

Title	メタロセン触媒によるエチレンとジシクロペンタジエンの共重合
Author(s)	木野, 喜隆
Citation	
Issue Date	1997-09
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2421
Rights	
Description	Supervisor: 曾我 和雄, 材料科学研究科, 修士

メタロセン触媒によるエチレンとジシクロペンタジエンの共重合

木野 喜隆 (曾我研究室)

諸言 メタロセン触媒は、シクロオレフィンを開環することなく重合することが可能である。また、エチレンなどとの共重合性にも優れている。中でもエチレン-ノルボルネン共重合体は、分子内に環状構造を有するために透明性や耐熱性に優れており、光学材料への応用が期待されている。^{1,2)}

一方、ジシクロペンタジエン(DCP)は、EPDMのジエン成分や開環メタセシス重合のモノマーとして知られている。DCPは、分子内にノルボルネン構造とシクロペンテン構造に由来する二つのC=C二重結合を持つため、メタロセン触媒を用いてエチレンとDCPの共重合を行なうと、側鎖に二重結合を持つコポリマーが生成すると思われる。これを利用してポリオレフィンに種々の官能器を導入することが可能となる。

そこで本研究では、高機能性ポリオレフィンの前駆体としてエチレンとDCPの共重合を試み、その構造について検討した。

実験 300mL または 1L ガラスリアクターに所定量のトルエン、DCP、メタロセン触媒を入れ、リアクター内をエチレン置換した後、助触媒であるMAOを加えることにより重合を開始した。重合は 40 °C、1 気圧で所定時間行なった。得られたポリマーは、NMR、DSC などを用いて分析した。

結果と考察 メタロセン触媒は $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ と Cp_2ZrCl_2 を用いた。得られたポリマーは、四塩化炭素には可溶であったが、ほとんどの有機溶媒に不溶であった。

$\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ によって得られたポリマーの融点は、DCP 含率の増加に伴って著しく低下した。逆に T_g は DCP 含率が低い場合は認められなかったが、DCP 含率の増加に伴って上昇する傾向を示した。コポリマーの構造は ^{13}C -NMR および ^1H -NMR スペクトルから考察した。 ^{13}C -NMR の結果から、DCP は二種類の二重結合のうち、どちらか一方が選択的に開裂していることが示唆された。いずれの二重結合が開裂しているかを確かめるために、 ^1H -NMR を測定した。その結果ノルボルネン構造に由来する二重結合のみが選択的に開裂していることが明らかになった。一般にDCPは、シクロペンテン構造よりもノルボルネン構造に由来する二重結合の反応性の方が高いことが知られており、今回の重合においても同様の結果が得られた。

一方、 Cp_2ZrCl_2 を用いた場合、DCP は $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ を用いた場合に比べて 1/10 程度しかコポリマー中に取り込まれなかった。そのため、融点の低下はほとんど認められず、また、 T_g は観測されなかった。 ^{13}C -NMR の結果から、ポリマーのミクロ構造は触媒系に依存しないことがわかった。

1) W.Kaminsky et al., *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **47**, 83(1991)

2) W.Kaminsky et al., *Makromol. Chem.*, **190**, 515(1989)

keywords

メタロセン触媒、エチレン、ジシクロペンタジエン、共重合