

| | |
|--------------|---|
| Title | プロピレン重合に及ぼすメソ細孔の影響 |
| Author(s) | 高島, 周也 |
| Citation | |
| Issue Date | 2004-03 |
| Type | Thesis or Dissertation |
| Text version | none |
| URL | http://hdl.handle.net/10119/3117 |
| Rights | |
| Description | Supervisor:佐野 庸治, 材料科学研究科, 修士 |

1. 緒言

当研究室では微小空間内でのオレフィン重合挙動について検討しており、1次元メソ細孔を有するメソポーラスシリカ MCM-41 に Post-synthesis により Ti を導入した TiMCM-41 がアルキルアルミニウムとの組み合わせによりプロピレンのアイソ特異性重合能を有していることを見出し既に報告した¹⁾。そこで本研究では、1次元および3次元メソ細孔を有する TiMCM-41、TiSBA-15 および TiMCM-48 を用いてプロピレン重合を行い、重合挙動に及ぼすメソ細孔構造の影響について検討した。

2. 実験

TiMCM-41、TiMCM-48 および TiSBA-15 は MCM-41(BET 比表面積:950 m²/g、細孔径:3.0 nm、細孔容積:0.84 cm³/g)、MCM-48(BET 比表面積:1274 m²/g、細孔径:2.52 nm、細孔容積:1.29 cm³/g) および SBA-15(BET 比表面積:766 m²/g、細孔径:6.2 nm、細孔容積:0.73 cm³/g) を Ti(OC₄H₉)₄ 含有トルエン溶液と加熱還流後、500 °C で 5 h 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内に所定量の Ti 含有メソポーラスシリカと Al(*i*-C₄H₉)₃ 及びプロピレン 7 l を導入し、40 °C で 2 h 行った。Ti 含有メソポーラスシリカとメソ細孔外ポリマーの分別は沸騰 *o*-ジクロロベンゼン(ODCB)により行った。細孔内残存ポリマーの取り出しはアルカリ処理(12M NaOH、120 °C、48 h)によりメソ細孔体を溶解することにより行った。抽出残渣および得られたポリマーのキャラクタリゼーションは XRD、DSC、TG、GPC、¹³C NMR、¹³C CP MAS NMR により行った。

3. 結果と考察

Table 1 に Ti 含有メソポーラスシリカを主触媒、Al(*i*-C₄H₉)₃ を共触媒に用いてプロピレン重合を行った結果を示す。TiMCM-48 は TiMCM-41、TiSBA-15 と比較して重合活性が高かった。これは TiMCM-48 の細孔構造が 3 次元であり 1 次元ヘキサゴナル構造を有する TiMCM-41、TiSBA-15 と比べてプロピレンモノマーの細孔内における活性点への拡散が容易なためと考えられる。ODCB 可溶部のポリプロピレンの Mw および Mw/Mn は TiMCM-41 の方が最も大きい値を示した。Tm および [mmmm] ペンタッド分率は TiSBA-15 が最も大きな値を示し、Tm はタクティシティーに依存するということが一致した。

ところで、ODCB 抽出後の TiMCM-41、TiMCM-48 および TiSBA-15 (PP/TiMCM-41、PP/TiMCM-48、PP/

TiSBA-15) の TG 曲線にはそれぞれ約 8~10% の重量減少が観測され、メソ細孔内にポリプロピレンが残存していることが分かった。そこでアルカリ処理によりメソ多孔体を溶解し、メソ細孔内からポリプロピレンを取り出した。その DSC 曲線を Fig. 1 に示す。なお、比較のためアルカリ処理前の PP/Ti 含有メソポーラスシリカ複合体の結果も併せて示す。図から明らかのように複合体の DSC 曲線にはいずれも融点は観測されなかったがメソ細孔内から取り出したポリプロピレンには α 型 iPP の再結晶化によるものと思われる明瞭な融点が観測された。このことは、メソ細孔内に残存しているポリプロピレンは、メソ細孔の空間的制御により α 型 iPP のラメラ構造の形成が起こりにくく、結晶化が妨げられ、非晶質の状態で存在していることを示唆している。

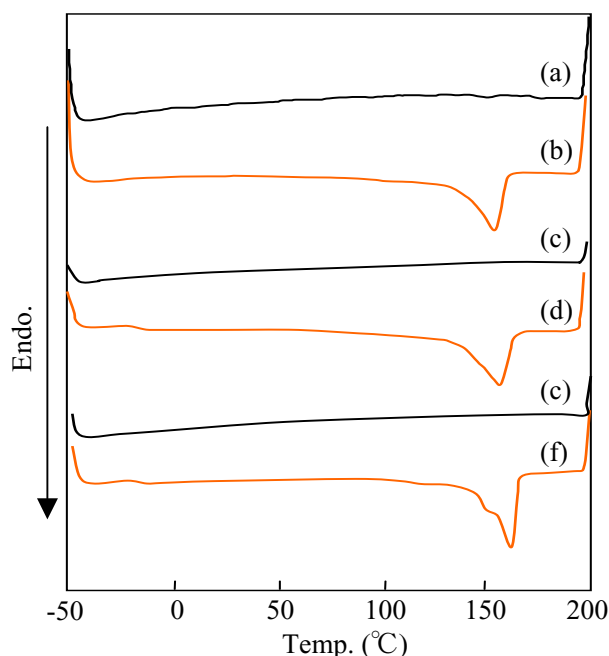


Fig. 1 DSC curves of (a)PP/TiMCM-41, (b)PP in mesopores of TiMCM-41,(c)PP/TiMCM-48, (d) PP in mesopores of TiMCM-48,(e)PP/TiSBA-15 and (f)PP in mesopores of SBA-15.

Table 1 Results of propylene polymerization with Ti-containing mesoporous silica/Al(*i*-C₄H₉)₃ catalyst system.

| Catalyst | Activity (g-pp/Ti-mol·h) | ODCB soluble PP | | | | PP in mesopores | | | |
|--------------------------|-----------------------------|-----------------|---------|-------|---------------|-----------------|--------|-------|---------------|
| | | Tm (°C) | Mw | Mw/Mn | [mmmm] (%) | Tm (°C) | Mw | Mw/Mn | [mmmm] (%) |
| TiMCM-41 (Si/Ti=16.2) | 1097 | 151.4 | 252,000 | 66 | 32 | 154.7 | 84,000 | 4.3 | 38 |
| TiMCM-48 (Si/Ti=21.7) | 1448 | 155.5 | 140,000 | 15 | 49 | 156.2 | 50,800 | 16 | 36 |
| TiSBA-15 (Si/Ti=22.5) | 1186 | 158.0 | 212,000 | 23 | 59 | 159.9 | 32,400 | 11 | 62 |

1) Y.Oumi et al., Stud.Surf.Sci.Catal.,146,753 (2003)

Keyword : MCM-41、MCM-48、SBA-15、プロピレン重合、メソ細孔