

Title	Metal-MCM-41を用いたプロピレン重合
Author(s)	花井, 綾子
Citation	
Issue Date	2003-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2998
Rights	
Description	Supervisor:佐野 庸治, 材料科学研究科, 修士

【緒言】MCM-41に代表されるメソポーラスシリカの高機能化の観点から、その骨格構造中への各種金属導入に関する研究が盛んに行われている。中でもTi-MCM-41は様々な有機物の選択的酸化反応に対して高い触媒活性を有していることが既に報告されている。しかし、オレフィン重合への応用については、MCM-41細孔内にチタノセン化合物を担持し用いた例はあるが^[1]、Ti-MCM-41それ自体をオレフィン重合に適用した研究は報告されていない。そこで本研究では、当研究室で見出したpost-synthesis法を用いて様々な金属を導入したMCM-41(Metal-MCM-41)を合成し、プロピレン重合を行いその重合挙動について検討した。

【実験】MCM-41は、所定の方法により調製した。Metal-MCM-41はMCM-41を金属アルコキシド及び有機金属化合物含有トルエン溶液と室温で接触または加熱還流後、500℃で5h焼成するPost-synthesis法により調製した。プロピレン重合は、オートクレーブに所定量のMetal-MCM-41、 AlR_3 及びプロピレンを導入し、40℃で2h行った。得られた試料をo-ジクロロベンゼン(ODCB)で24h抽出し、ポリプロピレンとMCM-41を分離した。得られたポリプロピレンおよび抽出残渣のキャラクタリゼーションはGPC、DSC、 ^{13}C -NMR、TG、 ^{13}C -CP-MAS-NMRにより行った。

【結果と考察】Fig. 1に各種Metal-MCM-41のXRDパターンを示す。ペARENTのMCM-41に比べ(110)、(200)及び(210)面に基づくピーク強度は若干減少するもののいずれのMetal-MCM-41もヘキサゴナル構造に特徴的なパターンを有している。なお、金属酸化物に基づくピークは観察されなかった。次に、これらのMetal-MCM-41を主触媒、トリイソブチルアルミニウムを共触媒に用いプロピレン重合を行った。その結果をTable 1に示す。なお、Metal-MCM-41のSi/Metal比及びBET比表面積も併せて示す。Metal-MCM-41のSi/Metal比を同一にすることは困難であったため、重合活性の正確な比較はできないが、その序列はTi-MCM-41>Hf-MCM-41>Zr-MCM-41>Mn-MCM-41>Zn-MCM-41であった。なお、ペARENT、Al-及びGa-MCM-41ではポリマーは得られなかった。o-ジクロロベンゼン可溶部のポリプロピレンの融点は160℃付近であり、 ^{13}C -NMRより求めた[mmmm]ペンタッド分率は40-65%であった。

以上のことより、Ti-, Zr-及びHf-MCM-41上でプロピレンの立体特異性重合が進行することが明らかとなった。なお、Ti-MCM-41の抽出残渣の分析により、MCM-41細孔内でポリマーが形成している可能性があることが明らかになった。

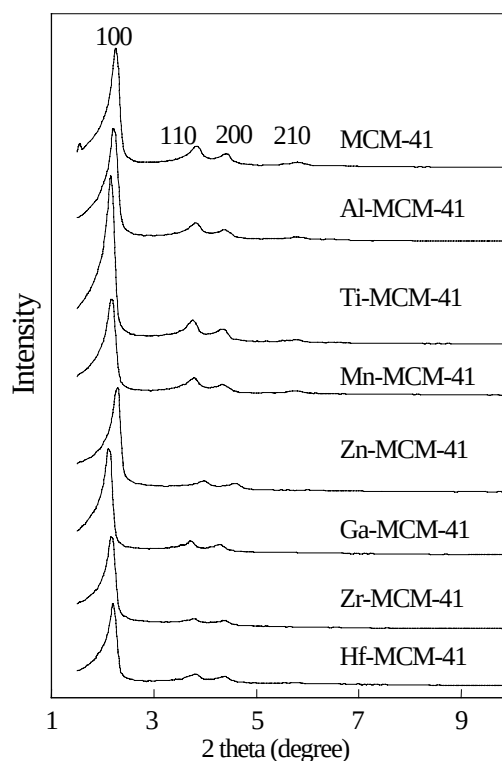


Fig. 1 XRD patterns of Metal-MCM-41

Table 1 Propylene polymerization with Metal-MCM-41/ $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ catalyst^{a)}

Metal-MCM-41	Si/Metal ratio	Surface area (m^2/g)	Activity (g-PP/Metal-mol $\cdot$ h)	Tm ($^{\circ}\text{C}$)	10^{-4}Mw	Mw/Mn	[mmmm] (%)
MCM-41	-	950	0	-	-	-	-
Al-MCM-41	13.4	874	trace	-	-	-	-
Ti-MCM-41	30.9	908	1,296	153.7	42	44	38
Mn-MCM-41	46.1	862	40.3	154.9	7.0	17	27
Zn-MCM-41	8.9	714	1.35	159.0	39	28	63
Ga-MCM-41	12.4	735	trace	-	-	-	-
Zr-MCM-41	6.1	718	190	160.3	18	34	45
Hf-MCM-41	13.5	743	293	157.4	19	12	40

a) Metal-MCM-41=0.5 g, Al (from $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$)/Metal=2, Toluene=30 cm^3 , Propylene=7 dm^3 (STP), 40 $^{\circ}\text{C}$, 2 h.

1) K. Kageyama, J. Tamazawa and T. Aida, *Science*, **285**, 2113 (2000).

【Keywords】Metal-MCM-41・プロピレン重合・アイソ特異性