

Title	ポリオレフィン担持型Ziegler触媒の活性点構造の解明
Author(s)	福田, 敬治
Citation	
Issue Date	2001-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2761
Rights	
Description	Supervisor: 寺野 稔, 材料科学研究科, 修士

ポリオレフィン担持型 Ziegler 触媒の活性点構造の解明

福田 敬治 （寺野研究室）

Ziegler 触媒の活性点は主触媒であるチタン化合物と助触媒であるアルキルアルミニウム化合物の反応により形成されるが、その形成機構および構造については不明な点が多く、未だ研究が続けられている。

本研究室ではポリオレフィン担持型 Ziegler 触媒（PP-cat）の開発を行ってきた。PP-cat を用いてエチレン重合を行なった結果、一般の MgCl_2 担持型触媒に比べ生成ポリマーの分子量分布が助触媒の種類により大きく変化し、100 時間以上も安定な活性を示した。このように助触媒により重合挙動が大きく変化することは活性点に対する助触媒の影響が大きく、活性点構造に助触媒がなんらかの形で関与しているのではないかと考えられる。そこで活性点形成反応およびアルキルアルミニウム化合物の活性点中の存在状態について研究を行なうことで、ポリオレフィン担持型 Ziegler 触媒の活性点に関する知見が得られるものと考えられる。また活性点構造を明確にすることにより、分子量分布の制御や共重合における組成分布の制御などが可能な触媒を、分子レベルで設計することが期待できることから工業的な重要性も高い。そこで、この触媒を用いて活性点形成における助触媒の作用および活性点中の助触媒の存在状態を明確にする事を目的とした。

PP-cat は臭素を用いたプロモ化と金属リチウムを用いたりチオ化を行ない、リチオ化されたポリマーに四塩化チタンを担持することで調製した。この触媒の XPS 測定を行なったところ、Ti の結合エネルギーが他の Ziegler 触媒よりも高く、安定化していることがわかった。また、表面付近の Cl / Ti 比を測定したところ約 2 であり、100 時間以上もの活性点の安定性からも Ti 種はメタロセン触媒のようなサンドイッチ構造をとって存在していると考えられる。PP-cat の特徴的な重合挙動は、この活性点構造に由来するものと考えられるため、その類似構造をシリカ上に表面修飾剤を用いて活性種を固定化することで再現し、エチレン重合を行なった結果、助触媒の変化により PP-cat と同様の傾向が見られることがわかった。

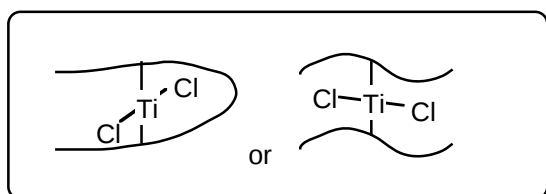


Fig.1 Plausible structure of active site PP-cat.

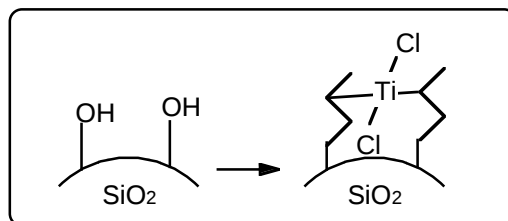


Fig.2 Structure of alkylated silica supported Ziegler cat.

Keywords ポリオレフィン担持型 Ziegler 触媒、活性点構造、エチレン重合