

Title	有機Ti錯体を前駆体とするシングルサイトZiegler-Nattaモデル触媒の開発
Author(s)	後藤, 啓介
Citation	
Issue Date	2011-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/9709
Rights	
Description	Supervisor:寺野稔, マテリアルサイエンス研究科, 修士

有機 Ti 錯体を前駆体とするシングルサイト Ziegler-Natta モデル触媒の開発

後藤 啓介 (寺野研究室)

[緒言] 世界中で 4000 万トンのポリプロピレンの生産を担う不均一系 Ziegler-Natta 触媒は、活性点が複数種存在するマルチサイト触媒である。さらに重合中に活性点の性質が変化してしまう為活性点構造やその特性との相関が未だ明確にはされていない。従って活性点構造の不均一性を制御したモデル触媒を用いた研究は有用性が高い。本研究では担持前後及び重合中において構造が変化しないと考えられる Titanocene 錯体を活性点前駆体として用いてモデル触媒を調製する。従来このような Metallocene 型の触媒を Ziegler-Natta 触媒のモデルとして考え、担持後の性質について詳細に議論されたことはない。また Titanocene 錯体は構造や特性が明確であるため担持前後における比較検討が行ない易い。本研究の目的は Ziegler-Natta 触媒の活性点構造とその特性との相関を解明するため、Titanocene 錯体を前駆体とする Ziegler-Natta モデル触媒を調製し、その特性に関する知見を得ることである。

[実験] 以下の三種類の担持法を用いて、触媒を調製した。(1) MgCl₂ と Ti 塩化物をトルエン中で 110°C、2 時間反応させる方法[1]、(2) 回転式ボールミルを用いて MgCl₂ と Ti 塩化物をトルエン中で 40 時間共粉砕する方法、(3) MgCl₂ にトルエン中で triethylaluminum (TEA) と Ti 塩化物を加え、室温で 10 分間反応させる方法[2]である。Cp₂TiCl₂、CpTiCl₃、TiCl₄ を用いて、それぞれの担持方法で触媒を調製した。調製した触媒をそれぞれ Cat-Cp₂ (1)–(3)、Cat-Cp (1)–(3)、Cat-Ti (1)–(3) とした。活性化剤として modified methylaluminoxane (MMAO) または TEA を用いてプロピレン重合を行なった。得られたポリプロピレンは ¹³C NMR、GPC を用いて解析した。chain-end site (CS) モデルと enantiomorphic site (ES) モデルの二種類の統計モデルを仮定して ¹³C NMR を数値的にフィッティングし、これにより活性点の特異性を詳細に検討した[3]。

[結果・考察] 各触媒を用いてプロピレン重合を行なった際の活性及び得られたポリプロピレンの立体規則性を Table 1 に示した。ここで σ は ES モデルにおいて *d* 体が生成する確率、 P_m は CS モデルにおいて *m* ダイアドが生成する確率、 ω は ES と CS の割合を表す。これらの結果から、担持 Titanocene の活性点が、担持しない場合と同様の弱いシンジオ特異的活性点と担持 TiCl₄ と同様のイソ特異的活性点の二種類に大別できた。これらの活性点形成は活性化剤に大きく影響され、担持 Titanocene は TEA を用いると低いながらもイソ特異性を示し、MMAO を用いると Cat-Cp (3) のみがイソ特異性を示した。また統計モデルを用いたイソ特異的活性点の解析結果から、 σ は触媒調製法や前駆体構造にほとんど影響されず、 P_m のみが前駆体構造により変化した。さらに Cp の数が減少するに従い P_m も減少した。つまり CS モデルのシンジオ特異性が減少した。担持 Titanocene において形成されるイソ特異的活性点は本質的に担持 TiCl₄ で形成される活性点と同等であり、Ziegler-Natta 触媒のモデルとなることが示された。

[1] K. Soga, Y. Suzuki, T. Uozumi, E. Kaji, *J. Polym. Sci. Part A-Polym. Chem.* **1997**, *35*, 291.

[2] M. Kaminaka, K. Soga, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1991**, *12*, 367.

[3] Y. Inoue, Y. Itabashi, R. Chujo, Y. Doi, *Polymer* **1984**, *25*, 1640.

Keywords : Ziegler-Natta モデル触媒、有機 Ti 錯体、プロピレン重合

Table 1. Activity and stereoregularity of polypropylene^a

Catalyst	Cocatalyst	Activity ^b	<i>mmmm</i>	<i>rrrr</i>	σ	P_m	ω (ES)
Cp ₂ TiCl ₂	MMAO	56.9	1.5	11.2		0.41	
Cat-Cp ₂ (1)	MMAO	7.3	1.9	10.8		0.41	
Cat-Cp ₂ (2)	MMAO	77.7	1.8	10.5		0.40	
	TEA	9.1	48.8	3.7	0.91	0.38	0.79
Cat-Cp ₂ (3)	MMAO	42.6	3.1	10.2		0.41	
	TEA	33.8	48.2	4.2	0.90	0.32	0.84
CpTiCl ₃	MMAO	11.7	1.4	9.6		0.40	
Cat-Cp (1)	MMAO	6.2	1.9	9.8		0.40	
Cat-Cp (2)	MMAO	76.3	2.1	10.5		0.40	
	TEA	6.0	43.9	5.3	0.91	0.36	0.71
Cat-Cp (3)	MMAO	74.4	41.6	6.4	0.90	0.34	0.70
	TEA	61.2	49.5	6.1	0.91	0.27	0.80
Cat-Ti (1)	MMAO	3.8	46.0	7.1	0.90	0.28	0.76
	TEA	52.6	45.0	6.4	0.90	0.31	0.74
Cat-Ti (2)	MMAO	670.2	42.0	5.7	0.89	0.33	0.75
	TEA	824.0	45.6	6.9	0.91	0.30	0.74
Cat-Ti (3)	MMAO	142.2	41.5	7.4	0.89	0.28	0.75
	TEA	98.4	39.2	7.8	0.87	0.25	0.78

^a Solvent: 200 ml of toluene, Cocatalyst: MMAO (20 mmol·L⁻¹) or TEA (10 mmol·L⁻¹), propylene pressure: 5 atm, temp.: 40 °C, and polymerization time: 0.5 h.

^b (kg-PP/mol-Ti·h·atm)