

課題番号： 2008I007
研究責任者： 氏名 藤田孝、所属 東邦チタニウム株式会社
利用施設： 高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 BL-7C,12C
利用期間： 2009年3月～2010年2月

チーグラマー・ナッタ触媒の構造解明 Characterization of Ziegler-Natta Solid Catalyst

齋藤雅由¹、藤田孝¹、野村昌治²、新田清文²
Masayoshi Saito¹, Takashi Fujita¹, Masaharu Nomura², Kiyofumi Nitta

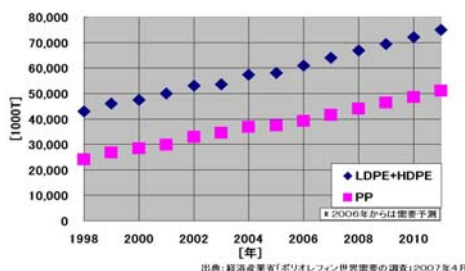
¹東邦チタニウム株式会社、²高エネルギー加速器研究機構
¹TOHO TITANIUM Co., ²KEK

アブストラクト： マグネシウム-チタン型触媒中の活性点といわれているチタン元素の存在状態については不明であった。今回我々は、XAFSを用いてチタンの存在状態を解明する目的で測定を試みたので報告する。

In this study, we investigated on the direct observation of Ti atom species in Ziegler-Natta solid catalysts with XAFS, which is owned by KEK, and tried to characterize the catalyst structure.

キーワード： Ziegler-Natta Solid Catalyst, XAFS, Ti atom

1. はじめに： チーグラマー・ナッタ触媒から得られるポリエチレン（PE）およびポリプロピレン（PP）の世界的生産量は、現在では年間約1億トンにもおよび、5大汎用樹脂の中でも中核の位置づけとして捉えられており、今後も年10%程度の成長があると報告がされている（図1）。



（上段：強磁場NMRと開発検出器、下段：従来NMR）

図1 PE, PPの世界的生産量

現在のPEおよびPPの研究開発の主要課題のひとつは、高強度や高剛性といった高性能PE, PPの開発である。この開発を促進するために

は精密な触媒設計とその設計を実現する触媒の開発が必要である。また、チーグラマー・ナッタ触媒発見から60年近くなり、種々の改良をなされているが、この触媒の主成分である塩化マグネシウム、四塩化チタンおよび電子供与体の相互作用については十分に判っていない。四塩化チタン中のチタン元素がPE, PP重合の中心金属（活性点）と言われており、チタン元素、塩化マグネシウムおよび電子供与体との相互作用が正確に判れば、高機能PE, PP用触媒の設計に活用ができることを期待される。

2. 実験：

XAFS測定については以下のようにして行った。

使用ビームライン：BL7C(3/18), BL12C(5/11)

測定吸収端：Ti K-edge(4.97keV)

測定法：透過法、蛍光法(Lytle)

サンプル調製：窒化ホウ素に混ぜて測定した。

エチレン重合は以下の条件で行った。
 オートクレーブ=1.5リッターオートクレーブ
 溶媒= n-ヘプタン 700ml
 Al/Ti=50
 仕込み触媒量= 0.0176mmol (Ti)
 アルキルアルミニウム=トリエチルアルミニウム
 水素=3.2liter
 重合温度=80℃-2時間-0.8MPa

触媒合成は以下のように行った。
 触媒合成 (塩化マグネシウム/四塩化チタン・電子供与体錯体共粉砕触媒)
 塩化マグネシウム 30g と四塩化チタン・電子供与体錯体 0.15mol を内容積1リッターのステンレス製振動ミルにて0時間、2時間、5時間および20時間共粉砕した。次にこれら粉砕物を、窒素置換されたフラスコ内に移し、遊離の四塩化チタンが無くなるまでヘプタンで洗浄・乾燥して触媒とした。試験番号と粉砕時間を図2に示す。

試験番号	粉砕時間 (時間)
CP-11	0
CP-12	2
CP-13	5
CP-14	20

図2 塩化マグネシウム/四塩化チタン・電子供与体錯体共粉砕触媒の粉砕時間

比較として電子供与体を含まない触媒の合成を以下のように行った。

触媒合成 (塩化マグネシウム/四塩化チタン共粉砕触媒)

塩化マグネシウム 30g と四塩化チタン 6.0ml を内容積1リッターのステンレス製振動ミルにて0時間、2時間、5時間および20時間共粉砕した。次にこれら粉砕物を、窒素置換されたフラスコ内に移し、遊離の四塩化チタンが無くな

るまでヘプタンで洗浄・乾燥して触媒とした。試験番号と粉砕時間を図3に示す。

試験番号	粉砕時間 (時間)
CP-19	0
CP-20	2
CP-21	5
CP-22	20

図3 塩化マグネシウム/四塩化チタン共粉砕触媒の粉砕時間

高活性型触媒

電子供与体を添加しない方法で、JPN特許63310の実施例1に準拠して触媒を合成した(CP-27)。

これらのチタン含有量を調べると、粉砕時間を長くすると、チタン含有量が増大していくことが判った(図4)。

試験番号	Ti含有量 (重量%)
CP-11	0.6
CP-12	3.5
CP-13	5.9
CP-14	8.6
CP-19	0.1
CP-20	1.2
CP-21	2.3
CP-22	4.3
CP-27	9.9

図4 触媒中のチタン含有量

これらの触媒を用いてエチレン重合を行い活性の変化を調べた。結果を図5に示す。

結果、粉砕時間を長くするとエチレン重合活性が増大していくことが判った。

試験番号	エチレン重合活性 (g-PP/g-触媒)
CP-11	1500
CP-12	3300
CP-13	6200
CP-14	7400
CP-19	1100
CP-20	2200
CP-21	3000
CP-22	6700
CP-27	12000

図5 エチレン重合結果

おおよそ同程度の濃度に調整してある試料に対して edge-jump (吸収端前後の吸収係数の差、試料中の吸収原子の量と相関がある) が著しく異なっていた(図7)。

試料 (線色)	CP11 (黒)	CP12 (赤)	CP13 (青)	CP14 (桃)	
jump	0.14	0.12	0.11	0.08	
試料 (線色)	CP19 (茶)	CP20 (緑)	CP21 (橙)	CP22 (金)	CP27 (紫)
jump	0.95	0.05	0.13	0.51	0.37

図7 edge-jump 結果

さらにより詳細な知見を得るため XAFS 測定を行いチタンの状態を確認することにした。

3. 結果および考察：

結果

XANES を用いて測定を行った。Ziegler-Natta 触媒の吸収スペクトルと XANES 部分の拡大を図6に示す。

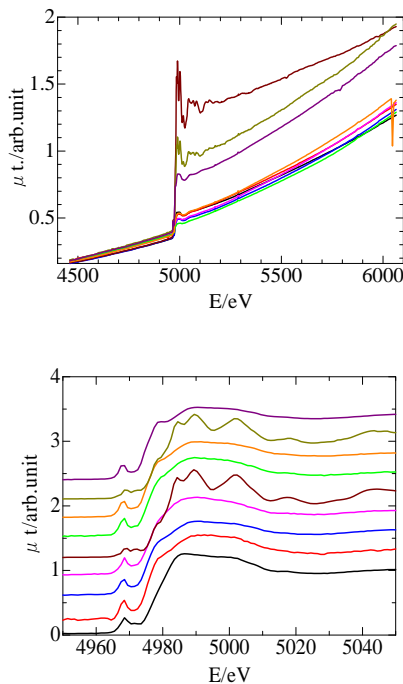


図6 Ziegler-Natta 触媒の Ti K-edge 吸収スペクトル(上)と規格化吸収スペクトル(下)

XANES の構造については pre-edge(4970eV 付近 $1s \rightarrow 3d+Cl2p$)、shoulder(4980eV 付近 $1s \rightarrow 4s+Cl2p$ or $4p$)、及び white line($1s \rightarrow 4p$)の構造から試料の構造は3つのグループに分類できることが示唆される、すなわち

Group1、CP11

Group2、CP12,CP13, CP14,CP20,CP21,CP27

Group3、CP19,CP22

である。

それぞれの構造に対しての知見を得るために、参照物質の測定を行った。

【TiCl₃ 及び TiCl₄ のスペクトルの変化】

参照物質の内、TiCl₃ と TiCl₄ は測定中に XANES スペクトルに変化が見られた。過去の論文(例えば J.Phys.Chem.A,111(2007)5270、Phys.Rev. B 77(2008)235114)[1]を参照すると黒実線で描かれているスペクトルがそれぞれ TiCl₃ と TiCl₄ と予想される(図8)。

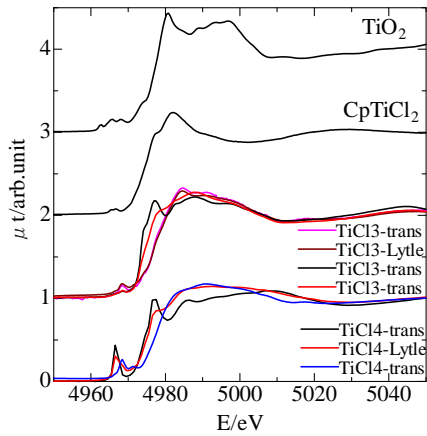


図 8 参照物質の Ti K-edge XANES

次に示す図 9 は実試料と Ti-Cl 結合を含む参照試料の XANES スペクトルである。

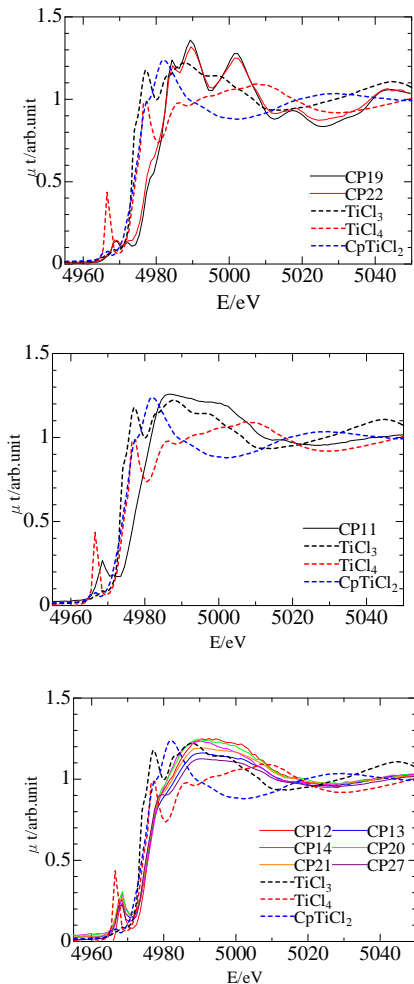


図 9 3つの group の XANES と Ti-Cl 結合を含む参照試料の比較

これらの図から分かる通り、実試料のスペクトルは Ti-Cl 系の参照物質とは著しく形状が異なっており、実試料スペクトルの参照試料スペクトルによる最小自乗フィットからも、これらの参照試料がある割合で混合していない(スペクトルの再現ができない)ことが分かった。

考察

実試料のスペクトル(図 6 下)と TiCl_4 のスペクトル(図 8)を見比べてみると、空気中の水と反応して変化していると予想される TiCl_4 のスペクトル(青線、赤線)と group1, group2 の実試料のスペクトルが非常によく似ているように見える。また group3 のスペクトルは $\gamma\text{-TiO}_2$ と非常によく似ている (図 10)。

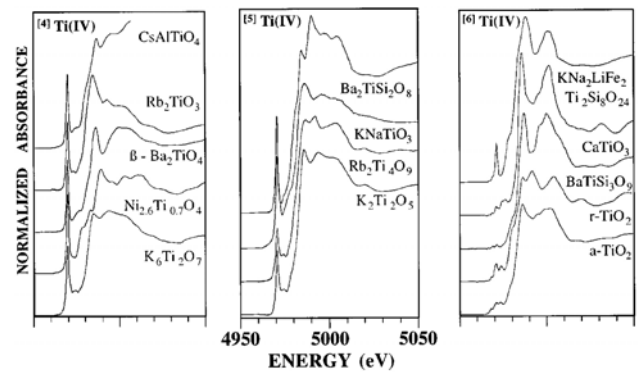


図 10 Ti-O 配位の XANES スペクトル (Phys.Rev.B,56(1997)1809)

Ziegler-Natta 触媒の構造は Ti に Cl もしくは C が配位している構造という理解であったが、測定から得られたスペクトルは Ti-O の寄与が示唆されるスペクトルであった。

4. まとめ:

今回の測定結果、Ti-O 結合が生じたため測定が十分納得するものではなかった。Ti-O の可能性としては、

- ① 触媒合成時触媒そのものが Ti-O 結合を含む
- ② PF 持ち込み時シールが不十分だった

③ XAFS 測定用試料成型時グローブボックス
のガス置換、脱水が不十分だった

④ 測定中シールが不十分だった

ことが考えられる。

今後、上記の問題を解消すべく方法を考える必要
がある。

参考文献

[1] J.Phys.Chem.A,111(2007)5270、Phys.Rev.
B 77(2008)235114)

成果発表状況：

無し。