

Title	高アイソ特異性塩化マグネシウム担持型トリス（アセチルアセトナト）クロム触媒の開発とオレフィン重合特性に関する研究
Author(s)	高脇, 浩一
Citation	
Issue Date	2000-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	author
URL	http://hdl.handle.net/10119/2085
Rights	
Description	Supervisor:三谷 忠興, 材料科学研究科, 博士

論文の内容の要旨

高機能性ポリオレフィンを得るためには、ポリマーの立体規則性、分子量および分子量分布、共重合体中の組成分布のなどを精密に制御する必要がある。これまで、Ziegler-Natta 触媒に端を発して様々な重合触媒が開発され、現在もなお究極的な重合触媒を目指して活発な研究が行われている。近年、メチルアルモキサンが共触媒として有効であることが知られて以来、オレフィン重合能を有する遷移金属錯体（メタロセン触媒、ノンメタロセン触媒）が幾つも見い出され、関心を集めている。特にノンメタロセン触媒は、従来から用いられている Ziegler-Natta 触媒にはない様々な重合特性を有しているが、立体特異性の面で劣っている。この点を克服すべく配位子の設計・合成が試みられているが、複雑な構造になるため必ずしも容易ではない。

そこで本研究では、Ziegler-Natta 触媒で得られた立体特異性付与に関する知見をノンメタロセン触媒に利用することにより、ノンメタロセン系触媒における立体選択性の発現機構を明らかにするとともに、均質な高立体規則性ポリマーを選択的に与える固体触媒の構築を試みた。ノンメタロセン触媒として遷移金属 β -ジケトン錯体を用いて、含浸法により塩化マグネシウム担持型触媒を調製した。遷移金属 β -ジケトン錯体は、合成方法が極めて容易である上に、 β -ジケトン配位子の置換基を変えることで中心金属周りの電子のおよび立体的影響を比較的容易に変化させることが可能である。中心金属が異なる種々の MgCl_2 担持型 β -ジケトン触媒 [$\text{Cr}(\text{acac})_3$, $\text{Mn}(\text{acac})_3$, $\text{Fe}(\text{acac})_3$, $\text{Co}(\text{acac})_3$, $\text{Ni}(\text{acac})_3$] を用いてプロピレン重合を行ったところ、クロム触媒においてアイソタクチック連鎖に富むポリプロピレンが得られることを見い出した。さらに、適当な電子供与性化合物（エチルベンゾート）を添加することにより、触媒のアイソ特異性が飛躍的に向上することを明らかにした。本触媒は、IV 族以外の遷移金属触媒を用いた初めての高アイソ特異性触媒である。また、重合条件を最適化することにより、高アイソタクチックポリプロピレン ($[\text{mmmm}] = 99\%$) が選択的 ($[\text{I.I.}] > 99.9\%$) に得られる。

エチレン-プロピレン共重合においては、ランダム性の高い共重合体を得られた。さらに、本触媒系に電子供与性化合物を添加することにより、分子量分布が狭く、プロピレン連鎖がアイソタクチック構造を有するランダム共重合体が生成されることを明らかにした。本触媒系は、均質なランダム共重合体を与える初めての不均一系触媒である。