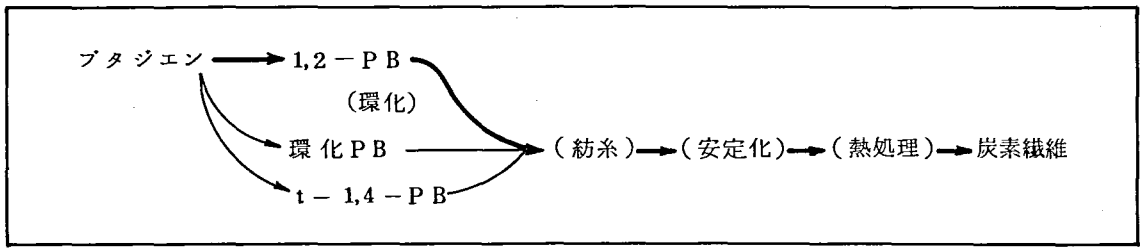
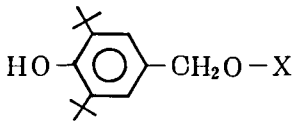


図6−1 ブタジエンから炭素繊維の製造経路

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の熱架橋防止にはポリオレフィンやポリジエ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－t－ブチル－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－X

X＝H，alkyl，aryl，acyl，acryl，acrylaminomethyl，

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 mmφ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12μ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。2～3d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1d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℃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

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。

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 の重合	s－PB	s－PB の紡糸	s－PB 繊維
FB＝Bd の 20 wt% Cℓ－Bz 溶液 ←CS_2 70mℓ/ℓ FB ←Co－Bd 0.3mmol/ℓ FB（滴下） 常圧，42℃，90 分重合 スラリー濃度＝10 wt%	mp ＝187℃ 〔η〕＝ 0.62	s－PB 100部，BZO－H 1部，BHT 1.5 部 ↓ 紡糸温度 205℃ 巻取速度 600 m/min 2d の未延伸糸 ↓ 60℃，2 倍延伸 1d の s－PB 延伸糸	繊度＝1d 強度＝2.3 t/cm² 弾性率＝17 t/cm² のび＝30% $\triangle n = -12 \times 10^{-3}$

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。

s－PB 繊維を環化架橋する方法としてルイス酸やプ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，$AlBr_3$ 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。$AlBr_3$ 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30～35 t/cm^{2}であり，さらには50 t/cm^{2}のものが開発されている。またさらに70 t/cm^{2}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.

Process	Infusiblization			Dehydrogenation		Carbonization	Graphitization
	$AlBr_3$ treatment	Washing I	Washing II	reaction with sulfur	desulfurization		
Purpose	cyclization & crosslinking	removal of $AlBr_3$	removal of $AlBr_3$	dehydrogenation & aromatization	removal of adhered sulfur		
Treating	$AlBr_3$[1]	HCl-MeOH[2]	MeOH	Molten sulfur	N_2	in Ar	in Ar
Temp. (℃)	42	25	25	275	270～320	1,000～1,400	3,000
Time (min)	30～80	10	10	11～16	7	3	1
Elongation (%)	-10～-25			0		+5～+10	+20

1) 2 wt/vol $AlBr_3$/Benzene soln. 2) 5 wt/vol HCl/MeOH soln.

Table 6-5 Variation of Fiber

	Weight	Elemental Analysis (%) C	H	S	Diameter (μ)	Fiber Properties Elongation (%)	Tenacity (t/cm^2)	Modulus (t/cm^2)
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
Carbon Fiber (1,000℃)	93	90.53	0.51	6.73	11.1	1.43	13.6	960
Carbon Fiber (1,400℃)	82	93.08	0.33	2.75	10.2	1.17	16.6	1,420
Graphite Fiber (3,000℃)	70	100	—	—	8.7	0.50	20	4,010

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。[73]

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。

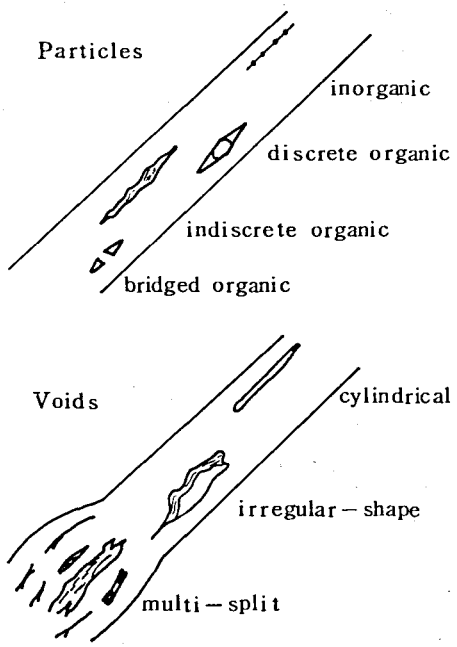


図6−2 Types of internal flaw in acrylic polymer fibers.[77]

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。

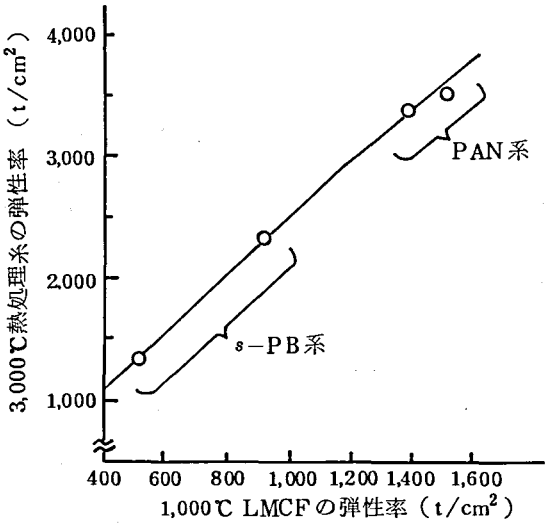


図6−3 1,000℃ LMCFの弾性率と0.6g/d荷重下，3,000℃，40 sec熱処理糸の弾性率

s−PBの$AlBr_3$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，$AlBr_3$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。

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－ポリブ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系およびピ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－ポ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－t－ブチル－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－ブチル－4－ヒドロキシベンジルアルコール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，$AlBr_3$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$AlBr_3$－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。

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，13，321 (1975)
I. Tomizuka，T. Kurita，Y. Tanaka and O. Watanake，Yogyo-Kyokai-Shi，79，460 (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)

12) 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)

16) 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. 29，161 (1973)

18) R. Perret and W. Ruland，J. Appl. Cryst.，3，525 (1970)
A. Fourdeux，R. Perret and W. Ruland，Internat. Conf. on Carbon Fibers，their Composites and Applications，No.9，pp. 57 (1971)

19) W. T. Brydges，D. V. Badami，J. C. Joiner and G. A. Jones，Appl. Polym. Symp. 9，255 (1969)

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, 12 (8), 359 (1967)
E. Fitzer, Pure Appl. Chem., 52, 1865 (1980)

30) H. Mark, lecture in Tokyo, June 17th, 1965, cited in S. Ozaki, Kobunshi, 15, 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)

33) 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., 21, 1951 (1983)

35) H. Ashitaka, K. Inaishi and H. Ueno, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 21, 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, 9, 43 (1971)

39) G. Scott, J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Sym., 35, 123 (1979)

40) M. A. Golub and M. Sung, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 11, 129 (1973)
M. A. Golub, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 19, 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)

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)

46) K. Katayama, T. Tamano and K. Nakamura, Kolloid Z. & Z. Polym., 226, 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 Tzu Tǔng, Hsun, 7(3), 149 (1965)

54) 岡本, 岩井, 高分子論文集, 33, 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., 67, 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) ; 77, 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., 20, 1119 (1982)

64) 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., 83, 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, 20 (8), 560 (1956)

69) N. G. Gaylord, I. Kossler, M. Stolka, and J. Vodehnal, J. Am. Chem. Soc., 85, 641 (1963) ; J. Polym. Sci., Part A, 2, 3969 (1964)

70) R. K. Hill, J. G. Martin and W. H. Stouch, J. Am. Chem. Soc., 83, 4006 (1961)
71) R. Moreton, W. Watt and W. Johnson, Nature, 18, 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. 319, 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)

謝　　辞

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。