

Title	プロピレン重合初期における水素の解離と連鎖移動反応に関する研究
Author(s)	飯塚, 武彦
Citation	
Issue Date	1996-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2246
Rights	
Description	材料科学研究科, 修士

プロピレン重合初期における水素の解離と連鎖移動反応に関する研究

飯塚 武彦 (寺野研究室)

1) 緒言 Ziegler-Natta 触媒を用いたプロピレン重合において、水素は連鎖移動剤として作用することが知られている。これまで、プロピレン重合において、水素はポリマ - の成長している活性点に分子のまま反応し、Ti - H が形成すると考えられてきた。しかし、速度論的な解析結果は生成ポリマ - の分子量の減少は水素分圧の平方根の逆数に比例し、水素は解離して活性点に作用することが示唆された。また、Terano らはストップフロ - 法の重合においても水素分子が解離する様な触媒環境下では、連鎖移動反応が生じるということを明らかにした。本研究においては、以上の事実に基づき水素分子が解離して連鎖移動反応に関与すると考え、水素による連鎖移動反応が生じないストップフロ - 法の条件下での重合において、水素解離能力を有する化合物を触媒系に添加し連鎖移動反応の発生について検討した。

2) 実験 ストップフロ - 法を用い、n-ヘプタン (200mL) 溶媒中、Vessel A に MgCl₂ 担持型 Ti 触媒; 1.3g, Vessel B に triethyl aluminium (TEA); 14mmol (Al/Ti=30) を加え、水素 (4atm) 存在下、0.1 秒程度のプロピレン重合を行ない、これを基準とした。また、H₂ - D₂ 交換活性を有する PdCl₂ を以下の条件に従って添加した 触媒系を用いて、ストップフロ - 法によりプロピレン重合を行った：(a) MgCl₂ 担持型 Ti 触媒と PdCl₂ を共粉砕し Vessel A に添加し、TEA を Vessel B に添加した、(b) MgCl₂ 担持型 Ti 触媒と PdCl₂ を Vessel A に添加し、TEA を Vessel B に添加した、(c) MgCl₂ 担持型 Ti 触媒を Vessel A に添加し、TEA と PdCl₂ を Vessel B に添加した。

3) 結果と考察 ストップフロ - 法による重合では、水素存在下と非存在下で収量、及び分子量ともに変化しないことが明らかになった。そこで、水素存在下、PdCl₂ を添加した時の収量、及び分子量について解析した。(a) の重合条件では分子量が低下し、重合時間に対して一定になった。従って、水素分子の解離する部位と重合活性点が同一粒子上に存在する条件下では、水素原子が活性点に作用し連鎖移動反応を行うことが明らかとなった。また、(b) の条件においても、水素による連鎖移動反応が生じた。従って、触媒と PdCl₂ が別粒子でも連鎖移動反応が生じることが明らかとなった。すなわち、水素原子の粒子間の移動が明らかとなった。これまで同様、(c) の場合にも、連鎖移動反応が生じた (図.1.)。

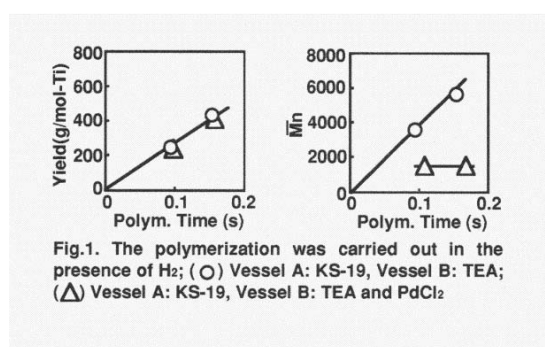


図 1:

(a),(b) では触媒側に PdCl₂ を加えたため、重合を行う以前に Vessel A 内で PdCl₂ による水素原子が存在している。従って、その水素原子が触媒上に重合以前に移動していることが考えられた。しかし、PdCl₂ を助触媒側に加えた (3) の実験により、0.1 秒以下の非常に短時間の重合領域においても水素原子は連鎖移動反応に活性であることが明らかになった。これらの実験結果から、水素による連鎖移動反応は水素分子が原子状に解離し活性点に作用することが明らかになった。また、PdCl₂ 上で解離した水素は、0.1 秒以下の短時間で粒子間を移動し活性点に作用することが明確になった。

keywords

水素, プロピレン重合, ストップフロー法, PdCl₂, 連鎖移動反応