



# 担体—触媒—重合パウダー — インパクトコポリマーの 各工程段階における孔構造の発展の解析

和田 透

北陸先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科 マテリアルサイエンス系

キーワード：X線小角散乱, Ziegler-Natta 触媒, インパクトコポリマー

## 1. 背景と研究目的

自動車のバンパー用の構造材料として広く用いられるインパクトコポリマー (ICP) は, Ziegler-Natta (ZN) 触媒を用いてプロピレンのホモ重合を実施した後, プロピレン-エチレン共重合を実施することで得られる. ホモ重合パウダーが有する細孔をエチレンプロピレンラバー (EPR) で充填することにより, 二つの成分の高分散をワンポットで達成できる. 性能を左右する EPR の充填率はホモ重合パウダーの細孔構造によって決定され, ホモ重合パウダーの細孔構造は元となる触媒の, ひいては触媒の原料となる担体素材の孔構造が大いに関与すると考えられる. 今回の実験では担体, 触媒, ホモ重合パウダー, ICP パウダーの 4 種の試料について, 特に 100 nm 以下のマイクロ孔の発展について X 線小角散乱で有意な情報が得られるかどうか検討を実施した.

## 2. 実験内容

球状  $\text{Mg}(\text{OEt})_2$  を原料として ZN 触媒を調製し, 得られた触媒を用いてプロピレンホモ重合を実施した. 続くエチレン-プロピレン共重合では重合を 5 分または 10 分間実施し, EPR 充填率が異なる試料を調製した. 各試料を直径 2 mm の石英ガラス製キャピラリーに封入し, BL8S3 にて小角 X 線散乱実験を実施した ( $\lambda=0.92 \text{ \AA}$ ,  $1.5 \text{ \AA}$ , 検出器: R-AXIS IV++, カメラ長: 4 m, 測定  $Q$  範囲:  $0.04 \sim 2.6 \text{ nm}^{-1}$ ).

## 3. 結果および考察

図 1 に各試料の SAXS パターンを示す.  $\text{Mg}(\text{OEt})_2$  担体では  $2 \text{ nm}^{-1}$  から小  $Q$  領域にかけて  $Q^{-4}$  の傾きで単調に増加したことから, 担体の段階では 3~70 nm の範囲で特徴的な構造を持たない (例えば粒径分布の広い一次粒子のランダムな凝集) ことが示唆された. 触媒化すると  $0.1 \text{ nm}^{-1}$  にかけて  $Q^{-2}$  程度の傾きの散乱パターンが得られた. 担体の塩素化により数 nm 程度の板状の  $\text{MgCl}_2$  が形成されることにより, 凝集の形態が変化すると共に数~数十 nm の細孔が形成されたと考えられる. ホモ重合パウダーでは触媒時に観測された構造はほぼ失われ,  $1 \text{ nm}^{-1}$  付近に構造の存在を示すようなパターンが得られた (6~15 nm 程度に相当). 続く共重合ではさらに小  $Q$  に新たな構造に起因する特徴が現れた (30 nm 前後). 今回の検討では残念ながら孔構造の発展を系統的に検討することは叶わなかったが, 以下の基礎的な知見を得ることができた. 1.  $\text{Mg}(\text{OEt})_2$  の孔構造と触媒の孔構造は直接関与しない可能性が高い. 2. 触媒粒子と重合パウダー粒子ではサイズスケールが異なるため直接比較は難しい (粒径にして 100 倍程度) が, ポリプロピレンの量を段階的に増加させる等の検討の余地はある. 3. EPR による孔構造の充填は観測できなかったが, 新たな構造の発生は見られた. 各成分を個別に解析する等の追加検討で詳しい議論が期待できる.

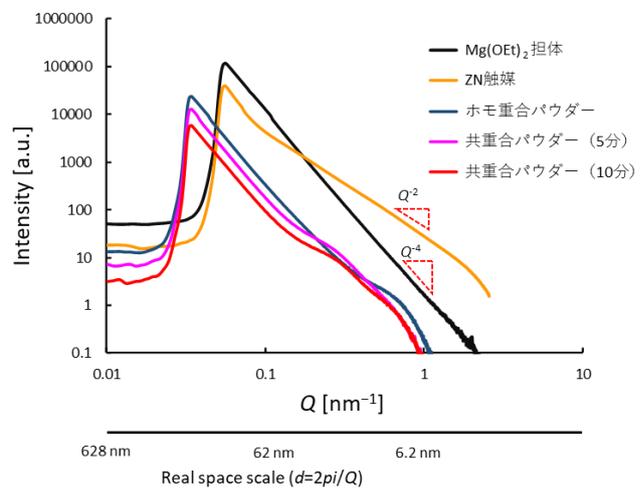


図 1. 各試料の SAXS パターン.