

Title	in situ 固体NMRを用いたZiegler触媒の各構成成分の存在状態に関する研究
Author(s)	野本, 琢也
Citation	
Issue Date	2001-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2788
Rights	
Description	Supervisor:寺野 稔, 材料科学研究科, 修士

In situ 固体 NMR を用いた Ziegler 触媒の各構成成分の 存在状態に関する研究

野本 琢也 (寺野研究室)

ポリオレフィンの工業的な製造に広く使用されている Ziegler 触媒は、一般に主触媒である Ti 化合物と助触媒である有機 Al 化合物から構成されている。Ziegler 触媒は発見以来、その工業的重要性を反映して活発な改良研究が続けられてきた。現在は、 $MgCl_2$ に $TiCl_4$ を担持し、さらに電子供与体を添加した触媒が使用されているが、この触媒は初期のものに比べて活性、立体規則性などの性能が大きく向上している。しかしながら、これまでに行われてきた多くの研究にもかかわらず、活性点の組成、構造や重合機構等において不明確な点が多く残されている。本研究では、*in situ* ^{27}Al MAS NMR フローシステムおよび ^{27}Al MAS NMR を用いて、 $AlEt_3$ による触媒活性化直後からオレフィン重合後までの Ziegler 触媒表面上の Al 種の存在状態に関する検討を行ない助触媒の作用についての直接的な知見を得ることを目的とした。

触媒系は、内部ドナーを含まない触媒(Cat A : $TiCl_4/MgCl_2$)と内部ドナーとして安息香酸エチルを含む触媒(Cat B : $TiCl_4/EB/MgCl_2$)について検討を行なった。 $AlEt_3$ により活性化された Cat A および Cat B の ^{27}Al MAS NMR スペクトルを Fig. 1 に示す。同図から明らかとなっており、触媒上には3種の異なる配位状態で存在する Al 種が確認でき、さらに内部ドナーの有無により触媒上の Al 種の存在状態が異なることがわかった。次に、*in situ* ^{27}Al MAS NMR フローシステムを用いてプロピレン重合中における触媒上の Al 種の存在状態の経時変化を観測した。Cat A を用いて得られた ^{27}Al MAS NMR スペクトルを Fig. 2 に示す。この結果、活性化直後とプロピレン重合中の Al 種の存在状態に変化がみられず、また Cat B についても同様の結果が得られた。このことから、Al 種の存在状態は触媒の活性化時に決定され、重合により影響を受けないことが示唆された。

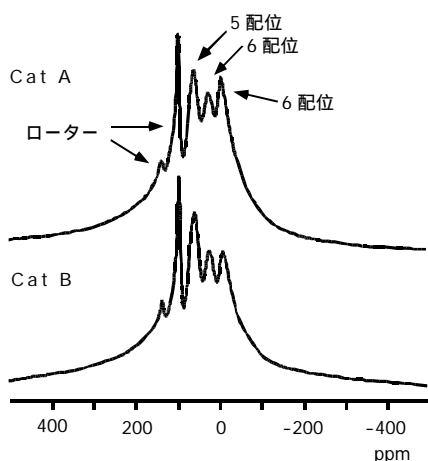


Fig. 1 $AlEt_3$ により活性化したCat Aおよび Cat Bの ^{27}Al MAS NMRスペクトル

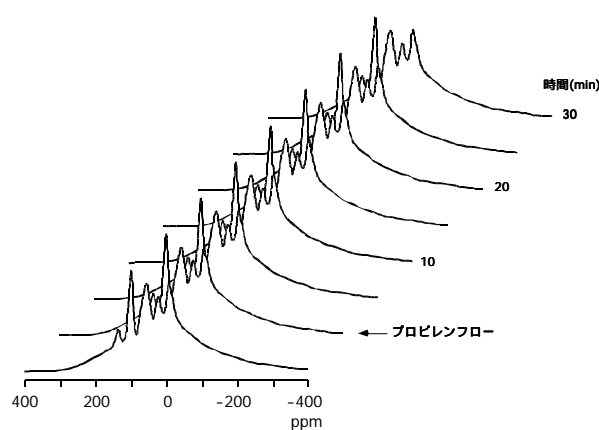


Fig. 2 *In situ* ^{27}Al MAS NMRを用いたCat Aによるプロピレン重合中のAl種の経時変化

Keywords Ziegler 触媒, 固体 NMR, *in situ*