

Title	MgCl ₂ 担持型Ziegler触媒の助触媒による特性変化機構に関する検討
Author(s)	百田, 博和
Citation	
Issue Date	2003-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/3004
Rights	
Description	Supervisor:寺野 稔, 材料科学研究科, 修士

百田 博和 (寺野研究室)

【緒言】オレフィン重合触媒である MgCl_2 担持型 Ziegler 触媒は、重合時間経過に伴い助触媒により活性点が随時変化し活性が低下する。しかし、活性点構造やその変化機構に関して未だ不明確な点が多く残されている。そこで本研究では短時間重合法を適用して、モノマー非存在下で内部ドナーの異なる様々な触媒と助触媒を反応させ、その後モノマーを導入するという手法を用いてポリプロピレンを合成し、その構造解析から助触媒による触媒活性点の変化を検討した。

【実験】内部ドナーを含有しないドナーフリー触媒[Cat. A]、内部ドナーとしてモノエステル(Ethyl benzoate)を含有する触媒[Cat. B]、および 1,3-ジエーテル(2-isopentyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxypropane)を含有する触媒[Cat. C]の三種類の触媒を調製した。

助触媒にはトリエチルアルミニウム(TEA)を用いた。触媒と助触媒をモノマー非存在で反応させ、その後モノマーを導入し、ストップフロー法によりポリマーを合成した。生成ポリマーの解析は ^{13}C -NMR による立体規則性評価および温度上昇溶離分別法による結晶性分布評価により行なった。

【結果と考察】モノエステル含有触媒は助触媒との反応により速やかに内部ドナーが引き抜かれ、1,3-ジエーテル含有触媒は助触媒との反応により内部ドナーは引き抜かれなことが分かった。

Figure 1 に示すように、モノエステル含有触媒は重合時間経過に伴い生成ポリマーの立体規則性が低下することが分かった。一方でドナーフリー触媒および内部ドナーの引き抜きが起こらない 1,3-ジエーテル含有触媒は立体規則性が低下しないことが分かった。結晶性分布解析から、すべての触媒において助触媒との反応により結晶性の高い成分が増加することが分かった。Figure 2 に示すように助触媒との反応時間増加に伴い、ドナーフリーおよび 1,3-ジエーテル含有触媒は高結晶性成分が増加することが分かった。一方、内部ドナーが引き抜かれるモノエステル含有触媒のみが助触媒との反応時間増加に伴い高結晶性成分が増加し、その後減少するという特徴的な挙動が確認できた。内部ドナーの差異により助触媒による触媒の立体特異性分布変化が異なることが分かった。

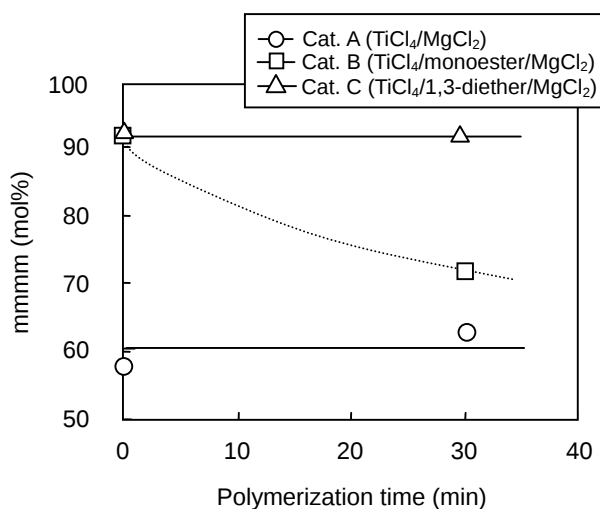


Figure 1 Isotacticity of resulting polymers versus polymerization time for different catalysts.

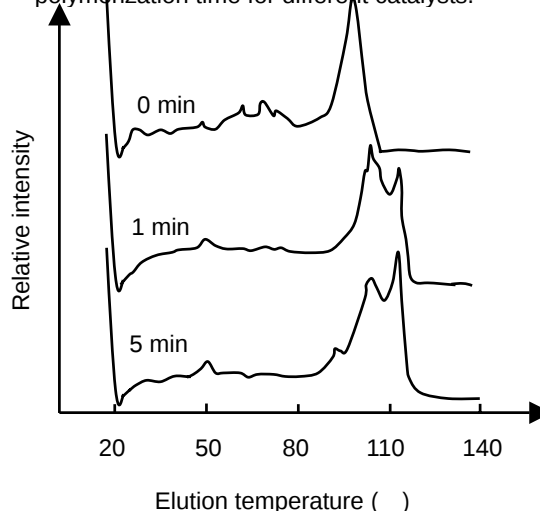


Figure 2 Dependence of TREF profiles on reaction time between catalysts and co-catalysts for PPs synthesized using Cat. A.

Keywords Ziegler 触媒、ストップフロー法、助触媒、立体規則性、結晶性分布解析