

Title	Ziegler触媒表面における構造変化の電子顕微鏡観察
Author(s)	戸谷, 隆
Citation	
Issue Date	2001-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2791
Rights	
Description	Supervisor:大塚 信雄, 材料科学研究科, 修士

Ziegler 触媒表面における構造変化の電子顕微鏡観察

戸谷 隆(大塚研究室)

工業的に広く用いられているオレフィン重合用 Ziegler-Natta 触媒は、これまで重合活性や立体特異性の向上を目指し、多くの研究が行われてきた。一方、触媒の高性能化を目指した工業的な研究とは別に、活性点形成から重合に至る各反応、活性点構造、立体特異性の発現の解明といった学問的な研究も盛んに行われてきた。しかしながら、構成要素が複雑である、重合に伴い活性点構造が変化する、様々な反応が並行して起こる、そして全チタン種の約一割程度しか活性能力を有さない等の特徴から解析が困難であり未だに不明確な点が多く残されている。そこで本研究では、原子レベルでの分解能を有する高分解能透過型電子顕微鏡(HRTEM)による Ziegler 触媒の直接観察の結果から、触媒担体上における構成成分の影響を明らかにすることを目的とする。

本研究では、担体 $MgCl_2$ の結晶構造におけるわずかな変化を捉える必要があるため、従来の触媒調製法は適さない。そこで、溶媒を用いずに真空中で担体へ構成成分を蒸着する真空蒸着法を用いることとした。この方法では、構成成分の影響を明確に把握することができ、また蒸着時間によりその変化を追えるという利点がある。実験は、窒素雰囲気下でメノウ乳鉢を用いて $MgCl_2$ の結晶剥離を行ない、真空中で電子供与性物質(安息香酸エチルまたはフタル酸ジ-n-ブチル)や主成分の $TiCl_4$ の蒸着を行なう。調製した触媒粒子の観察は、300kV の加速電圧により点分解能 0.18nm を有する HRTEM により行なった。また、真空蒸着法により調製した触媒の重合特性を明らかにするため、プロピレン重合を行ない、GPC、 ^{13}C -NMR による分子量分布や立体規則性の測定から触媒特性の評価を行なった。

実験をすべて不活性ガス雰囲気下または真空中で行なうことにより、 $MgCl_2$ 結晶の変化は真空蒸着による影響と説明できる。そこで、この真空蒸着法により調製した触媒粒子において、電子供与性物質による結晶構造の変化を捉えた。まずモノエステル系ドナーの安息香酸エチルは、蒸着時間に伴い担体の結晶構造を崩壊させることが電子顕微鏡の観察結果から確認された。しかしながら、ジエステル系ドナーのフタル酸ジ-n-ブチル蒸着では担体上に広範囲にわたり結晶が残存していることが観察された (Figure1)。さらに、 $TiCl_4$ により $MgCl_2$ 表面をあらかじめ処理しておくことで、安息香酸エチルによる結晶の崩壊は抑制されることが明らかとなった。

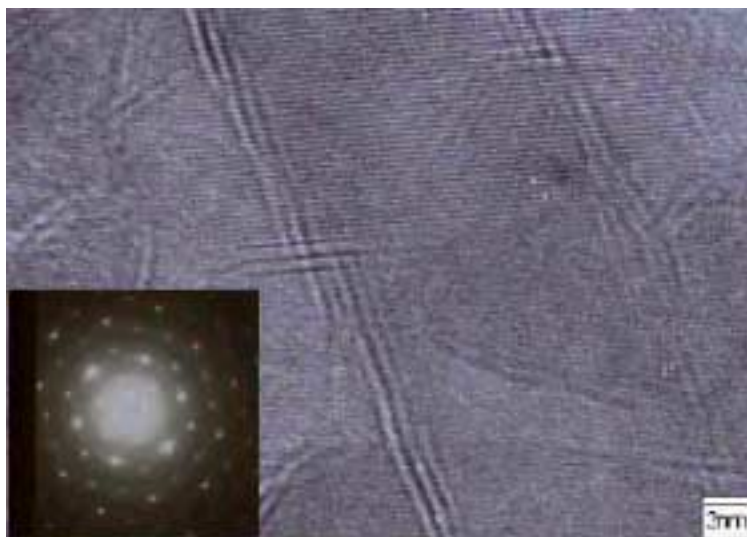


Figure1. HRTEM image of model Ziegler-Natta catalyst

Keywords Ziegler-Natta 触媒、高分解能透過型電子顕微鏡、直接観察