

Title	二重結合を有する低分子化合物を用いた新規チーグラ ー触媒の開発
Author(s)	村山, 次雄
Citation	
Issue Date	1997-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2332
Rights	
Description	Supervisor:寺野 稔, 材料科学研究科, 修士

二重結合を有する低分子化合物を用いた新規チーグラ－触媒の開発

村山 次雄 (寺野研究室)

1) 緒言

現在、ポリオレフィンの分野では、用途の多様化、複雑化に伴い、極めて多くの機能や高い性能が求められており、これを達成するために新規触媒の開発が精力的に行われている。特にエチレン重合用触媒では、生成ポリマーの成形加工性の向上を目指し分子量分布の拡大化が求められてきた。しかし、従来の手法では複雑な触媒系ならびに操作が必要であり、しかも十分な結果は得られていなかった。本研究は、生成ポリマーの分子量分布の幅広い領域での制御を達成するチーグラ－触媒の開発を目的とし、出発原料として二重結合を有する低分子化合物を用いた触媒の開発を試みた。既にポリプロピレンに二重結合を導入した担体を用いて調製した触媒によって、幅広い分子量分布を有するポリエチレンが生成することが報告されている¹⁾。本研究においては、より自由な触媒設計という観点から、低分子化合物を用いた新規チーグラ－触媒の開発を試みた。

2) 実験

触媒の調製：二重結合を有する低分子化合物である 1-ヘキセン、1,5-ヘキサジエン、2,5-ジメチル-1,5-ヘキサジエンを出発原料として用い、既報¹⁾に従って臭素化、リチオ化を行った後、TiCl₄ 処理で得られた溶液を-78℃ に冷却し、析出した固体成分を触媒とした。また、n-ヘキシルリチウムや 1,6-ジプロモヘキサンを用い、TiCl₄ 処理後、室温にて沈殿した固体成分を触媒とした。各触媒のチタン含量は ICP により決定した。重合方法：助触媒としてトリエチルアルミニウム (TEA) または、ジエチルアルミニウムクロリド (DEAC) を用い、トルエン中、60℃ でエチレンの常圧スラリー重合を 25 時間行った。生成ポリマーの分子量および分子量分布は、GPC 測定により算出した。XPS 測定：触媒、または助触媒と反応させた触媒を真空乾燥した後、窒素雰囲気下において銅テープに付着させて測定を行った。

3) 結果と考察

いずれの触媒も、ヘプタンやトルエンなどの溶媒に不溶であり、これらを用いたエチレン重合は不均一系で進化した。すべての触媒において、助触媒として TEA を用いた場合、幅広い分子量分布 ($M_w/M_n \approx 30$) を有する生成ポリマーが得られた (Fig.)。一方、DEAC を助触媒に用いた場合、活性が大きく向上し、分子量分布の狭い ($M_w/M_n \approx 2$) 低分子量体を得られた。この結果は、活性点近傍の状態に依存していることが予想されたため、触媒に TEA あるいは DEAC と接触させたチタン種の状態変化を XPS で測定した (Table.)。Binding energy (B.E.) の減少はチタンの還元状態に対応しており、従来の MgCl₂ 担持型チーグラ－触媒では助触媒の還元力にしたがって、B.E. の値が減少していた。これに対し、本触媒系では TEA より DEAC の場合の方が B.E. の減少が著しい。この現象を含め、触媒特性とチタン種の状態との相関を中心に詳細な報告を行う予定である。

<参考文献> 1) H. Mori, K. Ohnishi, M. Terano, Macromol. Rapid Commun., 17, 25 (1996)

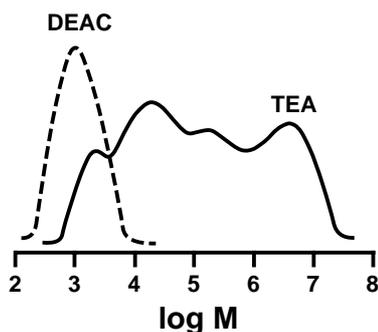


Fig. GPC curves of polyethylene produced with novel Ziegler catalyst (based on 1,5-hexadiene)

図 1:

Table High Resolution Scan of Ti2p3/2

Catalyst	Co-cat.	Binding energy, eV
Novel Ziegler cat. (based on n-hexyl Li)	non	459.1
	TEA	458.3
	DEAC	457.8
MgCl ₂ -supported Ziegler Cat.	non	458.8
	TEA	458.3
	DEAC	458.7

図 2:

keywords

チーグラ－触媒, ポリエチレン, 分子量分布, 二重結合