

Title	SYNTHESSES OF NOVEL SUPPORTED-TYPE ZIRCONOCENE CATALYSTS AND THEIR APPLICATION TO OLEFIN POLYMERIZATIONS
Author(s)	新井, 隆
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/41035
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	あら い たかし 新 井 隆
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 3 9 9 1 号
学 位 授 与 年 月 日	平成10年3月25日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第2項該当
学 位 論 文 名	SYNTHESIS OF NOVEL SUPPORTED-TYPE ZIRCONOCENE CATALYSTS AND THEIR APPLICATION TO OLEFIN POLYMERIZATIONS (担持型メタロセン触媒の合成とオレフィン重合への応用)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 中 村 晃 (副査) 教 授 蒲 池 幹 治 教 授 森 島 洋 太 郎 助 教 授 上 山 憲 一

論 文 内 容 の 要 旨

本研究は、担持型メタロセン触媒の重合に関する近年の知見に基づいて、担体として、シリカ、シロキサンポリマー、塩化マグネシウムをそれぞれ選択し、従来になかった配位子固定化方法を用いて担持型メタロセン触媒を合成し、オレフィン重合への応用を目的としたものである。

シリカ担持型メタロセン触媒の合成と重合への応用

シリカ上の表面水酸基を利用して配位子固定型のメタロセン触媒を合成した。得られた触媒はMAO及びTIBAいずれの場合も触媒活性を示したが均一系メタロセン触媒と比較してあまり高くはない。これら触媒を用いたプロピレン重合の結果、得られたpolypropene(PP)は、通常メタロセン触媒で得られるものより、高融点高立体規則性のものであった。これらの高立体規則性ポリマーが得られる理由としては、配位子がシリカ表面に固定化されているためにリガンドの分子運動が抑制され、1, 3挿入反応が起こりにくいためだと考えられる。また、得られたPPにはそのDSCデータより2種の融点が存在することから、複数の触媒活性種から生成していると考えられる。シリカ表面の架橋元素をケイ素から同族元素であるSn, Geなどに変えたところ触媒活性の変化が見られた (Tab.2)。

これらの触媒活性の変化はZrの電子状態に関係があり、X線光電子分光分析装置(XPS)を用いた測定の結果、Zrの電子状態が高いほど活性が高くなることがわかった。

ポリシロキサン担持型触媒の合成と重合への応用

シリカ担持型触媒の重合活性が低い原因として複雑に入り組んだシリカ表面の影響が考えられることから、同様な構造を持つポリシロキサンを合成し、これを担体と用いて担持型触媒の合成を試みた。用いたポリシロキサンは分子量1000~3500程度のものであり、あまり高分子ではない。得られた触媒には、インデニル配位子の場合にはトルエン可溶部、不溶部の2種類が存在し、それぞれの重合挙動を検討した結果、いずれの触媒の場合も均一系触媒のものに比べてその触媒寿命が長いことを見出した。これら触媒寿命が長くなる原因としては、ポリマーに担持した場合は活性種同士の失活が起こりにくいためと考えられる。またこれらの触媒は活性も良好であり、従来の担持型触媒よりは大幅に増加している。選ばれたポリエチレンは均一系触媒よりも高分子量で融点が高いものであった。これらの触媒をプロピレン重合に適用したところ、エチレン重合と同様に良好な活性を示した。しかし生成するアイソタクチックポリマーの割合を示すIsotactic Indexはあまり高くはない。メタロセン触媒はその立体構造によってメソ体、ラセミ体構造に分類され、メソ体からはアタクチックポリマーが、ラセミ体からは、アイソタクチックポリマーが得られ

ることから触媒調製時にシロキサンポリマーの自由回転が起こりにくく、ほぼ半分の確率でメソ体、ラセミ体が生成していると推定している。

塩化マグネシウム担持型メタロセン触媒の合成とオレフィン重合への応用

1995年 Jordan らは $Zr(NMe_2)_6$ を用いることにより100%ラセミ体構造を有するジルコノセン錯体の合成方法を報告した。この手法を用いて塩化マグネシウム上にラセミ体構造のみを構築することに成功した。塩化マグネシウムは Si-Cl もしくは Zr-Cl の Cl 原子と弱い相互作用を持つと考えられるが同様に調製した $Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2/MgCl_2$ が活性を示さないことから Si-Cl の Cl と結合した部位のみが触媒活性を示すと考えられる。この触媒を用いてプロピレンを重合したところ、予想どおり Isotactic Index が著しく上昇した。得られたポリプロピレンは立体規則性の高いものであることがわかった。この触媒は $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ によっても容易に活性化され、高立体規則性のアイソタクチックポリマーを与えた。

論文審査の結果の要旨

新井隆君の研究は近年世界中の高分子研究者の間で興味の的となっているメタロセン触媒に関するもので、重合活性の有機金属化合物の中心金属に結合している有機配位子を新たに合成し、錯体触媒とし、プロピレンの重合をおこなっている。その結果、配位子の間をつないでいるケイ素原子を利用して触媒を不均一化したものが、利用価値のある高分子を合成するのに適していることを発見した。したがって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値があると認める。