

Title	MgCl ₂ 担持型チーグラ-触媒を用いた Polypropylene-b-poly(ethylene-co-propylene) の合成
Author(s)	山廣, 幹夫
Citation	
Issue Date	1996-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2223
Rights	
Description	材料科学研究科, 修士

MgCl₂担持型チーグラ-触媒を用いた Polypropylene-b-poly(ethylene-co-propylene) の合成

山廣 幹夫 (寺野研究室)

1) 緒言 現在、ポリプロピレン [PP] の耐衝撃性グレ-ドとして工業的に製造されている市販のPPブロックタイプコポリマーは、第一段階としてPPを合成し、ついでエチレン-プロピレンコポリマー [EPR] を合成するという重合法に由来した慣用名であり、実際に得られるポリマーは高分子化学において定義されるブロックコポリマーではない。すなわち、オレフィンの配位アニオン重合時における連鎖移動の起こりやすさから真のブロック共重合が行なわれず、PPとEPRとがマイクロブレンドされた状態で存在している。従って、これまで一般に用いられている重合法では真のブロックコポリマーを純粋な形で合成することは困難であり、もしそれが達成されるならば現在、工業的に製造されているものとは異なった物性をもつPPが得られる可能性がある。すなわち、従来PPブロックタイプコポリマーでは達成し得なかった耐衝撃性、低温特性が向上するだけでなく、結晶性ポリオレフィンと非晶性ポリオレフィンとの相溶化剤としてもその適用範囲を拡大することが期待できる。そこで本研究では、従来オレフィン重合の速度論的な解析に用いられてきたストップフロー法を改良した短時間重合法を用いることで、連鎖移動がほとんど起こらないような時間領域でブロック共重合を行ない、PPとEPRとが共有結合でむすばれた真のブロックコポリマー (PP-block-EPR) を合成することを試みた。

2) 実験 本研究の担持型チーグラ-触媒は、塩化マグネシウムと安息香酸エチルを振動ミルで30時間共粉砕し、四塩化チタンで湿式処理した後、ヘプタンで洗浄し、トルエンに置換して重合に用いた。PP-block-EPRの合成は、短時間重合法を用いることにより、連鎖移動がほとんど起こらないような領域 (~0.26秒)で行なった。生成物の解析は、GPC、¹³C-NMR等により行なった。

Table 1 Synthesis of PP-b-EPR^{a)}

Polymerization time (s)		M _n ^{b)}	M _w /M _n
PP	EPR		
0.065	0.065	11000	3.9
0.060	0.120	15000	3.6
0.130	0.130	20000	3.3

a) Catalyst=1.4g, Al(C₂H₅)₃=14mmol, Al/Ti mole ratio=30
b) Determined by GPC

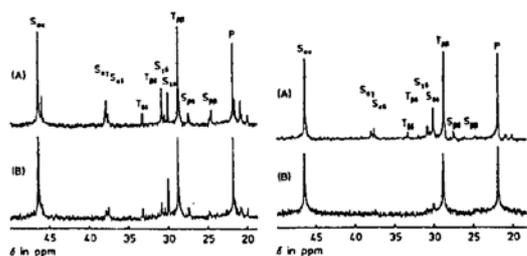


Figure 1 ¹³C NMR spectra of PP-b-EPR : Before extraction (A), After extraction (B)
Figure 2 ¹³C NMR spectra of commercial PP block-type copolymer: Before extraction (A), After extraction (B)

図 1:

3) 結果と考察 ブロック共重合は、PP及びEPRの各々ブロック部分の重合時間をそれぞれTab.1のように変化させて行なった。その結果、生成したPP-block-EPRの分子量は各部分の重合時間が増加するのに伴い増加した。またFig. 1, 2に示す様に、PP-block-EPR、市販のPPブロックタイプコポリマーそれぞれの室温ヘプタン抽出実験を行ない、抽出前後の¹³C-NMRを測定した結果、PP-block-EPRは抽出前後で変化は見られなかったのに対し、市販のPPブロックタイプコポリマーは抽出実験後、EPRに帰属するシグナルの消失が確認された。これらの結果から、短時間重合法により、PPとEPRとが共有結合でつながっている真のブロックコポリマーが得られたことが示され、さらに各々のブロック部分の重合時間を制御することにより各鎖長を自由に变化させることが可能であることがわかった。

keywords

短時間重合法、ブロック共重合体、ポリプロピレン、EPR、PP-block-EPR チーグラ-触媒、