

Title	メタロセン触媒によるポリ（スチレン-co-アルキル置換スチレン）の合成とその熱的性質
Author(s)	増田，健二郎
Citation	
Issue Date	1996-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2253
Rights	
Description	材料科学研究科，修士

メタロセン触媒によるポリ（スチレン -*co*- アルキル置換スチレン）の合成とその熱的性質

増田健二郎（新田研究室）

[諸言]

高分子固体の熱的性質が、その化学構造、立体規則性などの一次構造や分子量に大きく依存していることはよく知られている。本研究では置換基に含まれる炭素数を変化させることにより得られる、一次構造の系統的に異なる一連のアルキル置換スチレンを合成し、メタロセン触媒を用いてそれぞれの重合ならびにスチレンとの共重合を行った。得られたポリマーならびにコポリマーの熱的性質、特に融点やガラス転移温度を測定し、熱的性質へ及ぼす置換基の影響について考察した。

[実験]

モノマーである各アルキル置換スチレンは Overberger らの方法をもとに合成した。得られた各モノマーをシンジオタクチックポリスチレンを与える代表的な触媒系である $\text{Cp}^* \text{TiCl}_3/\text{MAO}$ (Cp^* :pentamethylcyclopentadienyl)(MAO:methylaluminoxane) ならびに、比較としてアイソタクチックポリスチレンを与える代表的な触媒系である TiCl_3/TEA (TEA:triethylaluminium) を用いて重合し、得られたポリマーの立体規則性ならびに熱的性質について調べた。立体規則性の評価には ^{13}C -NMR を利用し、熱的性質の評価には DSC を用いた。ここで得られた知見をもとに、アルキル置換スチレンとスチレンとの共重合を $\text{Cp}^* \text{TiCl}_3/\text{MAO}$ を触媒系として行い、得られたコポリマーの熱的性質に及ぼす置換基の影響について検討した。

[結果および考察]

アルキル置換スチレンの単独重合の結果、 $\text{Cp}^* \text{TiCl}_3/\text{MAO}$ を用いて重合した系では全ての重合体において融点は確認されず、また立体規則性はメチル置換体のみが高いものとなった。 TiCl_3/TEA を用いた系では、メチル、エチル、プロピル、ブチルの各置換体においては規則性の高いポリマーが得られ、特にエチル、プロピル、ブチルの各置換体においては融点を示した。それ以外の置換体については融点を示さなかった。また、ガラス転移温度については両触媒系で得られたポリマーとも、図 1 に示すように置換基の炭素数が増すにしたがって低下した。また、Shibaev らの報告と同じく ^{13}C -NMR のフェニル C1 炭素のピーク位置に関して偶奇効果が認められた。また、スチレンとアルキル置換スチレンとの共重合においては、スチレン含率が 95% のコポリマーは、置換基に関係なく全て融点を示した。コポリマーの融点ならびにガラス転移温度に及ぼす置換基の影響を調べたところ、ヘキシル置換体との共重合体において極小値を示し、その後融点、ガラス転移温度ともに上昇する傾向を示した。

図は 平成 7 年度修士論文研究発表要旨集参照

keywords

メタロセン触媒、アルキル置換スチレン、共重合