

Title	オレフィン重合によるAIMCM-41のルイス酸性の評価
Author(s)	新見, 恒人
Citation	
Issue Date	2001-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2787
Rights	
Description	Supervisor:佐野 庸治, 材料科学研究科, 修士

【緒言】ゼオライトの細孔径を大きく超える均一なメソ孔を有するメソポーラスシリカ MCM-41 の高機能化を目的に、骨格構造中への種々の金属特に Al の導入が幅広く検討されている。当研究室ではトリメチルアルミニウム (TMA) と MCM-41 表面に存在するシラノール基との反応により容易に骨格構造中へ Al を導入できることを見出した。そこで本研究では、導入されたほとんどの Al が ルイス酸点を形成していることに着目し、AIMCM-41 上に形成されたルイス酸点の化学的性質をメタロセン化合物 ($rac\text{-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$) を用いたエチレンおよびプロピレンの重合を行うことにより検討した。

【実験】MCM-41 (BET 比表面積: $973 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積: $0.98 \text{ cm}^3/\text{g}$) は、所定の方法により調製した。MCM-41 の TMA 処理は MCM-41 を TMA 含有トルエン溶液と室温で接触させることにより行った (AIMCM-41)。その後、所定の温度 ($500 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$) で 6 h 真空排気処理した。エチレン重合は、 300 cm^3 フラスコに $rac\text{-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ 、AIMCM-41、トリイソブチルアルミニウムおよびエチレン (常圧) を導入し $40 \text{ }^\circ\text{C}$ で 30 min 行なった。プロピレン重合は、 100 cm^3 ステンレス製オートクレーブを用いプロピレンを 7 dm^3 導入し、 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ で 2 h 行なった。得られたポリマーのキャラクタリゼーションは GPC, DSC および ^{13}C -NMR により行った。

【結果および考察】Fig.1 に種々の温度で排気処理した後の MCM-41 および AIMCM-41 ($\text{Si}/\text{Al} = 4.0$, BET 比表面積: $703 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積: $0.52 \text{ cm}^3/\text{g}$) 上の吸着ピリジンの IR スペクトルを示す。なお、比較のため Aluminated silica gel ($\text{Si}/\text{Al} = 5.0$, BET 比表面積: $495 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積: $1.05 \text{ cm}^3/\text{g}$) の結果も併せて示す。縦軸の強度は試料 1 g 当りに換算している。AIMCM-41 の場合には、ルイス酸点に吸着したピリジンに基づくピークが 1620 および 1454 cm^{-1} 付近に観測され、そのピーク強度は排気処理温度に依存した。すなわち、これらのピーク強度は排気処理温度 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ までは排気処理温度とともに増大し、 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上では逆に減少した。一方、MCM-41 の場合には、これらのピークはほとんど観察されなかった。また、Aluminated silica gel の場合には、これらのピーク強度は排気処理温度にあまり依存しなかった。Fig.2 に得られたポリマーの収量と吸着ピリジンの IR スペクトルから算出した各種多孔体のルイス酸量との関係を示す。Fig.2 から明らかのように、エチレンおよびプロピレン重合いずれの場合も、ルイス酸量とポリマー収量の間には良好な直線関係が得られ、排気処理温度 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ でポリマー収量は最大であった。

以上の結果より、AIMCM-41 のルイス酸点はメタロセン化合物を活性化し、重合活性種を形成できることが明らかとなった。

【Keywords】AIMCM-41、メタロセン触媒、オレフィン重合

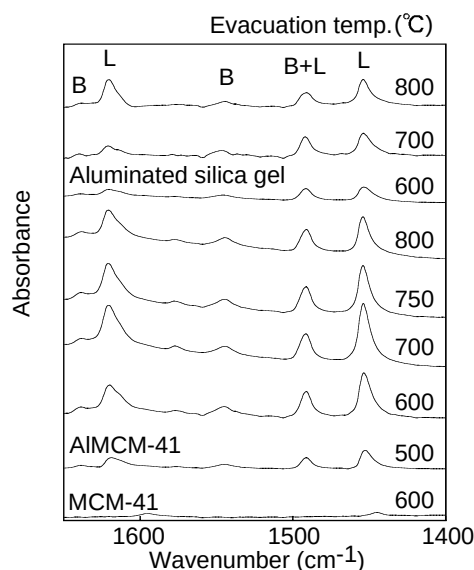


Figure 1 FTIR spectra of pyridine adsorbed on AIMCM-41 and MCM-41 evacuated at various temperatures.

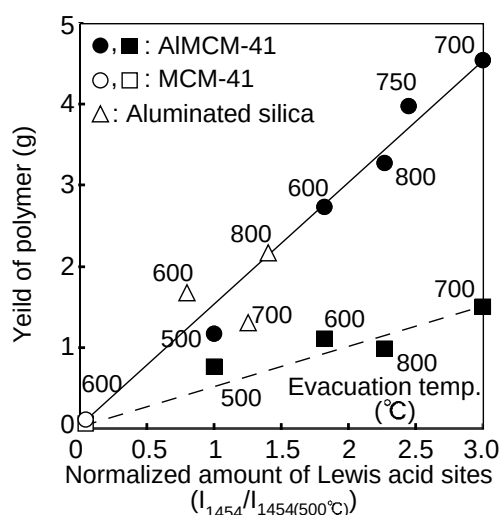


Figure 2 Relationship between normalized amount of Lewis acid sites and yield of polymer.

— : propylene polymerization
 --- : ethylene polymerization