The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	チーグラー型触媒によるスチレンの重合
Author(s)	畑田, 耕一
Citation	大阪大学, 1965, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28808
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【28】

氏　名・(本籍)	畑　田　耕　一（はた　だ　こう　いち）
学位の種類	理　学　博　士
学位記番号	第　640　号
学位授与の日付	昭和40年3月20日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	**チーグラー型触媒によるスチレンの重合**
論文審査委員	(主査) 教授 村橋 俊介　(副査) 教授 谷 久也　教授 金子 武夫

論文内容の要旨

1. チーグラー触媒によるスチレンの重合についての報告は非常に少なく，しかも大部分が Et_3Al ー$TiCl_4$ 触媒によるものである。この触媒の実際の構成成分は Et_3Al と $TiCl_4$ ではなくてこれらの反応生成物であり，その種類および量が $Et_3Al/TiCl_4$ モル比に応じて変化するためその重合機作は非常に複雑になる。

我々はこの複雑な触媒系における重合機作を明かにするためまずその最も主要な成分と考えられる Et_3Al と β-$TiCl_3$ との二成分からなる触媒系によるスチレンの重合を詳しく調べた。触媒の立体特異性は $Et_3Al/TiCl_3$ モル比とともに増大しモル比1.5で最高になる。触媒の立体特異性はまたβ-$TiCl_3$ の調製条件によって著しく左右され，その結晶性の高いものを用いるほど触媒の立体特異性が向上する。$Et_3Al/TiCl_3$ モル比1におけるアイソタクテイックポリスレン（Isot. PSt.）の生成速度はモノマーおよび触媒濃度の一次に比例して増大し，また重合温度（10〜100°C）とともに増大する。立体規則性重合の見かけの活性化エネルギーは 8.0Kcal/mole であった。Isot. PSt. の分子量は触媒中の Et_3Al の濃度が高いほど小さくなるが，重合温度によってはほとんど影響を受けない。Isot. PSt. の重合度の逆数と Et_3Al の濃度との間には原点を通る直線関係が得られ，立体規則性重合の活性点では Et_3Al への連鎖移動による停止反応のみが起っていることがわかる。

立体規則性重合の活性点数を生成 Isot. PSt. の分子数と重合率とから求めると，それは$Et_3Al/TiCl_3$ モル比とともに増加しモル比1で $TiCl_3$ 1モル当り0.44×10^{-3} モルに達し，これ以上のモル比では再び減少することがわかった。この様に立体規則性重合の活性点の数は非常に少ないにもかかわらず，触媒が最高の立体特異性を発揮するのに活性点数に比して大過剰の Et_3Al を必要とするのは，$TiCl_3$ 上の立体規則性重合の活性点を構成し得る部分と Et_3Al とが直ちにコンプレックスを形成して活性点が出来るのではなくて，両者の間に平衡関係が存在するためと考えると実験事実を矛盾なく

説明することが出来る。

またこの活性点数の計算結果から重合の生長速度定数 k_p および連鎖移動定数 k_{tr} を求めるとそれぞれ 1.08 l mol^{-1}sec^{-1} および 2.12×10^{-2} l mol^{-1}sec^{-1} であった。

さらに上記の知見に基づいて Et_3Al—$TiCl_4$ 触媒について考察を加え，この触媒は主として Et_3Al, Et_2AlCl および β-$TiCl_3$ の混合系であって，これらの成分の中 Et_2AlCl は Et_3Al と等モルの complex を形成じて重合反応に対してほとんど不活性な物質になると考えることにより重合結果を説明することが出来た。

2. 次に Et_3Al—β-$TiCl_3$ 触媒によるヘテロ原子を含むビニルモノマーの重合の可能性を検討するために，約40種の有機化学物を触媒に対して過剰に加えた系でスチレンの重合を行ない，ハロベンゼン，n—ヘキシルエーテル，トリフエニルフォスフィン，チオフェン，フランなどは触媒の立体特異性を破壊しないことを知った。

この際チオフェン，フランについては添加量を種々変化させて重合を行なったところ，触媒の立体特異性はこれらの添加量とともに増大することがわかった。

3. そこでさらに種々のエーテルおよびトリエチルアミンの Et_3Al—β-$TiCl_3$ 触媒に対する添加量の影響を化学量論的に調べたところ，これらの物質の添加とともに Isot.PSt. の生成速度が著しく増大し添加剤と Et_3Al とのモル比が1のとき最高値に達し，これ以上のモル比では急激に減少すること，Isot. PSt. 生成速度の増加の割合は $Et_3N<(n\text{-}C_3H_7)_2O<(n\text{-}C_4H_9)_2O<(n\text{-}C_6H_{13})_2O$ の順に大きくなること，立体規則性重合の活性化エネルギーは $(n\text{-}C_4H_9)_2O$ を添加した場合に 8.7 Kcal/mole で添加剤を加えない場合とほとんど変らないことがわかった。生成 Isot. PSt. の分子量はエーテルの場合は R_2O/Et_3Al モル比が2まで，トリエチルアミンの場合は Et_3N/Et_3Al モル比が1までそれぞれモル比とともに増大した。

この添加剤による重合速度の増加は主に重合活性点数の増加に基づくものであり，これら添加剤が触媒中の Et_3Al と complex を形成することにより重合反応と併行して起っている Et_3Al による触媒の失活を抑制する結果であることを明らかにした。

Et_2AlCl—β-$TiCl_3$ 触媒にn-ブチルエーテルを添加しても同様な Isot. PSt. 生成速度の増加がみられたが，この場合には Et_3Al—β-$TiCl_3$ 触媒の場合のような活性点数の著しい増加は認められず，Isot. PSt. 生成速度の増加は触媒系のカチオン重合性がエーテルの添加により抑制される結果と考えられる。

4. 次いで Et_3Al—$TiCl_4$ 触媒（Al/Ti=2）に n—ブチルエーテルおよびトリエチルアミンを添加したところ Et_3Al—β-$TiCl_3$ 触媒の場合と同様 Isot. PSt. の生成速度の増加が認められた。この触媒系にメチルエチルケトンまたは酢酸エチルを加えた場合の結果は触媒系が Et_3Al, Et_2AlCl および β—$TiCl_3$ の等モル混合物であってこれらの添加剤ははじめ Et_3Al と次いで Et_2AlCl と反応して触媒を不活性化してゆくと考えることにより説明出来た。

5. この様に極性化合物を加えたチーグラー触媒がもとの触媒とは極めて異る活性を示すことに着目しあらたに Et_3Al と種々の有機化合物との等モル反応生成物を $TiCl_4$ または β-$TiCl_3$ と等モルづつ組合せた触媒をつくりスチレンの重合を行なった。

$TiCl_4$ を一成分とする触媒はカチオン重合性が強く，生成ポリマーはほとんど無定形であった。β-$TiCl_3$ を一成分とする触媒の立体特異性は Et_3Al—β-$TiCl_3$ 系に比べてかなり小さく，また Al 化合物がAl-O，Al-N，Al-S の順に減少した。

さらにこれらの触媒系によるブタジエン，およびメタクリル酸メチルの重合性を調べた。ブタジエンの場合 β-$TiCl_3$—Al 化合物系では Et_3Al そのものを成分とする解媒系よりも圧倒的にシス-1,4結合の多いポリマーが得られ，$TiCl_4$—Al 化合物系では Al 化合物が Al-N 結合を持つ場合にシス—1,4 結合の多いポリマーが生成した。メタクリル酸メチルからは無定形のポリマーしか得られなかったが，この重合の際ジエチルアルミニウムジフェニルアミド Et_2AlNPh_2 やジエチアルミニウムアルキルサルファイド Et_2AlSR が単独でメタクリル酸メチルに対し重合活性を持つことを見出し，Et_2AlNPh_2 および Et_2AlSR によるメタクリル酸メチルの立体規則性重合研究の端緒を開いた。

6. 一方先に述べた様にハロベンゼン，チオフェンは Et_3Al—β-$TiCl_3$ 触媒の立体特異性を破壊しないことがわかっているので，この触媒による P-クロルスチレン，P-ブロムスチレン，2-ビニルチオフェンおよび3-ビニルチオフェンの重合を行なったところすべて無定形のポリマーしか得られなかった。これらのうちポリ-P-クロルスチレンはその赤外吸収スペクトルおよびベンゼン溶液のの双極子能率の測定結果から立体規則性構造をとっていることが推察され，P位の塩素原子の立体的影響のために結晶化しないものと思われる。ポリ-P-ブロムスチレンはこれを $LiAlH_4$ で還元すると無定形ポリスチレンしか得られず，本来アタクチックな構造を有することがわかった。この様なP-クロルスチレンとP-ブロムスチレンの立体特異性重合における相違は，P-位の臭素原子の立体的影響が重合活性点でのモノマーの配位を変化させているためと思われる。

論文の審査結果の要旨

チーグラー触媒によるスチレンの重合については研究の発表されたものはほとんどなく，しかもEt_3ACl-$TiCl_4$-触媒によっている。畑田君は Et_3Al-$TiCl_4$ 触媒が複雑な反応生成物からなっている点で研究対照として不適であると考え，反応生成物の主成分でありかつ重合活性である Et_3Al，と β-$TiCl_3$ の二成分からなる触媒系につきスチレンの重合の詳細に検討しチーグラー触媒の性質の一面を明らかにしたものである。二篇よりなり第一篇では Et_3Al-$\beta TiCl_3$ とスチレンの重合について，Et_3Al:$TiCl_3$ のモル比と触媒活性，立体規則性（生成ポリマーの）について検討し立体規則性ポリスレンの生成速度は触媒濃度($TiCl_3$) モノマーの濃度に一次であり温度の上昇によって増加すること，分子量に関しては $AlEt_3$ の濃度に依存し，温度に関係なく連鎖移動反応が分子量に関係している点を明らかにし，立体規則重合反応の触媒活性点濃度，重合反応の見かけの活性化エネルギー，生長反応および連鎖移動速度定数を求め，活性点の非常に少ないにかかわらず過剰の Et_3Al を必要とするチーグラ型触媒の特色を合理的に説明解釈している。

第二篇においては上記チーグラー型触媒に種々の有機物の添加を行ない，その重合特に立体特異性重合に及ぼす影響について40種の有機化合物をもって検討している。触媒活性を或るものは全く破壊

するものもあるがエーテル類，トリエチルテミン，チオフェン，フラン等はある限界の濃度で触媒を活性化せしめ，(立体規則性重合を行なう活性点の増加）立体規則性重合に著しい好結果を与えることを観測している。有機物中には $AlEt_3$ と反応し，然もこれがチーグラ型触媒を変型することが知られた。これらを用いたスチレンの立体規則性重合が検討なされた。同時にこれらの変型触媒を用いてブタジエンの重合が行なわれ重合体の立体化学構造が検討されている。同君のつくった新触媒の一つ Et_2AlNPh_2，Et_2AlSR は単独でメチルメタクリル酸メチルの立体規則性重合の触媒として重要となった。なお溶媒としてハロベンゼン，チオフェンが Et_3Al-β- 触媒の立体特異性重合を破壊しないことからP-クロルスチレン，P-ブロムスチレン，2-ビニルチオフェン，3-ビニルチオフェンの立体特異性重合について検討して興味ある結果を得ている。

以上畑田君のスチレンの重合を対照チーグラー型触媒の性状を明らかにするとともにスチレンの誘導体の立体特異性重合，ならびに添加剤の性状を明らかにしたもので重合反応の知見に寄与するところ大きく，また同君の9篇の参考論文を合せ考えるとき同君の論文は博士の学位論文として十分の価値あるものと認める。