JAIST Repository
https://dspace.jaist.ac.jp/

Title	Ziegler-Natta触媒作用を理解するための担体または活性種からのモデル触媒的アプローチ
Author(s)	後藤，啓介
Citation	
Issue Date	2014-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/12096
Rights	
Description	Supervisor:寺野　稔，マテリアルサイエンス研究科，博士

JAIST
JAPAN
ADVANCED INSTITUTE OF
SCIENCE AND TECHNOLOGY

Japan Advanced Institute of Science and Technology

氏　　名	後 藤 啓 介			
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 340 号			
学位授与年月日	平成 26 年 3 月 24 日			
論 文 題 目	Model Catalyst Approaches from Support and Active Species for Understanding of Ziegler-Natta Catalysis(Ziegler-Natta 触媒作用を理解するための担体または活性種からのモデル触媒的アプローチ)			
論文審査委員	主査	寺野　稔	北陸先端科学技術大学院大学	教授
		水谷　五郎	同	教授
		金子　達雄	同	准教授
		谷池　俊明	同	准教授
		中谷　久之	北見工業大学	教授

論文の内容の要旨

Polyolefin such as polypropylene and polyethylene produced with Ziegler-Natta catalysts is one of the largest markets. Research about the nature of Ziegler-Natta catalysts is ongoing because of the industrial importance for development of new grades of PP. $MgCl_2$-supported Ziegler-Natta catalysts consist of $TiCl_4$, $MgCl_2$, donors, triethylaluminum and H_2. Active sites of Ziegler-Natta catalysts are generally expressed by Ti species situated in an octahedral symmetry as a result of adsorption on unsaturated $MgCl_2$ surfaces. Donors interact with the Ti species in a non-bonded manner through co-adsorption on $MgCl_2$ surfaces. The catalytic nature of Ti species can be switched even during the elongation of one polymer chain due to ligand removal or exchange. These molecular-level understanding of surface events have been gradually established as a result of huge knowledge. However, there is still limited understanding of the nature of Ziegler-Natta catalysts because their surfaces are (more or less) chemically and structurally heterogeneous. The heterogeneity has inhibited the direct characterization of active sites, the evaluation of the catalytic performance of each active site, and the understanding of molecular-level behaviors of the catalysts. One of the helpful ways to address problems of the multisite nature is to employ using model catalysts which can reduce heterogeneity. The object of this dissertation is to develop novel Ziegler-Natta model catalysts which are useful to clarify active site natures.

In Chapter 2, polymerization properties and active site formation of various $MgCl_2$-supported titanocene catalysts were systematically investigated. Cp_xTiCl_{4-x} (x = 2-0) was immobilized on $MgCl_2$ by physical co-grinding or by chemical treatment with triethylaluminum (TEA). The obtained catalysts are designated as $Cp_xTiCl_{4-x}/MgCl_2$(P and C). Propylene polymerizations were conducted in the presence of TEA or modified methylaluminoxane (MMAO). $Cp_2TiCl_2/MgCl_2$(P,

C) and $CpTiCl_3/MgCl_2$(C) produced mostly atactic PP in the presence of MMAO, similarly to the unsupported titanocene. On the other hand, the usage of TEA led to relatively isotactic PP, irrespectively of the employed precursors, indicating the active site nature quite similar to that of $TiCl_4/MgCl_2$. The supported titanocene catalysts offered both titanocene-type and Ziegler-Natta-type active sites natures according to the details of the preparation and the activation procedures. The observed dual active site natures were plausibly correlated with the valence and charge states of the Ti center. Novel dual active site natures which can be switched by the kind of activator were obtained. Molecular weight distribution became narrow with increase in the number of Cp ligands. However, active sites nature of $MgCl_2$-spported titanocene catalysts was more or less heterogeneous due to surface structure of $MgCl_2$ support.

In Chapter 3, in order to synthesis active $MgCl_2$ surface having homogeneous structure, $MgCl_2$ film was prepared by donor-induced surface reconstruction under ultra-high vacuum condition. $MgCl_2$ deposited on single-crystal metal substrates was always exposed the (001) surface irrespective of their surface symmetry, which does not allow the adsorption of donors under usual UHV conditions. $MgCl_2$·donor adducts are formed when $MgCl_2$ film is exposed to the vapor of a donor at a nearly saturated vapor pressure. While the desorption of a donor at a mild temperature leaves coordinative vacancies for $MgCl_2$ film, the introduction of a donor readily reconstruct the film structure into equilibrated one at a given environment (temperature, pressure). Thus, $MgCl_2$ structure is highly flexible in the presence of coordinating molecules, which seems to kinetically accelerate the reconstruction of $MgCl_2$. Moreover, a synthetic route for active $MgCl_2$ surfaces has been established by donor-induced reconstruction in UHV experiments. Obtained $MgCl_2$ film is a promising precursor toward the preparation of realistic Ziegler-Natta model surfaces in UHV.

The results in this study are remarkably important for development of useful model catalyst. The knowledge obtained in this study will contribute to the further development of the $MgCl_2$-supported Ziegler-Natta catalysts and the unique materials with improved properties.

論文審査の結果の要旨

ポリプロピレン(PP)とポリエチレン(PE)を中心とするポリオレフィンは優れた力学的特性を有し、また安価で成形加工し易くバランスの良い材料であるため、その生産量は年々増加している。また、工業的には 99%以上のポリプロピレンが不均一系 Ziegler-Natta 触媒によって製造されている。この触媒の活性点はその特性が担体である $MgCl_2$ の表面構造、Ti 種の分散状態、Ti 種の価数、Ti 種とドナーとの相互作用などに影響され、また化学的・構造的に不均一であり、更に重合中に変化するため、活性点構造とその特性との相関は未だ明らかとなっていない。そのため、触媒調製時または重合中に生じる不均一性の低減は触媒の研究・開発に有用である。

本研究では、活性点と担体の両観点から不均一性を低減したモデル触媒による検討を行ない、

Ziegler-Natta 触媒の特性を解明するための知見を得ることを目的とした。

まず、活性点前駆体として Titanocene 錯体を用い、触媒調製方法と活性化剤を変化させてプロピレン重合特性を比較検討した。また、ドナー添加効果や極性溶媒の効果も同時に検討した。結果として、$MgCl_2$ 担持 Titanocene 触媒において、担持方法と活性化剤の種類が生成する活性点に大きく影響し、均一系 Titanocene 触媒と同様な非立体特異的活性点と担持 $TiCl_4$ 触媒と同様なイソ特異的活性点が形成し得ることを示した。さらに、配位子を有する Titanocene 錯体を活性点前駆体として用いることで、重合中の Ti 種の凝集が抑制され、活性点の不均一性が低減できることを明らかとした。

次に、表面構造が分子レベルで均一な $MgCl_2$ を調製することが可能な超高真空装置を用いた検討を行なった。過去の報告では、担体として $TiCl_4$ の吸着に対して不活性な $MgCl_2$(001)表面しか得らなかったため、電子照射や金属 Mg を用いて $TiCl_4$ を吸着させることでモデル触媒が調製されてきた。しかし、その化学組成は工業用触媒とは大きく異なるものであった。より工業用触媒に近いモデル触媒を調製するためには、$MgCl_2$ 活性表面を作り込む必要がある。本研究では、$MgCl_2$ 活性表面と原子配列的に適合する Cu(110)基板とドナーとしてピリジンを用いることで表面構造が均一な $MgCl_2$ 活性表面を調製し、$MgCl_2$ とドナーの相互作用を明らかにすることを試みた。超高真空下において基板 Cu(110)上に蒸着した $MgCl_2$ は不活性な(001)面を露出した。ピリジンの吸着量は $MgCl_2$ が厚くなるにしたがって増加し、$MgCl_2$ とピリジンの比率は圧力に大きく依存することが明らかとなった。また、$MgCl_2$(001)にピリジンを吸着させることで構造を変化させることに成功した。

以上、本論文では、活性点および担体の両観点から形成させたモデルを用いて検討を行なうことにより、Ziegler-Natta 触媒の活性点構造とその特性を解明するための有用な知見を得ることに成功した。

これらの知見は Ziegler-Natta 触媒の更なる性能の向上や新規 Ziegler-Natta 触媒の開発のための非常に有力な触媒設計指針となり得ると考えられる。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。