

アルミノキサンの酸素または二酸化炭素による変性が配位重合に及ぼす影響

(広島大院先進理工) ○田中 亮・阿江 一樹・十河 健二・中山 祐正・塩野 毅
Effect of modification of aluminoxane with oxygen or carbon dioxide on the coordination polymerization behavior (¹Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University) ○Ryo Tanaka, Kazuki Ae, Kenji Sogo, Yuushou Nakayama, Takeshi Shiono

We investigated the effect of modification of aluminoxane on the ethylene polymerization catalyzed by Ni-diimine catalyst. Activation of Ni catalyst with methylaluminoxane (MAO) which reacted with oxygen or carbon dioxide gave polyethylene with higher molecular weight, melting point, and crystallinity than that obtained by as-received MAO. Polyethylene obtained from MAO modified with a small amount of oxygen showed a bimodal GPC trace, indicating the presence of multiple active species. UV spectrum of Ni/MAO mixture solution showed that highly Lewis acidic active species was generated when MAO was modified with oxygen or CO₂. This species would be formed because the conformation of MAO was changed via the modification of trimethylaluminum contained in MAO, which is strongly indicated by the ¹H NMR spectrum.

Keywords : Aluminoxane; Coordination polymerization; Ethylene; Nickel Catalyst

Ni ジイミン錯体を用いたエチレン重合において、助触媒として用いるアルミノキサンの変性の影響について調査した。メチルアルミノキサン (MAO) に酸素や二酸化炭素を導通してから重合に用いると、得られるポリエチレンの分子量が増大し、その融点や結晶化度も大幅に上昇した(表)。特に、酸素で変性させた MAO を用いた重合では、ポリマーの GPC 曲線は二峰性の形状を経て高分子量側にシフトしており、MAO の変性の有無によって異なる活性種が発生していることが示唆された(図)。このことは、Ni 錯体と MAO の混合溶液の UV スペクトルにおいて、LMCT に帰属できる吸収が MAO の酸素での変性によって長波長シフトすることからも分かる。変性 MAO の ¹H NMR スペクトルの測定結果とも併せて考えると、このような異なる活性種の発生は、MAO に含まれるトリメチルアルミニウムの変性によってアルミノキサンの構造が変化したために起こったと考えている。

Table. Ethylene polymerization using Ni/O₂-Modified MAO system.

Modification of MAO	PE yield (mg)	M_n (10 ⁴)	M_w/M_n	T_m (°C)	ΔH (J/g)
None	329	4.7	2.8	114	18
7% O ₂	272	6.7	2.8	114	27
35% O ₂	99	22.7	2.7	121	80

Conditions: Ni = 10 μ mol, MAO = 3.6 mmol, ethylene = 1 atm, toluene = 30 mL, 20 °C, 90 s. ^a Determined by GPC calibrated with PS standards. ^b Determined by DSC.

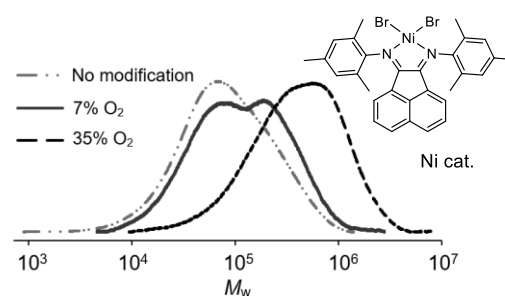


Fig. GPC traces of obtained PE.