

Title	各種金属を導入したMCM-41上でのオレフィン重合
Author(s)	宮崎, 豊明
Citation	
Issue Date	2002-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2911
Rights	
Description	Supervisor:佐野 庸治, 材料科学研究科, 修士

【緒言】

メソポーラスシリカ MCM-41 の高機能化を目的に、骨格構造中への各種金属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を用いた post-synthesis 法により MCM-41 に導入した Al のほとんどがルイス酸点を形成していること、及びこのルイス酸点によりメタロセン化合物が活性化されることを既に見出している。そこで、本研究では、骨格構造中に各種金属を導入した MCM-41(Metal-MCM-41)を合成し、そのルイス酸点の違いを明らかにすることを目的とすると共にメタロセン触媒を用いたプロピレン重合に応用しその共触媒性能について検討した。

【実験】

MCM-41 (BET 比表面積: 968 ~ 980 m²/g, 細孔容積: 0.91 cm³) は、所定の方法により調製した。MCM-41 への Al, Zn, Ga 及び Ti の導入は、MCM-41 を Al(CH₃)₃, Zn(C₂H₅)₂, Ga(CH₃)₃ 及び Ti(OC₄H₉)₄ 含有トルエン溶液と室温で接触、または加熱還流することにより行った。得られた MCM-41 のキャラクタリゼーションは XRD, XRF, N₂ 吸着及びピリジン吸着を用いた。プロピレン重合は、オートクレーブに所定量のメタロセン錯体 (*rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂)、700 で真空排気した Metal-MCM-41、トリイソブチルアルミニウム及びプロピレンを導入し 40 で 30 分間行った。得られたポリプロピレンのキャラクタリゼーションは GPC, DSC, ¹³C-NMR 及び SEM により行った。

【結果と考察】

得られた Metal-MCM-41 はその XRD パターン及び窒素吸着等温線から parent の MCM-41 同様の構造が保持されていることがわかった。Table 1 にこれらの Metal-MCM-41 を用いて行ったプロピレン重合の結果を示す。ポリプロピレン収量は Metal-MCM-41 の金属の種類及び Si/Metal 比に大きく依存したが、得られたポリマーの融点、分子量及び分子量分布にはほとんど差はみられなかった。[m]ベンタッド分率は共触媒として通常用いられているメチルアルモキシラン(MAO)を用いた場合と同じであることからメタロセン化合物の立体特異性は保持されていることが明らかとなった。次に、重合活性に及ぼす Metal-MCM-41 のルイス酸性の影響を明らかにするため、それぞれの Metal-MCM-41 にピリジンを吸着させた後、400 まで昇温しながら吸着ピリジンの FT-IR スペクトルを測定した。Fig. 1 に GaMCM-41 上での吸着ピリジンの FTIR スペクトルを示す。排気温度の上昇に伴い Metal-MCM-41 上のルイス酸点に吸着したピリジンに基づく 1454 cm⁻¹ 付近のピーク強度は減少し、400 排気処理後のピーク強度には大きな差があった。ポリマー収量と各排気温度での 1454 cm⁻¹ 付近の相対ピーク強度の関係をプロットした結果、400 排気処理後のピーク強度とポリプロピレン収量との間に良好な直線関係が得られた。このことは 400 でもピリジンを吸着している強いルイス酸点がメタロセン触媒を活性化するのに有効であることを示している。

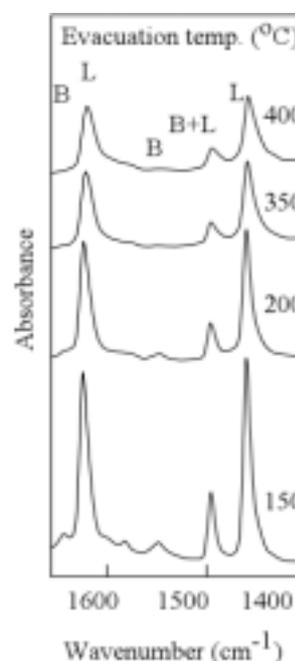
以上の結果より、Metal-MCM-41 のルイス酸性は導入した金属の種類に、共触媒性能はそのルイス酸強度に強く依存することがわかった。

Cocatalyst	Si/Metal ratio	Yield (g)	T _m (°C)	M _w (x10 ⁻³)	M _w /M _n	[m] (%)
Parent MCM-41	-	trace	-	-	-	-
AlMCM-41	13.4	0.1	135.1	14	4.3	79
ZnMCM-41	12.4	4.4	134.2	24	3.9	80
GaMCM-41	33.7	0.7	137.4	20	3.2	78
	63.2	1.6	134.2	16	3.9	77
MAO	-	11.4	121.7	41	2.4	81

a) *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂=0.01 mmol, Al/Zr=50(TIBA), 1000(MAO),

3

3



【Keywords】 MCM-41, プロピレン重合, ルイス酸点

..

Fig. 1 FTIR spectra of pyridine adsorbed on GaMCM-41 at various evacuation temperatures. B and L denote Bronsted and Lewis acid sites, respectively.