

付

博士論文要旨

工学博士 秋 元 明
 (取得昭和50年9月30日, 大阪市立大学)

Studies on Polymerizations of Polar Monomers with Catalyst System
 Containing Organometallic Compounds

(有機金属化合物を含む開始剤系による極性モノマーの重合に関する研究)

有機アルミニウム化合物と遷移金属化合物よりなる Ziegler-Natta 型触媒は, α -オレフィンやジエンなどの立体規則性重合の開始剤として有効であることは衆知である。しかしこの触媒は酸素, 窒素, ハロゲンなどを含む極性モノマーの重合には活性を示さない。当論文は, これら極性モノマーの重合に有効な重合開始剤を開発し, 新規な物性を有する高分子を工業的に製造する目的で, 有機金属化合物を1成分とする種々の重合開始剤による重合, 共重合を研究し, 得られた結果をまとめたものである。

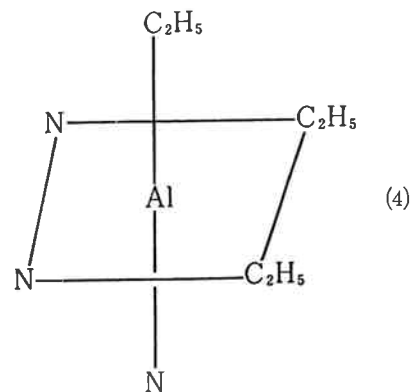
第1部 Ziegler-Natta 型触媒による重合

Ziegler-Natta 型触媒, ならびにこれに第3成分として種々のルイス塩基を添加した開始剤系による極性モノマーの重合, 共重合をまとめた。

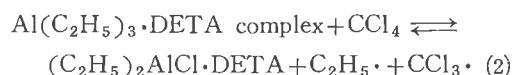
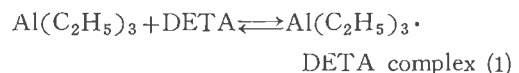
塩化ビニル, メタクリル酸メチルの重合では第3成分を必要とすること, 速度は第3成分の電子供与性の度合いに比例すること, 機構はラジカル的であることを見出した。またメタクリル酸メチルとスチレンおよびイソブレンの共重合では微量の水を添加すると速度, 分子量ならびに交互規則性が増大することを見出し, 錯体の重合への寄与を明らかにした。

第2部 有機アルミニウム—有機ハロゲン化合物触媒によるビニル重合

トリエチルアルミニウムと四塩化炭素系開始剤による塩化ビニルの重合におよぼす種々のルイス塩基の添加効果について検討し, ジエチレントリアミンのように多座配位能を有するルイス塩基が著しい加速効果を示すことを見出した。さらにこの開始剤系による重合を速度論的に研究し, 次(1), (2), (3)式のようにトリエチルアルミニ



ウムとジエチレントリアミンの錯体と四塩化炭素とのレドックス反応によりラジカルが生成され重合が開始することを見出した。



ここで DETA ; $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
 VC ; $\text{CH}_2=\text{CHCl}$

さらに他のアミンを用いて重合活性におよぼす効果について研究し, トリエチルアルミニウムとの錯体の構造ならびに安定性の観点から考察し, 上記機構を確かめ, (4) 式の錯体が重合開始に最も有効であることを発見した。

第3部 有機アルミニウム—キレート剤触媒によるイオン重合

有機アルミニウムと極性物質（キレート剤）との反応で形成される錯体による極性モノマーのアニオン重合および共重合についての結果をまとめた。

メタクリル酸メチル、アクリロニトリル、およびアクリルアミドなどはトリエチルアルミニウムのみでは重合活性がないかもしくは非常に弱い、ヘキサメチルりん酸トリアミドを添加するとよく重合する事を見出した。これは両者間で錯体が形成され、トリエチルアルミニウムが活性化されるためであると推論し、実証した。

さらにアセチルアセトンの効果について無水マレイン

酸とエピクロルヒドリンの共重合を検討し新しいポリエステル樹脂の製造法を検討した。また前述のヘキサメチルりん酸トリアミドの効果についてはメタクリル酸メチルとエピクロルヒドリンとの共重合についても検討し、新しい型のポリマー製造に関する可能性を示した。

以上のように、当論文は有機金属化合物を含む触媒系による種々の極性モノマーの重合ならびに共重合について研究を行ない、従来の触媒にみられない種々の重合特性を見出したものである。