JAIST Repository
https://dspace.jaist.ac.jp/

Title	電子供与体の添加によるZiegler触媒活性点の立体規則性の変換
Author(s)	本田，健志
Citation	
Issue Date	2001-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2753
Rights	
Description	Supervisor:寺野 稔，材料科学研究科，修士

JAIST
JAPAN
ADVANCED INSTITUTE OF
SCIENCE AND TECHNOLOGY

Japan Advanced Institute of Science and Technology

C20p2

電子供与体の添加による Ziegler 触媒活性点の立体特異性の変換

本田 健志 (寺野研究室)

オレフィンの代表的な重合触媒である $MgCl_2$ 担持型 Ziegler 触媒は、$TiCl_4$、$MgCl_2$ からなる主触媒と有機アルミニウム化合物などの助触媒、さらに必要に応じて生成ポリマーの一次構造制御のために使用される電子供与体から構成されている。

この触媒は主触媒と助触媒との反応により活性点が形成され、オレフィンに対して重合活性を示すが、活性点にはイソ特異的活性点と非立体特異的活性点が存在し、それぞれイソタクチックポリマー、アタクチックポリマーを生成することが知られている。電子供与体の添加により非立体特異的活性点がイソ特異的活性点に変換されることが、当研究室の研究の結果からも明らかにされているが、その変換機構に関しては未だ不明瞭な点が多い。

そこで本研究では、特にこれまで実験的な知見が得られていない作動状態にある活性点における外部電子供与体の添加効果について検討を行なった。

本研究では作動状態にある活性点に外部電子供与体を添加するために、改良型ストップフロー装置(Figure1)を用いてプロピレンの重合を行なった。また、外部電子供与体添加による影響をより直接的に検討するために、内部電子供与体を含まない触媒を用いて重合を行なった。得られたポリマーの解析には GPC 、^{13}C NMR を用い、さらに電子供与体の添加による活性点の立体特異性の変換について詳細な検討を行なうために、TREF を用いて生成ポリマーの結晶性に基づく分別を行ない、それぞれのフラクションに関しても同様に解析を行なった。

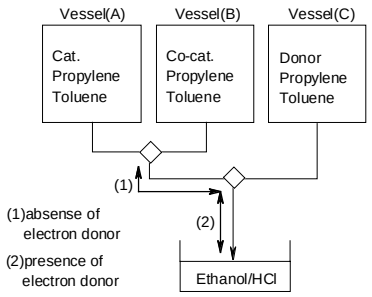

Figure 1. Modified stopped-flow porimerization system.

外部電子供与体を添加しないポリマー(Run No.1)、添加したポリマー(Run No.2)そして、外部電子供与体を重合途中で添加したポリマー(Run No.3)をそれぞれ比較した結果、Table1 に示すように外部電子供与体を添加した場合、その添加方法に関わらず、生成ポリマーの *mmmm* が向上した。ストップフロー法は重合途中の活性点の変化や、連鎖移動反応を無視できるという特性を有していることを考えると、この結果から作動状態にある活性点に対しても外部電子供与体が作用したことが示された。また、TREF を用いた分別の結果から、外部電子供与体が結晶性分布に与える影響に関する知見が得られた。

Table 1. Characterization and kinetic parameters of synthesis PP.

Run No.	Polymerization time (s)	$\bar{M}_n$ [a)]	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$ [a)]	*mmmm* [b)] (mol%)
1	0.15	6200	3.3	61.2
2	0.15	8600	3.1	74.4
3	0.18	7500	3.4	66.8

[a)] Determined by GPC.
[b)] Determined by ^{13}C NMR.

Keywords　Ziegler 触媒、電子供与体、ストップフロー法

Copyright© 2001 by Takeshi Honda