

Title	1,5-ヘキサジエンの環化重合を用いたMgCl ₂ 担持型チー グラー触媒の活性点に関する基礎的研究
Author(s)	河野, 浩之
Citation	
Issue Date	1998-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2430
Rights	
Description	Supervisor:寺野 稔, 材料科学研究科, 修士

1,5-ヘキサジエンの環化重合を用いた MgCl₂担持型チーグラ-触媒の活性点に 関する基礎的研究

河野 浩之 (寺野研究室)

工業的なポリプロピレンの製造に用いられている担持型チーグラ-触媒の活性点については、その構造、状態、作用機構等、未だ不明瞭な点が数多く残されている。本研究では、この活性点に関する知見を得る手段として、一段階目の挿入では α -オレフィンと同様の選択性を、二段階目の分子内環化反応では *cis/trans* 体形成に関わる選択性を有する1,5-ヘキサジエンの重合反応(図1)に着目した。さらには、立体規則性の異なる複数の活性点に関する知見を得るため、温度上昇溶離分別法(TREF)による生成ポリマーの分析・分別を行ない、詳細な検討を試みた。

1,5-ヘキサジエンの重合は、活性点の変化や連鎖移動反応をほとんど無視することができる短時間領域(0.1s程度)においてストップフロー法を用いて行なった。挿入及び環化時の選択性に対する各重合条件(重合温度、重合時間、モノマー濃度)の影響及びルイス塩基の添加効果について検討した。ここで、活性点に直接作用すると考えられているルイス塩基添加によって、*cis*体の割合は増加した。環状体の立体構造については、*cis*体が熱力学的に不安定な構造をとることが知られていることから、ルイス塩基の添加が活性点近傍の立体障害を大きくし、そのため、環化反応の選択性に影響を与えていると考えられる。

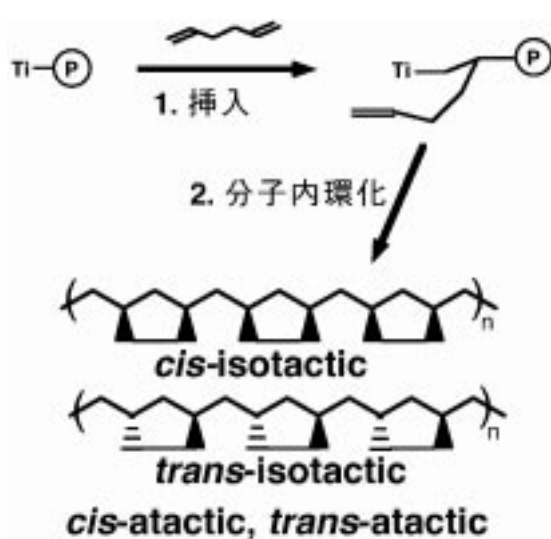


図1: 1,5-ヘキサジエンの環化重合

また、プロピレン重合後、プロピレンと1,5-ヘキサジエンの共重合を連続的に行なうことより、ブロック共重合体を合成した。ポリプロピレン部の結晶性の差を利用してTREFによる生成ポリマーの分析を行なった所、高結晶性部分において複数のピークが観察された。次に、分別された各フラクションごとのマイクロ構造を解析してみると、1,5-ヘキサジエン含量は低温度側において多く、高温度側で最も少ないことがわかった。環状体立体構造については、*cis*含量が高温度側で最も高く、プロピレンに対するアイソ特異的活性点においても *cis* 体を形成しやすい低アイソ特異的活性点と、*cis* 体を形成しにくい高アイソ特異的活性点が存在することがわかった。

keywords チーグラ-ナツタ触媒, 環化重合, ストップフロー法, ヘキサジエン, 温度上昇溶離分別法