

Title	第IV族遷移金属触媒を用いるオレフィンの重合に関する研究
Author(s)	筒井, 俊之
Citation	大阪大学, 1993, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/38404
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、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏 名 筒 井 俊 之

博士の専攻分野の名称 博 士 (工 学)

学 位 記 番 号 第 1 0 5 4 3 号

学 位 授 与 年 月 日 平 成 5 年 3 月 2 日

学 位 授 与 の 要 件 学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当

学 位 論 文 名 第IV族遷移金属触媒を用いるオレフィンの重合に関する研究

論 文 審 査 委 員 (主査) 教 授 城 田 靖 彦

教 授 松 田 治 和 教 授 竹 本 喜 一 教 授 足 立 吟 也

教 授 柳 田 祥 三 教 授 横 山 正 明 教 授 高 椋 節 夫

教 授 新 原 皓 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、オレフィン重合用 $MgCl_2$ 担持型固体 Ti 触媒および可溶性 Zr 錯体触媒における立体規則性ならびに位置規則性、可溶性 Zr 錯体触媒による重合機構、さらに、可溶性 Zr 錯体触媒で得られるポリプロピレン (PP) の構造の解明と両触媒の新たな応用・展開を目的として行った研究結果をまとめたものであり、序論、本論5章、および総括から構成されている。

序論では、本研究の背景、目的、および意義について述べている。

第1章では、 $MgCl_2$ 担持型固体 Ti 触媒を用いた 1-ブテンおよびスチレンの重合における安息香酸エチル (EB) の立体規則性への影響について述べ、1-ブテンの重合では、EB が有効な立体規則性向上剤となること、一方、スチレンの重合では、ES の立体規則性向上への寄与は殆どなく、むしろ、重合時間が立体規則性の重要な制御因子になることを見いだしている。

第2章では、 $MgCl_2$ 担持型固体 Ti 触媒におけるアイソタクチック活性点とアタクチック活性点の位置規則性の差について調べた結果を述べ、触媒における活性点回りの立体障害が位置規則性に重要な寄与をしていることを明らかにするとともに、プロピレンにエチレンを共重合させる手法は、触媒の位置規則性を評価する有効な手段となることを提唱している。

第3章では、動力学的解析により、エチレンの重合における Zr 錯体触媒の活性点形成効率が100%であることをはじめ明らかにし、これが、本触媒の高活性発現の主たる要因であることを結論している。

第4章では、 ^{13}C -NMR を用い、Zr 錯体触媒により得られるアタクチックホモ PP およびエチレンとプロピレンの共重合体の構造解析を行い、その結果を基に、プロピレンの重合における生長反応は、モノマーの 1,2-挿入で進行し、連鎖移動反応は、生長鎖における β -水素のモノマーによる引き抜きによって起こっていることを明らかにしている。

第5章では、Zr 錯体触媒により得られるアイソタクチック PP は、立体規則性が高いにもかかわらず融点が低いことを見だし、低融点という特徴をもった各種 PP の製造が可能であること、さらに、その特徴を損なうことなく気相重合も可能であることを明らかにしている。

総括では、本研究で得た知見をまとめている。

論文審査の結果の要旨

ポリオレフィンは、日常生活において不可欠な合成樹脂であり、今後もさらなる需要の伸びが見込まれている。それに伴い、ポリマーの品質に対する要求が多様化してきており、これに対応していくためには、なお一層の触媒性能の向上および適用モノマーの拡張が求められている。

本論文は、今後、オレフィン重合用触媒の主流になると考えられる $MgCl_2$ 担持型固体 Ti 触媒および可溶性 Zr 錯体触媒における立体規則性ならびに位置規則性、可溶性 Zr 錯体触媒によるプロピレンの重合機構ならびに得られるポリプロピレン (PP) の構造の解明と両触媒の新たな応用・展開を目的として行った研究結果をまとめたものであり、その成果を要約すると次のとおりである。

- (1) $MgCl_2$ 担持型固体 Ti 触媒による1-ブテンおよびスチレンの重合における触媒構成成分の1つである安息香酸エチル (EB) の使用量と立体規則性との関係を明らかにしている。また、スチレンの重合では、重合時間が立体規則性の重要な制御因子になることを見いだしている。
- (2) プロピレンにエチレンを共重合させる手法を用いることにより、 $MgCl_2$ 担持型固体 Ti 触媒におけるアイソタクチック活性点とアタクチック活性点に位置規則性の差が存在することをはじめて見だし、触媒における活性点回りの立体障害が位置規則性に重要な寄与をしていることを提唱している。
- (3) 動力学的解析により、エチレンの重合における Zr 錯体触媒の活性点形成効率が100%であることを明らかにし、これが、本触媒の高活性発現の主たる要因であることを結論している。
- (4) ^{13}C -NMR を用い、Zr 錯体触媒により得られるアタクチックホモ PP およびエチレンとプロピレンとの共重合体の構造解析を行い、その結果を基に、連鎖移動反応過程を明らかにしている。
- (5) Zr 錯体触媒により得られるアイソタクチック PP は、立体規則性が高いにもかかわらず融点が低いことを見だし、低融点という特徴をもった各種 PP の製造が可能であること、さらに、その特徴を損なうことなく気相重合も可能であることを明らかにしている。

以上のように、本論文は、触媒性能に関する詳細な検討、重合機構および高分子構造の解析により、従来不明であったいくつかの重要な問題点を解明するとともに、新しい応用を見いだしており、触媒化学、高分子化学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。