

Title	熱的測定によるZiegler触媒活性点の形成反応に関する基礎的研究
Author(s)	滝, 哲也
Citation	
Issue Date	1997-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2329
Rights	
Description	Supervisor:寺野 稔, 材料科学研究科, 修士

熱的測定による Ziegler 触媒活性点の形成反応に関する基礎的研究

滝 哲也 (寺野研究室)

1 緒言

Ziegler 触媒は主触媒と助触媒の二成分から構成され、主触媒中のチタン種と助触媒とが反応することにより活性点が形成される。しかし、この形成反応は極めて速いため、これまでに解析された例はない。熱量測定は発生した全熱量をヒートシンクに保持した後、解析するために極めて速い反応に対して有効な分析手法である。本研究では触媒と助触媒との反応熱の測定を行うことにより、これらの反応挙動の解析を行った。また、活性点の形成反応に対する主触媒中のチタン種の空配位座の影響を明確にするために、昇温脱離スペクトル (TPD) を用いて触媒へのルイス塩基性化合物の吸脱着挙動を解析した。

2 実験

熱量測定:三塩化チタン (TiCl_3) と各種助触媒 { トリエチルアルミニウム (TEA)、ジエチルアルミニウムクロライド (DEAC)、エチルアルミニウムジクロライド (EADC) } との反応熱を熱量測定装置 (東京理工, MMC-5111) を用いて測定した。助触媒を封入したガラスアンプルと主触媒とをセル入れ、25 °C において、アンプルを破壊することによって反応を開始した。また、反応熱は検量測定を行うことにより定量した。TPD 測定:塩化マグネシウム (MgCl_2) 担持型触媒へのトリエチルアミン (Et_3N) の吸着はアミン/チタン (モル比) = 0.1 で 20 分間、常温で行った。反応後の触媒を洗浄、乾燥し、この触媒からの Et_3N の脱離挙動を所定昇温速度で解析した。

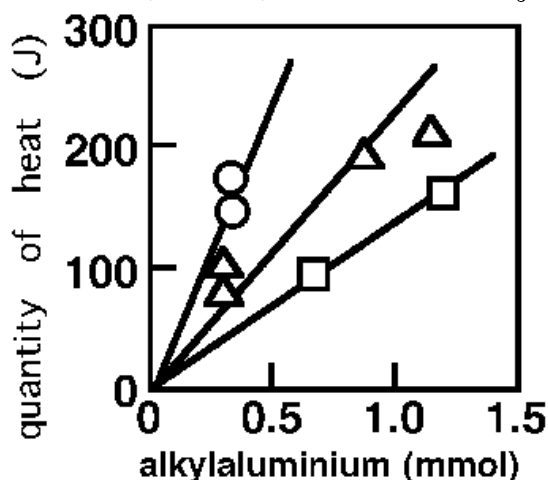


Fig. 1. Relationship between amount of alkylaluminium compound and quantity of heat; ○: TEA, △: DEAC, □: EADC.

3 結果と考察

熱量測定: TiCl_3 と助触媒との反応熱は $\text{TEA} > \text{DEAC} > \text{EADC}$ の順に減少した。これは助触媒の還元力と同じ傾向であった。また、いずれの助触媒においても反応熱は助触媒量に対して直線的に増加し、この傾きから算出した TiCl_3 と TEA, DEAC, EADC のモル反応熱はそれぞれ 488, 225, 141 kJ/mol であった (Fig.1)。EADC のモル反応熱は MgCl_2 への EADC のモル吸着熱 (114 kJ/mol) とほぼ等しいことが判った。TPD 測定: MgCl_2 担持型触媒からの Et_3N 脱離が 90 °C 付近に観測された。一方、 MgCl_2 からの Et_3N の脱離は同条件では全く観測されなかった。これらの結果から触媒中のチタン種に空配位座が存在し、そこに Et_3N が吸着していることが示唆された。また、同様の条件下で Et_3N を吸着させた触媒を用いてストップフロー法によるプロピレン重合を行った。その結果、 Et_3N を吸着させなかった場合と比較して、重合活性及びポリマーの分子量は明らかに増大した。エステル化合物等のルイス塩基性化合物と触媒とを反応させた場合、一般的に重合活性は著しく低下することが知られている。

今回の検討から Et_3N が Ziegler 触媒との反応において特異な挙動を示すことが判った。

keywords

Ziegler 触媒, 活性点の形成反応, 熱量測定, 昇温脱離スペクトル, ストップフロー法