

Title	Cr(acetylacetonato) ₃ /Ethyl Benzoate/MgC ₁₂ 触媒の活性向上と成長鎖の安定性に関する検討
Author(s)	芹澤, 考謙
Citation	
Issue Date	2002-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2913
Rights	
Description	Supervisor:寺野 稔, 材料科学研究科, 修士

Cr(acac)₃/Ethyl Benzoate/MgCl₂ 触媒の活性向上と成長鎖の安定性に関する検討

芹澤 考謙 (寺野研究室)

【緒言】現在 5 大汎用樹脂であるポリプロピレン、ポリエチレンの生産量だけでも年間 650 万トン以上にもなり、リサイクル・塩ビ代替等の環境・エネルギー問題からニーズが拡大している。このようなことから従来の特性だけではなく新規特性を有するポリオレフィンの開発が望まれており新規な構造のポリオレフィンを開発する必要がある。本研究室では高立体特異性であり、なおかつ成長鎖のリビングタイムが長いなどの MgCl₂ 担持型 Cr(acac)₃ 触媒が持つ優れた特徴について検討を加えてきた。本研究では、前記のような触媒の特徴を生かしつつ、より優れた活性と安定性を示す触媒の開発に取り組んだ。

【実験】

触媒調製

・Cat-A (スラリー調製法) 窒素置換されたシュレンクに MgCl₂、Ethyl Benzoate (EB) とヘプタンを加えスラリー状にした。この溶液に Cr(acac)₃ 錯体のヘプタン溶液を室温でゆっくり滴下した。得られた溶液を室温にて一晩攪拌した後、減圧乾燥して触媒とした。

・Cat-B (乾式粉碎法) 窒素雰囲気下、ステンレス製振動ミルポットにステンレスボール、MgCl₂、Cr(acac)₃、EB を加え 15 時間共粉碎した。

・Cat-C (湿式粉碎法) 乾式粉碎法と同様の試薬にさらに n-ヘプタンを加えて 15 時間共粉碎した。

重合

窒素置換された 3 つ口フラスコにヘプタン、AlEt₂Cl、EB を加え 15 分間モノマーを導入し飽和状態にした。その後、前記 Cr(acac)₃/MgCl₂ 触媒を加えて重合を開始した。所定時間後 EtOH を加えて反応を停止させ、ポリマーを得た。

得られたポリマーを乾燥後、収定量を測定し触媒活性を求め、GPC に及び M_w/M_n を、¹³C NMR スペクトルから一次構造をそれぞれ決定した。

【結果と考察】Tab.1 に Cat-A、Cat-C で得られた触媒を用いて結果を示す。Cat-C により調製性が最も高いことが分かった。粉碎することで表面積が増大点が他の触媒系より多く担持と考えられる。さらに最も活 Cat-C を用いてポリマー成長鎖性についても検討を行なった。結果を Fig.1 に示す。重合時間 5 30 分にかけて数平均分子量が成長していることがわかった。

Tab.1 Results of propene polymerization with the Cr(acac)₃/EB/MgCl₂ catalyst system

Catalyst	Cat.A	Cat.B	Cat.C
Activity ^{a)}	800	4400	4800

Polymerization conditions: Al/Cr=400, EB/Cr=50, Polym.time:30 min, Temp: 30

a) g-PP/mmol-Cr·h

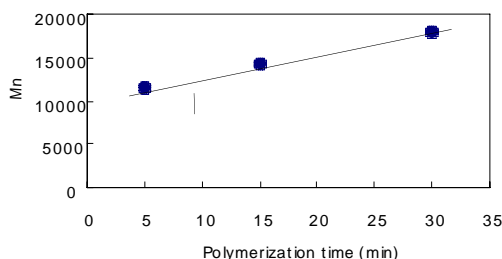


Fig.1 Relationship between numberaverage molecular weight of PP against polymerization time

Polymerization condition: Cr=0.1 mmol, Al/Cr=100, EB/Cr=50, Temp: 0

量を測より M_n、クトルした Cat-B、行なった重合した触媒の活これは担体をし、有効活性されたためだ性が高かったの安定その結分から安定し

Keywords Cr(acac)₃/EB/MgCl₂, エチレン, プロピレン, 擬りビング
Copyright _ by Takanori Serizawa