

Title	MgCl <sub>2</sub> 担持型Ziegler触媒活性点の特性分布と各種オレフィン類の反応性についての検討
Author(s)	大関, 朋裕
Citation	
Issue Date	2002-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/2912">http://hdl.handle.net/10119/2912</a>
Rights	
Description	Supervisor:寺野 稔, 材料科学研究科, 修士

# C19p9 MgCl<sub>2</sub>担持型 Ziegler 触媒活性点の特性分布と各種オレフィン類の反応性についての検討

大関 朋裕 (寺野研究室)

【緒言】工業的オレフィン重合触媒である MgCl<sub>2</sub> 担持型 Ziegler 触媒の活性点は、活性種の構造や重合機構、さらに最大の特徴である立体特異性の発現とその特性分布状態について、未だ不明確な点が多く残されている。そこで本研究では、短時間重合法を適用して MgCl<sub>2</sub> 担持型 Ziegler 触媒によるオレフィン重合の反応速度論的解析を行い、得られた動力的パラメータを基に触媒活性点が示す重合特性の解析を行った。

【実験】立体特異性分布の異なる 2 種の MgCl<sub>2</sub> 担持型 Ziegler 触媒 [Cat. A : TiCl<sub>4</sub>/MgCl<sub>2</sub>, Cat. B : TiCl<sub>4</sub>/EB/MgCl<sub>2</sub>, (EB : Ethyl benzoate)] は、共粉砕法により調製し、助触媒にはトリエチルアルミニウム (TEA) を用いた。重合はストップフロー法により 0.14 秒以内の短時間重合領域で行い、エチレン単独 (homo-PE)、プロピレン単独 (homo-PP)、及びエチレン/プロピレンの共重合 (EP) を行った。生成ポリマーは、GPC により  $M_n$ 、及び  $M_w/M_n$  を、<sup>13</sup>C NMR スペクトルから一次構造をそれぞれ決定した。生成ポリマーの  $M_n$  を基に反応速度論的解析を行い、重合反応の動力的パラメータを算出した。

【結果と考察】<sup>13</sup>C NMR スペクトルから決定した *mmmm* 分率は、Cat. A より得られた homo-PP が 56.6%、Cat. B では 90.8% であった。各重合の反応速度論的解析の結果、連鎖移動反応の頻度がモノマー種、及び触媒種によって異なり、触媒活性種近傍の状態に依存関係を持つことが分かった。特にエチレンは、生長速度定数 ( $k_p$ ) についても触媒種に大きく依存することが分かった。また、共重合時の活性点濃度  $[C^*]$  の傾向は触媒種によって異なり、内部ドナーを含まない Cat. A を用いた共重合体は、LLDPE と HDPE との混合物であることが示唆された。対して、EB を含有する Cat. B を用いた共重合では、 $[C^*]$  の傾向からエチレンのみに対して重合能を示す重合活性点が、共重合時に重合活性を示していない。そのため Cat. B から得られた共重合体は、理想的なステレオブロック共重合体である可能性が高い。さらに、共重合挙動が触媒種に大きく依存するこの様な傾向は、共重合体のシーケンス分布解析、WAXD、及び DSC の結果からも支持された。

Table Results of chemical kinetics analysis for various polymer types.

Catalyst sys.	Polymer type <sup>a)</sup>	Monomer	$k_p$ (L/mol · sec)	$k_{tr}$ (sec <sup>-1</sup> )	$[C^*]$ (mol%)
(A) TiCl <sub>4</sub> /MgCl <sub>2</sub> TEA	homo-PP	propylene	6100	22	1.4
	homo-PE	ethylene	74000	42	4.8
	EP	propylene ethylene	6100 68000	40	4.3
(B) TiCl <sub>4</sub> /EB/MgCl <sub>2</sub> TEA	homo-PP	propylene	4600	9	1.5-2.5
	homo-PE	ethylene	20000	20	4.7
	EP	propylene ethylene	6100 26000	19	1.3-2.6

a) Polymn. condition, Co-catalyst=0.07mol/L, Temperature=30 .

**Keywords** Ziegler 触媒, 反応速度論, エチレン, プロピレン, 共重合, ストップフロー法