

Title	Ziegler触媒を用いたプロピレン重合における触媒成分の連鎖移動反応に与える影響
Author(s)	瀧本, 慎
Citation	
Issue Date	2004-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/3112
Rights	
Description	Supervisor:寺野 稔, 材料科学研究科, 修士

C18a3 Ziegler 触媒を用いたプロピレン重合における触媒成分の連鎖移動反応に与える影響

瀧本 慎 (寺野研究室)

【緒言】Ziegler 触媒は発見から 50 年以上経た現在においても、工業的なポリプロピレン製造にほぼ 100% 以上使われている非常に重要な触媒である。

Ziegler 触媒における重合反応には成長反応、停止反応、連鎖移動反応があり、連鎖移動反応はポリマーの分子量制御による成形加工性の制御という観点から工業的に重要な意味を持つ。工業的には水素を用いることで連鎖移動反応を制御しているが、水素非添加系においては助触媒であるアルキルアルミニウムが連鎖移動反応の主要因であるとされてきた。しかし詳細な検討が行われていないことから、今回の研究では Ziegler 触媒におけるアルキルアルミニウムの連鎖移動反応に与える影響について詳細な検討を行なうことを目的とした。また、Ziegler 触媒においては安息香酸エチルのように、ある特定の構造を有した内部ドナーのみが立体規則性を改善することが分かっているが、その原因については明らかにされていない。今回はこの原因についても検討を加えることを目的とした。

【実験】アルキルアルミニウムによる連鎖移動反応の影響をみるために、ストップフロー法を用いて速度論的解析を行なった。触媒には安息香酸エチルを内部ドナーとして添加した $MgCl_2$ 担持型 Ziegler 触媒を使用し、トリエチルアルミニウム(TEA)の使用量を 0.9 から 47.0mmol まで変化させてプロピレン重合を行なった。重合温度は 30、重合時間は 0.05 から 0.3 秒までとした。

また、Ziegler 触媒における内部ドナーがポリマーの立体規則性に与える影響を観察するために、工業的に使われているものの中でも、構造が単純であり構造変化による比較実験が容易であるモノエステル系ドナーを含有する触媒を調製し検討を行なった。

【結果と考察】TEA 使用量による連鎖移動反応の影響について速度論的な検討を行なった。その結果 Fig.1 に示すように分子量は重合時間の増加に伴い増加する傾向が見られたが、TEA 使用量の多いものほど比較的重合時間の早い段階から TEA による連鎖移動反応の影響が強く現れることが確認された。またポリマー収量については、いずれの TEA 使用量においても 0.3 秒まで直線的に増加する傾向が見られた。また連鎖移動反応定数 k_{tr} に着目すると TEA 使用量の多いものほど大きい値を示した。以上のように水素非添加系 Ziegler 触媒において重合開始直後においても連鎖移動反応が確認され、TEA が連鎖移動反応の主因であることが示された。また、内部ドナーを変化させることで、立体規則性などの触媒性能に影響を与えることが明らかになった。

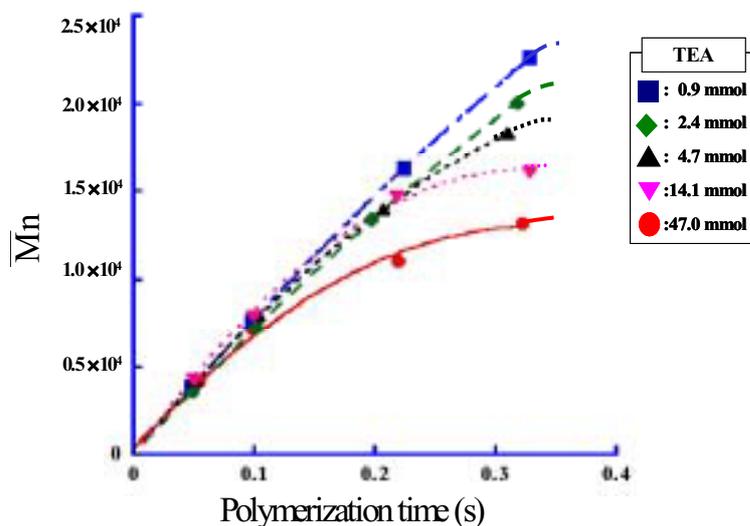


Fig.1 Dependence of Mn on polymerization time and concentration of alkylaluminium

Keywords Ziegler 触媒、ストップフロー法、助触媒、連鎖移動反応、内部ドナー