

Title	重合初期段階における不均一系チーグラマー・ナッタ触媒の物理・化学的变化
Author(s)	Sumant, Dwivedi
Citation	
Issue Date	2014-06
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/12229
Rights	
Description	Supervisor: 寺野 稔, マテリアルサイエンス研究科, 博士

氏名	Sumant Dwivedi		
学位の種類	博士(マテリアルサイエンス)		
学位記番号	博材第 348 号		
学位授与年月日	平成 26 年 6 月 24 日		
論文題目	Physical and Chemical transformation in heterogeneous Ziegler-Natta catalyst at the initial stage of polymerization (重合初期段階における不均一系チーグラ-ナッタ触媒の物理・化学的变化)		
論文審査委員	主査	寺野 稔	北陸先端科学技術大学院大学 教授
		山口 政之	同 教授
		金子 達雄	同 准教授
		谷池 俊明	同 准教授
		新田 晃平	金沢大学 教授

論文の内容の要旨

An improved stopped-flow (SF) technique was employed to clarify the origin of kinetics in propylene polymerization with a $Mg(OEt)_2$ -based Ziegler-Natta catalyst. Polymerization in the range of 0.1-5 s exhibited kinetic transition from a linear development to a build-up-type development of the yield. It was found that a lower alkylaluminium concentration led to a lower activity in the linear regime, while the extent of the activation became greater in the build-up regime. The origin of these kinetic behaviors was studied using scanning electron microscopy (SEM) for catalyst/polymer particles and cross-fractionation analyses for polymer structures. It was found that the kinetic transition mainly arose from the fragmentation of the catalyst particles and resultant increase in the active site concentration. The fragmentation manner strongly depended on the alkylaluminium concentration, which affected not only the amount but also the placement of initial polymer formation. The nature of active sites varied as a result of an ageing effect with alkylaluminium: their stereospecificity, propagation rate constant and tolerance for chain transfer reaction increased as the polymerization progressed.

Keywords: Ziegler-Natta catalyst, alkylaluminium, polypropylene, kinetics, morphology

論文審査の結果の要旨

ポリプロピレンやポリエチレンに代表されるポリオレフィンは、軽量でバランスの良い力学物性を持ち、製造コストが低くなおかつ環境特性にも優れていることから、全世界で 1 億 2 千万ト

ン以上もの膨大な量が生産されている。これは全プラスチック生産量の実に約60%にも相当する。したがって、このポリオレフィンの製造技術については、工業的な生産が始まって50年以上が経過した現在でも、世界中で研究が行なわれている。特にポリプロピレンのほぼ100%と高密度ポリエチレンの約40%の生産に対応している Ziegler-Natta 触媒については、工業的な重要性はもちろん学術的な重要性からも広く研究が行なわれている。

本論文では、以上のような背景の基、重合初期における Ziegler-Natta 触媒の物理的、化学的な変化について、0.1秒程度の極短時間で重合を行なうことのできる Stopped-flow 法を用いて詳細な検討を行なった。以下に具体的な内容を示す。

第1章では、Ziegler-Natta 触媒の歴史的な発展と現状について、特にその工業的な重要性を含めて記載した。

第2章では、重合初期における Ziegler-Natta 触媒の物理的、化学的な変化に対して、助触媒であるアルキルアルミニウムの影響を中心に検討を加え、活性や立体特異性だけでなく連鎖移動反応にまで影響することを見出した。

第3章では、ドナーと呼ばれる重合時の添加剤や水素の影響を調べ、それらが重合初期に形成された活性点の性質に大きく影響することを見出した。

第4章では、重合初期の触媒粒子の成長過程を詳細に調べて、従来明らかにされていなかった触媒性能との相関を明らかにした。

第5章では、以上全ての結果を総括し、結論付けた。

以上、本論文は全プラスチック中で最大の生産量を有するポリオレフィンの製造に最も多く使用されている Ziegler-Natta 触媒の重合初期反応に関する重要な知見を得たものであり、工業的にはもちろん学術的にも貢献するところが大きい。よって博士（マテリアルサイエンス）の学位論文として十分価値あるものと認めた。