

Title	オレフィン重合初期における助触媒成分の影響
Author(s)	井口, 大三
Citation	
Issue Date	1996-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2238
Rights	
Description	材料科学研究科, 修士

オレフィン重合初期における助触媒成分の影響

井口大三（寺野研究室）

1) 緒言 オレフィンの代表的な重合触媒である Ziegler-Natta 触媒と典型金属化合物である助触媒から構成されている。一般に助触媒成分や、主触媒と助触媒との比率を変えることにより、重合活性やポリマーの立体規則性に影響を与えるということが知られている。しかし、従来の研究で用いられている通常の重合法では、重合中に活性点の失活や様々な連鎖移動反応が起こるため、活性点の形成反応やポリマーの成長反応に対する助触媒成分の影響について明確にすることはできなかった。本研究では、重合時の連鎖移動反応がほぼ無視できるような極めて短時間領域での重合が可能なストップフロー法を用いてプロピレン重合を行い、重合初期における助触媒成分の影響を明確にし、活性点の形成反応やポリマーの成長反応に対する助触媒成分の影響について検討を行った。

2) 実験 主触媒に初期活性の高い $\text{MgCl}_2/\text{EB}/\text{TiCl}_4$ 触媒、助触媒に構造の異なる数種類の有機アルミニウム化合物 (TEA, TNBA, TNHA, TNOA, TIBA) を用い、ストップフロー装置を使用してプロピレンの短時間重合 (重合時間: 約 0.2s 以下) を行い、重合活性、数平均分子量を算出した。さらにこの結果をもとに速度論的解析を行い、活性点濃度 ($[\text{C}^*]$) と成長速度定数 (k_p) を算出した。

3) 結果と考察 助触媒に各種の有機アルミニウム化合物を用い、プロピレンの短時間重合を行ったところ、いずれの場合にも重合時間に対して、収量と数平均分子量は、直線関係を示し、この時間領域では活性点の失活や連鎖移動反応はほとんど無視できることが示された。次に収量と生成ポリマーの

数平均分子量を用いて、以下の式より、活性点濃度 ($[\text{C}^*]$) と成長速度定数 (k_p) を算出した (Table 1)。

$$\begin{aligned} \text{Mn} &= \text{Mo} \cdot k_p \cdot [\text{M}] \cdot t / (1 + k_{tr} \cdot t) \\ Y &= \text{Mo} \cdot k_p \cdot [\text{M}] \cdot [\text{C}^*] \cdot t \end{aligned}$$

その結果、助触媒のアルキル基が高くなるにつれて $[\text{C}^*]$ は大きく減少した。一方、 k_p は助触媒の構造が異なっても大きく変化しなかった。また、 k_p と生成ポリマーの立体規則性 (mmmm) の間には使用した助触媒によらず相関関係がみられ、 k_p の増加に伴い mmmm は増加していることが判った。この結果から、重合初期において全体の k_p は、 $[\text{C}^*_{\text{iso}}]$ 、 $[\text{C}^*_{\text{ata}}]$ の割合に依存することが示唆された。このことを明確にするために、助触媒として TEA、TNBA、TNHA を用いて得られた生成ポリマーをソックスレー抽出により分別し、不溶部ポリマーの数平均分子量を測定し、そこから不溶部の成長速度定数 ($k_{p \text{ insol}}$) を算出した。その結果、使用した助触媒によらず、 $k_{p \text{ insol}}$ は一定であり、不溶部ポリマーの mmmm も 99.0 %であった (Table 2)。従って、これらの結果から重合初期における $k_{p \text{ iso}}$ は助触媒によらず一定であることが判明した。

Table 1 Kinetic parameters and microstructure of polymer obtained by various kinds of alkylaluminums

Alkylaluminum	k_p ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$[\text{C}^*]$ (mol%)	mmmm ^{a)} (%)
TEA	3900	5.6	92.8
TNBA	4000	3.6	92.9
TNHA	3700	2.7	91.8
TNOA	3400	1.6	89.3
TIBA	2800	2.0	87.8

a) determined by ^{13}C NMR

Table 2 Kinetic parameters of insoluble part for various kinds of alkylaluminums

Alkylaluminum	$k_{p \text{ insol}}$	$[\text{C}^*_{\text{insol}}]$	mmmm ^{a)} (%)
TEA	4700	3.5	99.0
TNBA	4800	2.8	99.0
TNHA	4900	1.6	99.0

a) determined by ^{13}C NMR

図 1:

keywords

ポリプロピレン, 助触媒, 速度論的解析, 短時間重合, Ziegler 触媒