

Title	種々のMgCl ₂ 担持型Ziegler触媒におけるイソ特異的活性点の反応性に関する研究
Author(s)	佐瀬, 秀一
Citation	
Issue Date	2000-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2674
Rights	
Description	Supervisor: 寺野 稔, 材料科学研究科, 修士

種々のMgCl₂担持型 Ziegler 触媒におけるイソ特異的活性点の反応性に関する研究

佐瀬秀一 (寺野研究室)

現在、年間 7000 万トン以上生産されるポリオレフィンの製造に広く用いられている MgCl₂担持型 Ziegler 触媒は、その工業的、学術的な重要性のため活発に研究が行なわれている。これらの研究成果をもとに、ルイス塩基とよばれるドナーを添加することによって立体規則性の高い触媒の開発が行なわれてきた。また基礎研究の観点からは生成ポリマーが立体規則性や分子量分布に幅広い分布を持つことから、触媒上に立体規則性や存在状態の異なる複数種の活性点が存在することが示唆されている。しかしながら、これらのこととなる活性点が形成される要因については、未だ明らかにされておらず、特に種々の Ziegler 触媒のイソ特異的活性点に関しては、全く議論されていない。本研究では、2 種類の MgCl₂担持型 Ziegler 触媒の存在下、活性点の変化や連鎖移動反応が無視できる短時間領域 (~ 0.2s) で重合が可能なストップフロー重合法を用いて Polypropylene-*block*-poly(ethylene-*co*-propylene)[PP-*b*-EPR] の合成を行ない、得られたポリマーを温度溶離分別法 (TERF) を用いて分別し、各フラクションの解析結果から各触媒系におけるイソ特異的活性点の違いについて検討を行なった。触媒系は粉砕法により調整した内部ドナーを含まない触媒 (CatA:TiCl₄/MgCl₂) と内部ドナーとしてジブチルフタレートを含むジエステル系触媒 (CatB:TiCl₄/DBP/MgCl₂) について検討を行なった。CatA、CatB から生成された PP-*b*-EPR の高イソタクチック成分の組成を Table 1 に示す。この結果から CatB の高イソ特異的活性点におけるエチレンの反応性は、CatA と比較して高いことが明らかとなった。以上のことから、内部ドナーによって新たに形成された高イソ特異的活性点は、内部ドナーに影響を受けない高イソ特異的活性点とは異なっていることがわかった。

Catalyst	Triad sequence distribution in mol-% ^{a)}						Ethene content ^{b)} (mol-%)
	PPP	PPE	EPE	PEP	PEE	EEE	
Cat.A	100	trace.	trace.	trace.	trace.	trace.	trace.
Cat.B	33.5	21.9	10.3	5.4	11.9	17.0	34.3

a) Elution temp Cytature was 90-140°C.

b) Characterization of PE-co-PP part in PP-*b*-(PE-co-PP) was performed by ¹³C NMR.

図 1: PP-*b*-EPR の EPR 部分の組成

keywords

MgCl₂担持型 Ziegler 触媒、ストップフロー重合法、温度溶離分別