

Title	ストップフロー法による不均一系Ziegler触媒を用いたプロピレン重合における水素の作用機構の解明
Author(s)	劉, 岩
Citation	
Issue Date	2000-09
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2748
Rights	
Description	Supervisor:寺野 稔, 材料科学研究科, 修士

ストップフロー法による不均一 Ziegler 触媒を用いた プロピレン重合における水素の作用機構の解明

劉岩 (寺野研究室)

代表的なプロピレン重合触媒である MgCl_2 担持型 Ziegler 触媒は TiCl_4 、 MgCl_2 及び内部ドナーからなる主触媒と有機アルミニウム化合物からなる助触媒より構成される。この触媒を用いたプロピレン重合における水素の作用として、生成ポリプロピレンの分子量を低下させること、また重合活性を向上させることが知られている。しかし、水素添加の効果は主触媒、助触媒、内部ドナー及び外部ドナーの種類、重合圧力や重合温度などに影響され、更に連鎖移動反応のメカニズムが複雑であり、不明瞭な部分が多く残されている。本研究ではストップフロー法を用いて MgCl_2 担持型不均一 Ziegler 触媒系によるプロピレンを行ない、極短時間 (0.1s-0.18s) 触媒と助触媒を予備接触した後に水素との接触させるに伴う重合挙動及び生成ポリマーの分子量と触媒活性等の変化から、重合初期における水素の作用機構に関する新しい知見を獲得することを目的とする。

本研究ではストップフロー法を用いて、触媒と助触媒の予備接触時間、活性化後の触媒と水素との接触時間などを変化させて、これらの影響について検討した。触媒として、内部ドナーを含む $\text{TiCl}_4/\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5/\text{MgCl}_2$ と内部ドナーを含まない $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ を用い、助触媒として TEA を使用して、ストップフロー装置でのプロピレン重合を行なった。得られたポリマーの分子量と分子量分布は高温 GPC を用いて決定した。

内部ドナーを含む Ziegler 触媒を用いた重合の結果から、触媒と助触媒の短時間の予備接触をした重合、水素はポリマーの収率 (触媒の活性) に影響しないが、ポリマーの分子量は明らかに減少した。触媒と助触媒の短時間予備接触によって水素による連鎖移動反応が確認されたが、これは活性種の過還元によると考えられる。また、触媒と助触媒の予備接触時間を制御することにより、水素の効果が制御可能であることが分かった。更に、内部ドナーを含まない触媒を用いた重合の結果から、内部ドナーの有無は水素による連鎖移動反応に影響を与えないことが明らかになった。

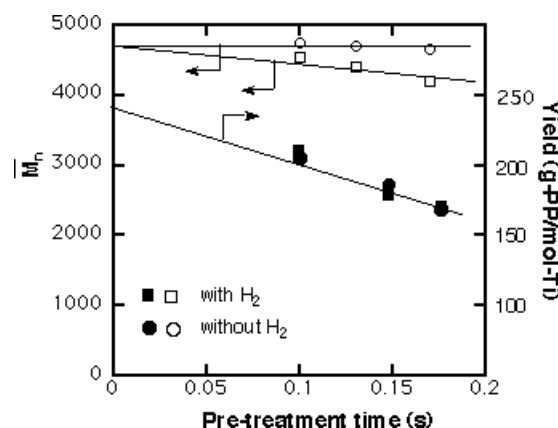


図 1: Dependence of polymer yield and Mn on pre-treatment time

keywords

Ziegler 触媒、ストップフロー法、水素、プロピレン重合