

Title	MgO担持チーグラ-・ナツタ触媒を用いた超高分子量ポリエチレンの調製
Author(s)	播戸, 佑典
Citation	
Issue Date	2019-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/15801">http://hdl.handle.net/10119/15801</a>
Rights	
Description	Supervisor: 谷池 俊明, マテリアルサイエンス研究科, 博士

氏名	播戸 佑典		
学位の種類	博士(マテリアルサイエンス)		
学位記番号	博材第 467 号		
学位授与年月日	平成 31 年 3 月 22 日		
論文題目	Fabrication of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene by MgO-Supported Ziegler-Natta Catalyst		
論文審査委員	主査	谷池 俊明	北陸先端科学技術大学院大学 准教授
		前之園 信也	同 教授
		篠原 健一	同 准教授
		西村 俊	同 准教授
		黒川 秀樹	埼玉大学大学院 教授

## 論文の内容の要旨

### [Introduction]

Ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) is excellent in impact strength, sliding property and abrasion resistance, and it is used for artificial hip joints and machine parts. In molding process of UHMWPE which is inferior in fluidity at the time of melting, a special method using polymer powder is required, and defects due to particle interface are a problem. Also, the produced UHMWPE particles are hard and difficult to crush further finely by grinding. Therefore, UHMWPE with small particle size can only be obtained by controlling the particle size during polymerization. In the case of heterogeneous catalysts, it is known that the morphology of the polymer depends on the catalyst particles, and the size of the polymer is proportional to the catalyst particle size and polymerization activity used. Reducing the particle size of the polymer and narrowing the particle size distribution is one of the methods to solve problems such as defective joining of grain boundaries when performing compression molding. However, at present, there are many processes for preparing the Ziegler-Natta catalyst, and advanced techniques are necessary because the catalyst form changes due to multivariate factors. Catalyst preparation using magnesium oxide (MgO) nanoparticles can be easily prepared only by chlorinating the surface of MgO particles, and the particle morphology does not change before and after treatment. In addition, MgO nanoparticles are prepared by a build-up method, and can obtain a nanometer size particle with narrow particle size distribution. Therefore, it is possible to obtain a catalyst having a small particle size and a narrow particle size distribution without going through

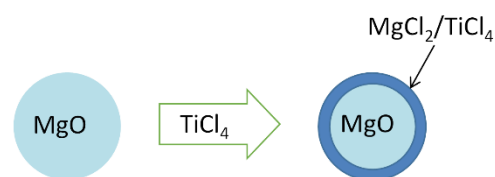


Figure 1 Method of catalyst preparation.

complicated steps such as conventional Ziegler-Natta catalyst preparation. Hence, the MgO-supported Ziegler-Natta catalyst can be a very excellent catalyst which can easily obtain UHMWPE particles having a small particle size and narrow particle size distribution.

### [Results and discussion]

This study was able to control the catalyst particle diameter by the support particle size by using MgO nanoparticles as a carrier and synthesized primary particles of nm size directly. Since the catalyst can be easily obtained only by treating MgO nanoparticles with  $\text{TiCl}_4$ , the catalyst preparation process is largely simplified. Also, since only the outermost surface of the MgO particles is catalyzed, the Cl component can be remarkably reduced as compared with the conventional catalyst. The particle diameter of the UHMWPE particles synthesized by the catalyst primary particles is several  $\mu\text{m}$ , which is far smaller than the industrially synthesized degree of 70-200  $\mu\text{m}$ . Hence, reduction of molding temperature accompanying decrease of fusion temperature of particles and improvement of physical properties by reduction of gaps between particles could be achieved. On the other hand, by adjusting agglomeration of primary particles as a structural unit by a spray dry method, a bottom-up design that controls the morphology of secondary particles was made possible. The synthesized UHMWPE particles had the same molding processability as polymer particles of several  $\mu\text{m}$ . Hence, the findings obtained in this study will contribute to the expanded use of UHMWPE.

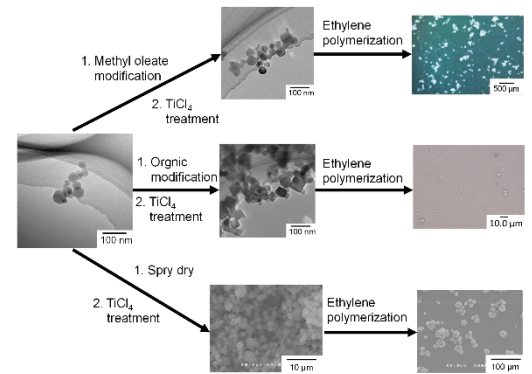


Figure 2 The synthesized UHMWPE particles.

Key word: Ultra-high molecular weight polyethylene, Ziegler-Natta catalyst, core-shell catalyst, magnesium oxide,

### 論文審査の結果の要旨

分子量が  $10^6$  を超えるポリエチレンを超高分子量ポリエチレンと呼ぶ。軽量・高耐薬品性・高耐水性といったポリエチレンが本来備える長所に、高分子量に起因する自己潤滑性・耐摩耗性・耐衝撃性などの特長を加えたエンジニアリングプラスチックである。一方、高分子量故の熔融時流動性の低さにより射出成型などの通常の成形には不向きであるため、粉末を高温で圧縮成形する特殊な成形法が取られ、融着不良やボイドの発生が劣化・破壊の起点となってしまう。この問題を改善する最も有効な方法の 1 つは、超高分子量ポリエチレン粉末の粒径を小さくすることであり、これはシードとしての固体触媒の粒径を小さくすることで達成できる。粒径 10-100  $\mu\text{m}$  の通常の固体触媒からは、0.1-1 mm の通常の超高分子量ポリエチレン粉末が得られるが、粒径 1-10  $\mu\text{m}$  の固体触媒からは 10-100  $\mu\text{m}$  の粉末が得られ、特に 70  $\mu\text{m}$  を下回るものはマイクロフアイングレードという最高付加価値品に該当する。一方で、触媒主成分の  $\text{MgCl}_2$  の粒径を小さ

くしようとする程調製工程が複雑・非効率になり、1  $\mu\text{m}$  未満の触媒を調製可能な方法は存在しなかった。

本論文では、MgO ナノ粒子を  $\text{TiCl}_4$  処理工程のみで触媒化可能な  $\text{MgO@MgCl}_2/\text{TiCl}_4$  コアシェル触媒に着目し、触媒化学的手段による超高分子量ポリエチレン微粉末の設計を行った。まず、 $\text{MgO@MgCl}_2/\text{TiCl}_4$  コアシェル触媒を用いたエチレン重合が超高分子量ポリエチレンを与え得ることを確かめた。次に、重合溶媒中での触媒ナノ粒子の凝集や触媒化における MgO 粒子間の癒合などが微粉末化の最大の問題であることを突き止め、適切な表面処理（特にポリオキシエチレンアルキルアミン処理）によって問題を解決し、ナノ分散可能な Ziegler-Natta 触媒 (50 nm) を世界で初めて調製することに成功した。また、これにより粒径が 1  $\mu\text{m}$  の超高分子量ポリエチレン微粉末の高活性での直接合成に初めて成功した。例を見ない微粉末化によって、超高分子量ポリエチレンの融点以下での圧縮成形や引っ掻き耐性の改善などを実現した。また、MgO ナノ粒子をスプレードライ法により球状に凝集させ、マルチグレイン構造を有する Ziegler-Natta 触媒のボトムアップ調製にも初めて成功した。得られた超高分子量ポリエチレン微粉末は、低温融着特性を維持しつつも、ハンドリング特性が改善されていた。

以上、本論文は超高分子量ポリエチレン微粉末の直接合成という実用的に重要な課題に対して、 $\text{MgO@MgCl}_2/\text{TiCl}_4$  コアシェル触媒という新規触媒系を提案し、これまでに無い有用な超高分子量ポリエチレン微粉末を発明し、当該分野に非常に重要な進展をもたらした。よって、博士（マテリアルサイエンス）の学位論文として十分価値あるものと認めた。