

Title	担持型共触媒存在下でのメタロセン触媒のオレフィン重合挙動
Author(s)	岸, 直哉
Citation	
Issue Date	2000-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2082
Rights	
Description	Supervisor: 曾我 和雄, 材料科学研究科, 博士

論文の内容の要旨

1980年に Kaminsky, Sinn らによって発見された均一系オレフィン重合触媒、すなわちメタロセン触媒は、従来の不均一系 Ziegler-Natta 触媒にはない様々な特徴を有し、発見から比較的短時間で高性能化されてきた。また、重合活性種および共触媒として用いられているメチルアルモキサン(MAO)の作用機構が明らかにされる一方、 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ に代表されるような MAO に代わる共触媒も開発されてきた。工業的な観点から、メタロセン触媒をシリカなどの固体上に担持することによる不均一系メタロセン触媒の開発に関する研究も活発に行われており、メタロセン化合物を担持した触媒が数多く報告されている。担持型メタロセン触媒は、重合活性種の熱安定性や生成ポリマーの分子量などの面で向上が見られるが、重合活性が低下する傾向がある。一方、共触媒を担持した報告例はほとんど見られないが、担持型メタロセン触媒の性能向上の観点から有用な検討であると考えられる。そこで本研究では、種々の共触媒を固定化担持した担持型共触媒を調製し、これを用いたメタロセン触媒のオレフィン重合挙動について検討を行った。

Poly(styrene-co-4-bromostyrene)を用いて調製した担持型ホウ素化合物を用いたメタロセン触媒は、均一系触媒であるが、エチレン重合において対応する非担持型触媒に匹敵する高い活性を示し、さらに活性種の熱安定性も向上することが認められた。ほとんどの重合活性種は担体上に形成され、生成ポリマーの分子量分布が比較的狭いことから、それらは均質であると考えられる。

この手法を応用して溶液に不溶なポリスチレンビーズを担体に用いた担持型ホウ素系共触媒を調製した。得られたポリスチレンビーズ担持型ホウ素系共触媒を用いて調製したメタロセン触媒のエチレンおよびプロピレンに対する重合活性は、Poly(styrene-co-4-bromostyrene)担持系に比べて低いものとなるが、重合活性種の安定性および生成ポリマーの分子量の増大が認められた。また、得られたポリマーのモルフォロジーを SEM により観察したところ、担体の形状を反映したポリマーが得られていることが分かった。一方、プロピレン重合を 40℃で行った場合、アタクチックおよびアイソタクチックポリマーの混合物が得られ、重合活性種が複数存在することが示唆された。これは、ポリスチレンビーズの膨潤により立体環境の異なる重合活性種が複数形成されたためと考えている。

近年、Lee らは求核性の低い無機イオンである過塩素酸イオン(ClO_4^-)を共触媒に用いてメタロセン触媒を調製し、エチレン重合に対して高い活性を示すことを見出している。そこで、有機溶媒に可溶な Ph_3CClO_4 を合成し、これを含浸法によって MgCl_2 や SiO_2 上への担持を試み、得られた担持型過塩素酸塩を共触媒に用いたメタロセン触媒によるオレフィン重合を検討した。その結果、担持されていない均一系 Ph_3CClO_4 を用いた場合に比べ、 MgCl_2 担持 Ph_3CClO_4 を共触媒に用いた場合、 ClO_4^-/Zr の増加に伴って、得られるポリエチレンの収量は大きく増加し、 $\text{ClO}_4^-/\text{Zr}=34(\text{mol}/\text{mol})$ では MAO 系に匹敵する高い重合活性を示した。さらに、均一系 Ph_3CClO_4 を用いた場合にはプロピレン単独重合が進行しないのに対し、 MgCl_2 担持 Ph_3CClO_4 を共触媒に用いた場合にはプロピレン単独重合が進行し、エチレンとの共重合においても共重合体中へのプロピレンの取り込み量が多くなることを見出した。一方、触媒系を詳細に調べた結果、固体表面上で形成された重合活性種は溶媒中に溶出し、得られたポリマーのほとんどが、溶液中に存在する重合活性種より得られていることも明らかとなった。