

Title	Zielger触媒中における活性種の存在位置と発現する特性に関する基礎的研究
Author(s)	吉留, 正記
Citation	
Issue Date	1997-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/2336">http://hdl.handle.net/10119/2336</a>
Rights	
Description	Supervisor:寺野 稔, 材料科学研究科, 修士

# Ziegler 触媒中における活性種の存在位置と発現する特性に関する基礎的研究

吉留 正記 (寺野研究室)

## 1 背景

オレフィン重合用 Ziegler 触媒は重合の進行に伴い粒子破壊を起こすことが知られており、このため元来触媒粒子内部に存在する Ti 種が表面に露出され、重合中に新たに活性点が形成されると考えられている。そこで既存の固体触媒を調製した後、粉碎により微粒子化することでこの現象のモデル化を行なった。こうして調製した触媒に関し、ストップフロー法を用いたプロピレンの重合を行い、速度論的解析を行うことで活性点の特性に関する基礎的な知見を得ることを試みた。併せて触媒中の Ti 種の存在環境が活性点の特性に与える影響を検討するために粒径の異なる触媒を別途調製し、ストップフロー法を適用した速度論的解析及びエチレン-プロピレン共重合を行なった。

## 2 実験

触媒調製; 窒素雰囲気下にて塩化マグネシウムと安息香酸エチルを振動ミルを用いて 30 時間共粉碎した後、四塩化チタンと処理し、ヘプタンで洗浄することにより固体触媒 [Cat. A (平均粒径; 6.3mm)] を調製した。次いでこれをヘプタンと共に湿式粉碎することによって微粒子触媒 [Cat. B (平均粒径; 2.7mm)] を得た。重合; 上記触媒を用いてストップフロー法によるプロピレン及びエチレン・プロピレンの重合をヘプタン中、30 で行なった。速度論的解析; 既報<sup>1)</sup>に従い速度論的解析を行なうことで活性点濃度 ( $[C^*]$ ) 及び成長速度定数 ( $k_p$ ) の算出を行なった。測定; 得られたポリマーの分子量及び分子量分布は GPC を用いて測定した。また、生成物のメソペンタド分率及び共重合組成は  $^{13}\text{C}$ -NMR の測定結果から算出した。

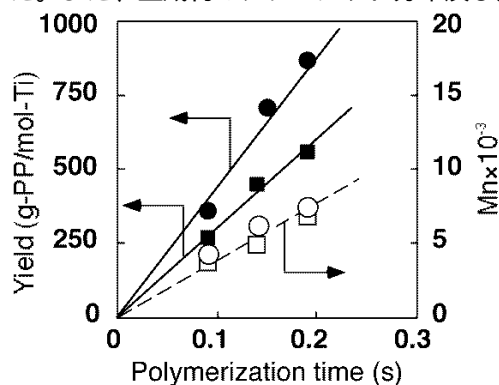


Fig. 1. Results of polymerization by using the stopped-flow method.  
Cat. A: (■, □), Cat. B: (●, ○)

Tab. 1. Results of kinetic parameters and tacticity

Catalyst	$[C^*]$ in mol-%	$k_p$ in $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	mmmm in %
Cat. A	5.2	2850	93
Cat. B	7.5	2750	92

## 3 結果および考察

両触媒のプロピレン重合活性を比較したところ、Cat. A より Cat. B の方が高い活性を示した。また、得られたポリマーの数平均分子量は触媒によらず重合時間に対し同一直線上にプロットされた (Fig. 1)。Tab. 1 には収量および数平均分子量から算出した  $[C^*]$  および  $k_p$ 、 $^{13}\text{C}$ -NMR の測定結果より算出したメソペンタド分率を示した。両触媒に対する  $[C^*]$  は明らかに異なっており、一方  $k_p$  はほぼ同程度の値を示した。また、得られたポリマーのメソペンタド分率の値はほぼ同等であることが示された。この結果から Cat. B で見られた活性の増大は、粉碎により Cat. A では内部に存在していた活性点が粒子表面に露出され、重合初期に活性を発現する活性点数が増大したことに起因することが示唆された。このように  $k_p$  及び生成ポリマーの立体規則性が同じ値を示すことから 2 つの触媒が有する活性点の特性、つまり本来は触媒粒子の内部にある活性点と元々表面にある活性点の特性はほぼ等しいと推察される。さらに共重合性の評価から、活性点の存在環境とその特性に関し、より詳細な議論も併せて行なう予定である。

<文献> 1) M. Terano, T. Kataoka and T. Keii, *J. Mol. Cat.* **56**, 203 (1989)

keywords

Ziegler 触媒, 微粒子触媒, 速度論的解析, ストップフロー法, 共重合性