

Title	担持型チーグラ－触媒を用いた非共役ジエンの重合
Author(s)	山田, 英幸
Citation	
Issue Date	1997-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2383
Rights	
Description	Supervisor:寺野 稔, 材料科学研究科, 修士

担持型チーグラ触媒を用いた非共役ジエンの重合

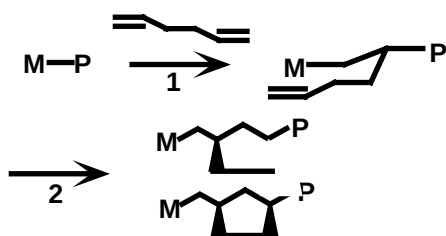
山田 英幸 (寺野研究室)

1 緒言

近年、ポリマーのミクロ構造解析や分別技術の進歩、さらに構造の決定された均一系触媒による立体規則性重合の発見などが、重合触媒の立体規制機構に関する研究に大きく寄与している。最近、幾つかの均一系触媒を用いた共役ジエンの立体規則性重合が報告された。1,5-ヘキサジエンはその重合過程において、両端の二重結合が2段階の挿入反応を経ることにより5員環を持つポリマーを生成する (Scheme 1)。1段階目の挿入では、 α -オレフィンと同様のエナンチオ選択が、2段階目の挿入では配位子の立体障害の影響により、生成する環状体の *cis*- 及び *trans*-構造形成の選択が存在する。本研究では、この特徴的な重合挙動を活性点構造の明確でない担持型チーグラ触媒に応用し、活性点の失活及び新たな形成が無視できる極短時間での重合を行った。さらにプロピレン重合に対する立体規制作用の異なる触媒における比較、及びポリマーの結晶性の差を利用した分別により、*iso*- 及び *ata*- の各活性点における重合挙動についての知見を得た。

2 実験

触媒調製：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後、ヘプタンで洗浄することにより調製した。また、立体規則性の低い触媒として、安息香酸エチルを加えない触媒を同様に調製した。短時間重合法による重合：塩化マグネシウム担持型触媒と助触媒としてトリエチルアルミニウムを用いて、トルエン中、重合温度30



Scheme 1

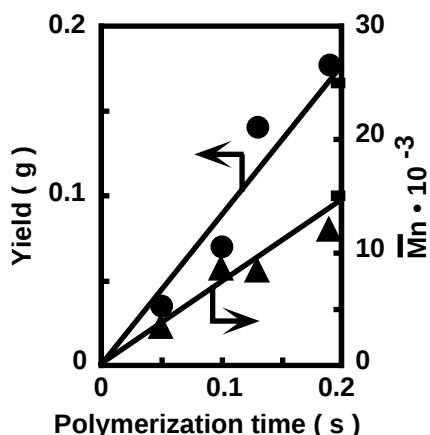


Fig.1. Relationship between yield (●) and $\bar{M}_n$ (▲) of poly(1,5-hexadiene) against polymerization time. Conditions : [1,5-hexadiene] = 1.0 mol/L, [TEA] = 0.07 mol/L, Al/Ti molar ratio = 30

3 結果と考察

1,5-ヘキサジエンの単独重合の結果、この極短時間の重合でも十分な活性を示し、且つ生成物の収量、数平均分子量は重合時間に対しほぼ直線的な増加を示すことがわかった (Fig.1)。さらにこの領域においては、重合時間、モノマー濃度によらず環化率が一定であり、このことから活性点の失活及び連鎖移動反応はこの重合系においてほぼ無視でき、活性点が安定に存在していることが示唆された。生成物の結晶性による分別の結果、主に3種類の結晶性に分けられた。このような結晶性の違いは、各分画のミクロ構造の解析から、環状体の *cis*-、及び *trans*- の割合に関連していることが確認された。さらにプロピレン重合において立体規制が低い触媒を用い、その生成物に対し同様の解析を行ったところ、結晶性が高い分画の消失が確認された。これらの結果は、結晶性の異なる分画がそれぞれ環境の異なる活性点に由来していることを示唆しており、 α -オレフィンの重合に対し、より多くの規制要因を持つモノマーの重合が触媒の立体規制機構の解明に対する新たな手法として利用できることを示した。

keywords

チーグラ触媒, 1,5-ヘキサジエン, 立体規則性, 短時間重合