HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	粘土鉱物担持メタロセン触媒の活性点解析およびポリプロピレン重合への応用
Author(s)	田谷野, 孝夫
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第12797号
Issue Date	2017-03-23
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k12797
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/65384
Type	doctoral thesis
File Information	Takao_Tayano.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学位論文

粘土鉱物担持メタロセン触媒の活性点解析およびポリプロピレン重合への応用

Active Sites Analysis and Application to Propylene Polymerization of Clay-mineral Supported Metallocene Catalysts

北海道大学大学院　総合化学院
分子化学コース　反応制御学講座

田谷野　孝夫

目次

目次
論文要旨（アブストラクト）・・・ 1
第１章　序論・・・ 3
本研究の背景
本研究の目的と概要
Reference
第２章　粘土鉱物担持メタロセン触媒の活性点解析・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・10
２－１：活性点の性質・・11
序論
実験項
実験結果と考察
結論
Reference
２－２：活性点の解明・・34
序論
実験項
実験結果と考察
結論
Reference
２－３：活性化機構の解析・・ 53
序論
実験項
実験結果と考察
結論
Reference
第３章　粘土鉱物担持メタロセン触媒による PP の製造・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 64
３－１：モンモリロナイトの造粒法の開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 65
序論
実験項
実験結果と考察
結論
Reference
３－２："Support-Activator"へのメタロセン錯体の担持方法の開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 81
序論
実験項
実験結果と考察
結論
Reference
第４章　結章・・・ 100
結論
Reference
謝辞

論文要旨（アブストラクト）

オレフィン重合用メタロセン触媒には、メチルアルモキサン（MAO）が主に活性化剤として使用されるが、これは、分子構造が非常に複雑であること、化合物として不安定であることなどに起因して、活性化機構や担持触媒としての振る舞いが十分には解析されていなかった。しかし、重合活性などの触媒性能を高めるためには、活性化機構や触媒機能を解析し最適な触媒を開発する必要がある。そこで、プロピレン重合用メタロセン触媒として、粘土鉱物（酸処理モンモリロナイト（酸処理 MMT））にメタロセン錯体を担持した触媒を開発した。この触媒は、粘土鉱物に担体（Support）と活性化剤（Activator）の二つの役割を演じさせた“Support-Activator （S-A)”という新しい発想の活性化剤を具現化した最初の触媒である。

本学位論文は、粘土鉱物担持メタロセン触媒の活性点解析およびポリプロピレン重合への工業的実用化に関するもので3章から構成される。1章は、ポリプロピレン重合用メタロセン触媒の背景について述べた。2章は、2－1．粘土鉱物“S-A”のメタロセン錯体活性化機構、2－2．粘土鉱物（酸処理MMT）“S-A”の活性点の解析、2－3．固体触媒上でのメタロセン錯体活性種（カチオン化）の検出法の確立について述べた。3章では、本触媒をポリプロピレン製造に応用するために、3－1．不均一系重合プロセスのための粘土鉱物（MMT）の造粒法の開発、3－2．高重合活性粘土鉱物（酸処理 MMT）“S-A”担持メタロセン触媒のための担持技術の開発について述べた。

2－1．粘土鉱物“S-A”のメタロセン錯体活性化機構

従来、粘土鉱物“S-A”がメタロセン錯体を活性化する要因は、①粘土上で形成されたMAO-like 成分、②粘土表面の水酸基とアルミニウム化合物の反応物、③粘土鉱物上の酸点の3つの考え方があり、結論は得られていなかった。本章では、粘土鉱物の酸処理と重合活性の検討、および種々の解析的検討を厳格な水分管理のもとに行い、粘土鉱物がメタロセン錯体を活性化させる真の要因は粘土鉱物上の強酸点（pKa<-8.2）であり、この強酸点は酸処理によって形態の変化した粘土粒子端面の微少細孔（Dp<6nm）内に位置することを見出した。

2－2．粘土鉱物（酸処理 MMT）“S-A”の活性点の解析

活性点の位置に関して、Weiss らは、酸処理された MMT の検討で、酸処理によりアモルファス化したシラノール部分が活性点に関与すると類推し、Kurokawa らはマイカを用いた検討で、マグネシウム塩で処理されたマイカの層間に活性点は存在すると報告している。本章では、原料粘土、酸処理粘土の薄膜の解析を STEM-EDS、AFM、計算シミュレーション、さらには、塩基滴定によって行い、粘土鉱物の酸処理は粘土薄膜の端面から金属イオンの溶出という形で進行し、端面付近のみで形態や化学的変化が起こることを確認した。また、XRD による各種粘土処理剤の層間へのインターカレーションの検討や微量の PP を重合させた触媒の顕微鏡観察結果から、この触媒(酸処理 MMT)の活性点は強酸点によって活性化されたメタロセン錯体であり、活性点は粘土の層間ではなく粘土粒子の端面にあることを検証した。

2－3．固体触媒上でのメタロセン錯体活性種（カチオン化）の検出法の確立

高活性触媒製造のためには活性化メカニズムを知ることが重要であるが、固体触媒上での活性種の検出は、活性点の数が少ないことと、分解能・検出感度が低い事により困難であった。本章では、活性種の検出方法を検討した。粘土鉱物上で進行するメタロセン錯体の活性化反応の解析には、固体でも比較的高い感度で分析ができる UV-vis 吸収スペクトルを用いることが有効であることを示した。使用したメタロセン錯体の吸収スペクトルを予め理論計算により予測し、溶液状態で確認し、これらの結果を基に、固体触媒上の各種化学種を帰属する方法を確立した。これにより、固体触媒上でも十分に活性化反応（カチオン種形成）を観察できる手法を得た。これらの解析結果は、粘土鉱物担持触媒の理解を大きく進め、高性能のPP重合用触媒を得ることに大きく寄与した。

3−1. 不均一系重合プロセスのための粘土鉱物（MMT）の造粒法の開発

“S-A”による高重合活性固体触媒の実用化には、造粒技術による担体性能の付与は必須の技術課題であった。2章でメタロセン錯体の活性化に極めて重要な強酸点の獲得に有利な粘土鉱物と分かった MMT を選択した。しかし、MMT はその水スラリーの粘度が高く、スプレードライ（SD）法による造粒の難しい粘土鉱物であった。多くの検討の結果、原料 MMT の粉砕と SD を組合せた粉砕造粒法が水スラリーの粘度低減に役立ち、球形で、適度な強度を持ち、粒子の大きさも容易に制御できることを見出した。本手法により、MMT がオレフィン重合用触媒の担体として使用可能である事を実証した。

3−2. 高重合活性粘土鉱物“S-A”担持メタロセン触媒のための担持技術の開発

酸処理で活性化剤の能力を持ち、SD 造粒で担体としての機能をもった酸処理 MMT“S-A”にメタロセン錯体を担持・触媒化する際の検討を行った。酸処理 MMT“S-A”は合成段階で含水条件での処理により、また特異な層状構造を持つため多くの水を含有する。しかしながら、オレフィン重合触媒にとって水は触媒毒となるため、この水を除去・無害化することが重要な課題であった。本章では、乾燥と有機金属処理を用いる事で水の無害化法を確立した。

また、高性能なメタロセン担持触媒を得るためには、メタロセン錯体の活性化の観点から、アルキルアルミニウムの使い方がポイントであることも確認した。2−3章で確立した UV-vis 吸収スペクトル法を利用し、担持時に使用する処理剤（アルキルアルミニウム、プロピレン）の活性化に対する影響をカチオン種の観点から再確認し、これら処理剤の使用法を工夫して高性能触媒の創製を実現した。

以上、五つの課題を検討し、その結果を粘土鉱物“S-A”技術に適用することにより、本触媒は工業的に使用できる触媒性能と製造コストを得ることに成功した。また、本学位論文とは別に研究した PP 重合用メタロセン錯体の開発から得られた知見を基に、分子量、立体規則性、位置規則性、共重合性等が改良された粘土鉱物“S-A”担持高性能 PP 重合用メタロセン触媒を合成した。さらに、本担持触媒に重合技術を組合せて、従来にはない低融点プロピレン−エチレンランダム共重合体(WINTEC™)、柔軟性リアクターTPO(WELNEX™)、高溶融張力 PP(WAYMAX™)の3種 PP の開発に成功した。また、PP 重合用担持メタロセン触媒の大きな欠点であった生成ポリマーの融点低下の改良にも取り組み、ほぼ克服の目途を得た。今後、メタロセン触媒が PP 本来の高剛性、高耐熱の分野にも使用できる可能性も確認できた。

以上、本学位論文では、粘土鉱物担持メタロセン触媒の活性点解析を行い、粘土鉱物“S-A”がメタロセン錯体を活性化するサイトが強酸点であること、また、その強酸点は粘土薄膜の端面に位置し、これが活性点となることを明らかにした。また、これらの解析結果と粘土鉱物の造粒技術とを組合せて触媒の実用性能の改良を行い、工業的に使用できる PP 重合用メタロセン担持触媒の開発を達成した。

第1章

序論

１－１　本研究の背景

・ポリプロピレン(PP)とは

ポリプロピレン（PP）は、代表的な汎用プラスチックであり、剛性や耐衝撃性といった機械的物性、化学的安定性、成形性等に優れるばかりでなく、非常に安価である。このような特徴ある性質から、自動車部品、医療用部品、電気・電子材料、包装材料など幅広い分野で大量に使用されている。経済産業省がまとめた2014年生産量では、世界で 58,366kt/年、日本で 2,349kt/年であり、ポリエチレン(PE)に次ぐ生産量となっている[1]。しかし、このように市場に大きく受け入れられているPPではあるが、更なる物性改良のため、或いは、他素材の置き換えのため、高性能PP、高付加価値PPが求められている。

PPには広範囲の用途に対応するために莫大なGrade(ポリマーのタイプ)が用意されている。PPの一次構造上の大きな特徴は主鎖上にあるメチル基の向き(立体規則性)によって性質が大きく変わることである。PP はこの向きによって大きく3つに分類される。メチル基が全て同じ方向を向いているアイソタクチック PP（IPP）は結晶性を持ち、高い融点と高い剛性を示し、工業材料として広く使用されている。現在、PP というとこのアイソタクチック PP を指すことが多い。次に、メチル基の向きに規則性のないアタクチック PP(APP)も知られている。このポリマーは結晶性がないため、柔らかく、オイル状であることも多い。生産量は限られており、接着剤等の用途に使用されている。さらに、メチル基の向きが交互になった構造のシンジオタクチック PP(SPP)も製造されている。このポリマーには結晶性はあるが、結晶構造に起因して IPP に比べ融点が低く、柔軟で透明性が高いという特徴をもっている。このように、PP は立体規則性で大きく三種類に分類されるが、立体規則性の程度によってはこれらの中間の性質を有する PP や、一つのポリマー鎖の中で異なった規則性を持つステレオブロック PP と呼ばれる PP なども合成されている。

また、IPP の範囲ではあるが、使用するコモノマーによって、プロピレンのみからなる PP 単独重合体、ランダム共重合体、ブロック(インパクト、ヘテロファジック)共重合体という分類もある。PP 単独重合体はプロピレンのみを重合したもので、融点が高く、耐熱性・剛性に優れるが耐衝撃性は劣る。ランダム重合体はプロピレンに数モル％のエチレンや１－ブテン等を共重合したものであり、適度に融点・結晶性が低下するため、柔軟で透明なPPとして利用されている。ブロック(インパクト、ヘテロファジック)共重合体は、PP 単独重合体とゴム（エチレン－プロピレンラバー）成分を多段重合することで得られる。重合でブレンドした材料という意味で、リアクターTPO とも呼ばれている。PP 単独重合体の耐熱性・剛性とゴム成分の耐衝撃性を併せ持っており、自動車部品をはじめとする工業材料に広く使われている。

PP の性質を特徴づける因子として、ここまで立体規則性や共重合体について紹介したが、PPの性質は分子量、分子量分布等によっても変化する。これらの因子は、製造プロセスや重合触媒によって作り分けられ、特に、重合触媒の PP 製品性能への影響は大きい。どの様な特徴を持つ重合触媒を使用するかは PP の製造において非常に重要な課題である。そのため、重合触媒としては、立体規則性、重合活性、共重合性、分子量制御性といった諸性能のレベルを向上させた触媒を得る必要があった。この課題に対する検討は PP が発見されて以来、学界と産業界の双方で莫大な量の基盤的・応用的研究が行われ触媒性能は飛躍的に進歩し、多くのタイプの高性能触媒が提案され実際に商業化が行われてきた。

・PP 用重合触媒

次に、PP 向け重合触媒について紹介する。この重合触媒の性能においては、触媒活性、立体規則性、分子量制御の３点が特に重要な項目と言える。これらを如何に向上させるかが触媒開発においての大きな目標となってきた。

はじめに、触媒活性はポリマーの製造コストを決める重要な因子である。これは、重合触媒が単位時間当たりどの程度の量のポリマーを生成するかを示したものであり、触媒性能として活性は高い方が好ましい。しかし、開発当初の触媒では触媒活性は低く、生成するポリマー中に触媒

成分(触媒残渣)が多く残り、ポリマー性能への悪影響もあったため、これを除去する必要があり、製造プロセスには脱灰工程と呼ばれる装置があった。現在、触媒活性は多くの改良研究によって十分に高くなり、ポリマー中の触媒残渣の影響はほぼ無視できる量となったため、脱灰操作は行われなくなった。

次に、立体規則性は、特にPPらしい物性を制御する因子であり、剛性や耐熱性に大きく関与する。PP の場合、重合時に活性点に配位するプロピレンの配位様式を制御することで、メチル基の配向を一定にすることができ立体規則性が発現する。メチル基の配向の乱れが少なく立体規則性の高い PP は、結晶性が高くなるため剛性・耐熱性の高い材料として使用することが可能となる。逆に、立体規則性の低いポリマーはベタツキや強度不足などの性状悪化を招く。こちらも、開発当初の触媒では立体規則性が低い部分が多く、抽出工程という設備で製品物性には好ましくない低立体規則性 PP を分離していた。即ち、立体規則性の低い成分を生成しない触媒は、高品質の PP が得られるばかりでなく、重合プロセスの簡略化ができ、製造コストの低減にも役立つ。そのため、配位場のミクロな設計を行い、プロピレンのプロキラルな面の選択性を向上させる多くの研究が行われてきた。

最後に、分子量制御に関して述べる。分子量はプロピレンモノマーの重合反応がどの程度連続しておこるかの尺度であり、連続性の違いでポリマー鎖はそれぞれ異なった分子量（連鎖長、重合度）を有することになる。ところで、PP の分子量は用途によって求められる大きさ（領域）が異なるので、広い範囲で制御できる必要がある。重合反応は無限に進行することが望ましいが、実際の重合では、ある程度の範囲で反応は停止（連鎖移動）してしまう。PP の分子量は、重合中に水素を添加することで低下させることができるが、増大させるには触媒の設計によって連鎖移動を可能な限り抑える必要がある。このように、広い用途で使用できるように分子量制御をするためには、高い分子量が得られる、連鎖移動反応を起こしにくい触媒の開発も重要である。

ここで、代表的な PP 重合触媒における性能改良検討を概説する。

・Zieglar-Natta 触媒

1953 年、Zieglar(チーグラー)が遷移金属触媒化合物(チタン)と有機アルミニウムを用いて PE を合成した[2]ことに続き、Natta(ナッタ)が 1954 年に PP を合成し[3]、ここから現在に至るポリオレフィン(PO)重合用触媒の発展が始まった。当初の触媒は IPP の収率が低かったが、その後、$TiCl_4$ から結晶性 $TiCl_3$を利用することで 80～90%程度にまで改善された。しかしこの時代の触媒ではまだ触媒活性や立体規則性は十分でなく、触媒残渣や副生する低規則性 PP を除去することが必要であり、スラリー法と呼ばれる製造プロセスによって製造されていた。この後、触媒活性や立体規則性の改良に多くの研究が行われた結果、1972 年には、ソルベー社から、比表面積の大きなδ型の $TiCl_3$ 触媒が発表され、さらに、モンテカチーニ社と三井石油化学工業社によって塩化マグネシウムに代表される担持型の Ti 触媒が開発・改良されて触媒活性は飛躍的に増大した。また、立体規則性の改良に関しては、安息香酸エステルやフタル酸エステル、さらには、アルコキシシランやジエーテルといった電子供与性化合物(ドナー)を添加することで Ti 原子周りの活性点構造を制御した触媒が登場し、低規則性 PP の副生はほとんどない PP が得られるようになった。

このような触媒性能の改良に合わせて工業的プロセスの改良が行われ、脱灰工程や抽出工程のないバルク法や気相法のプロセスが開発され、極めてシンプルな重合プロセスで極限の製造コストが実現されている。現在、工業的な PP 製造のほとんどがこのチーグラー・ナッタ（ZN）触媒を用いて行われている[4]。

・メタロセン触媒

先に述べた ZN 触媒は固体塩化物の表面特性を利用しているため複数の活性点が存在し、マルチサイト触媒と呼ばれている。この触媒から得られるPPは複数の活性点から生成するポリマーの混合物ではあるが、先に示したドナー技術等を利用することで活性点は極めてうまく制御され、有用なポリマーのみを生産できるように設計されている。しかし、活性点周りの制御は完全とは言

えない。一方、活性点を単一にすることで、より均質で所望のポリマーのみを得ることが可能な触媒の開発も検討された。このような単一の活性点からなるシングルサイト触媒は均一系 ZN 触媒とも呼ばれ、1970 年代まではシクロペンタジエニル基配位子を有するチタン化合物とアルキルアルミニウムとの反応が盛んに研究されていた。しかし、この系は重合活性が低く、実用化というよりは、むしろ ZN 触媒の活性種や重合機構理解するためのモデル触媒として取り扱われていた。また、PE は重合できても PP を得ることはできなかった。しかし、1974 年のチタノセン化合物/アルキルアルミニウムの系に水を添加すると触媒の挙動が変化する[5]ことの発見に続き、1980 年に Kaminsky と Sinn はトリメチルアルミニウムを部分的に加水分解させて得られるメチルアルモキサン(MAO)とジルコノセンからなる系が極めて高活性のエチレン重合触媒となることを報告[6]した。この発見以来、メタロセン触媒は、新しい可能性を秘めた夢の触媒として非常に幅広く研究・開発が行われるようになった。その結果、メタロセン触媒は PP の重合用としても利用できることが報告された。それは、Brintzinger や Ewen らによる架橋型 C2 対称メタロセン錯体を用いての IPP の合成[7]、Ewen らによる架橋型 Cs 対称メタロセン錯体を用いての SPP の合成[8]、さらに非架橋型メタロセン錯体を用いてのアイソーアタークステレオブロック PP の合成[9]である。さらに、ここで重要なことは、固体塩化物を用いての従来型 ZN 触媒系では得ることのできなかった高規則性の SPP やステレオブロック PP が得られたように、有機金属錯体を用いるメタロセン触媒の場合には、配位子の設計しだいで PP の分子（立体）構造を自由に変えられるということが分かったことである。

メタロセン錯体に用いられているシクロペンタジエニル(Cp)配位子を有する化合物は、鉄錯体をはじめとして多くの研究が知られている。Cp 誘導体としては、Cp に置換基を有するものやさらに縮環したものがあり、インデニル(Ind)、フルオレニル(Flu)、アズレニル(Azu)など多くの誘導体が検討されている[10]。ところで、メタロセン化合物には種々の中心金属の化合物があるが、オレフィン重合触媒の分野ではオレフィン重合に活性を示す4族金属を持つものが注目されており、通常はチタン、ジルコニウム、ハフニウムが用いられ、特に、錯体の安定性や触媒活性の観点からジルコニウムが利用されることが多く、これまでに多くの構造を有するジルコニウム錯体が報告されてきた[11]。また、メタロセン触媒とは、メタロセン錯体とこれを活性化するための活性化剤（助触媒）からなる触媒と定義されているが、最初に活性化剤としての MAO との組合せを発見し、この触媒系の性能を飛躍的に向上させたことから、この触媒系はカミンスキー触媒とも呼ばれている。

このように、従来型の ZN 触媒では塩化物の表面を利用していること、表面構造とドナーの組合せにより活性点の立体構造を制御していることなどで、生成ポリマーの詳細な構造設計には限界があった。しかし、メタロセン触媒であれば、有機金属錯体の配位子構造で活性点の構造を自由に設計でき、しかも、シングルサイト触媒で均質な製品が得られることから、従来触媒では得ることのできなかった高性能の PP を製造できる可能性が示された。

・メタロセン触媒の課題

しかし、メタロセン触媒にも課題が指摘された、それは、大きな触媒技術のブレークスルーを生み出した活性化剤 MAO に関するものであった。MAO は十分な活性を発現させようとするとメタロセン錯体の中心金属（M）に対して、Al/M＞1000 以上の大過剰で使用する必要があった。しかも、MAO は高価なトリメチルアルミニウムを部分水和して製造するために高価な化合物であり、全体の触媒コストも高いものとなった。また、品質の変化やゲル化といった貯蔵安定性の問題、発火性、不均一系プロセス(気相法やスラリー法)への適用には担体への担持が必要であり、担持をすると活性化剤としての性能が悪化するといった多くの課題を抱えていた。

そこで、このような MAO の欠点改良するために多くの検討がなされた。ゲル化を防止して保存安定性を改良するために、末端を変性した MAO が登場した[12]。溶媒への溶解性を改良するために TMA と TiBA の混合物の部分水和物 MMAO が提案された[13]。MAO 使用量の削減や不均一プロセスに対応するためにシリカゲル等に担持された担持 MAO が現れた[14]。MAO 溶液から溶媒を除去し固形化した固体 MAO[15]や MAO 中のアルキルアルミニウムを減圧処理や反応によ

って除去した dry-MAO も提案された[16]。

更に、MAO の改良ではなく、MAO の代替となる活性化剤の研究もおこなわれた。それは、アルミニウムの ate 錯体[17]、ボラン[18]、ボレート[19]にはじまり、超強酸[20]、粘土鉱物[21]、酸処理金属酸化物[22]等の固体の活性化剤も報告されている。これらの改良技術や代替技術により、現在では多くの活性化剤が商業プラントでメタロセン錯体の活性化に寄与し、ポリオレフィンの製造が行われている。各種用途向けに特徴あるポリマーを生成できるメタロセン錯体と活性化の性能のみならず製品ポリマーの生産性まで改善した活性化剤が組み合わされたメタロセン触媒により、極めて精密に分子設計されたポリオレフィンが製造されるようになった。また、商業的プロセスを考えた場合には、メタロセン錯体や活性化剤（特に MAO）を担体に担持する技術や固体の活性化剤を使用する技術を用いて触媒設計が行われ、スラリー法、気相法といった、不均一系の重合プロセスにおいてもメタロセン触媒によるポリマー生産が行われている。

１－２ 本研究の目的と概要

先にも示した様に、三菱化学、日本ポリケムおよびその関連会社は、一部の粘土鉱物がメタロセン錯体の活性化剤として機能することを見出した[21a]。その後、粘土鉱物のメタロセン活性化剤の能力に着目し、本活性化剤によって得られた触媒をエチレン重合に利用した結果を報告してきた。また、Weiss、Novokshonova、Jeong、Kurokawa 等、多くの研究者が粘土鉱物を活性化剤として用いた触媒の検討を実施してきた。しかし、これらの検討のほとんどは PE 重合の検討であり、PP 重合触媒としての利用はほとんどなかった。

ところで、粘土鉱物は固体の活性化剤であることから、適切に賦形することができれば特別に担体成分を用いなくとも担持触媒とできると考えられる。PO 触媒のための担体は、形態・強度・粒子サイズ等の多くの性能要求はあるが、粘土鉱物は水を介せば賦形が比較的容易な物質であることから、担体機能の付与は十分に期待が持てる。そこで本検討では、粘土鉱物を担体と活性化剤の両方の機能を持つ”Support-Activator”（“S-A”）という新しい概念のメタロセン錯体の活性化剤として位置づけ、これを用いて PP 重合用のメタロセン担持触媒の開発検討を行い、これまでの ZN 触媒では得られない高性能、高付加価値の PP を製造することを試みた。

高性能な PP 用重合触媒を得るためには、活性化機構や触媒機能を解析し最適な触媒を設計する必要がある。しかし、メタロセン触媒において広く使用されている MAO に関しては、分子構造が非常に複雑であること、化合物として不安定であることなどに起因して、活性化機構や担持触媒としての振る舞いが十分には解析されていなかった。

本学位論文では、粘土鉱物担持触媒を用いてメタロセン触媒の活性化機構の検討を行った。その内容は、2章において、2－1．粘土鉱物“S-A”のメタロセン錯体活性化機構、2－2．粘土鉱物（酸処理 MMT）“S-A”の活性点の解析、2－3．固体触媒上でのメタロセン錯体活性種（カチオン化）の検出法の確立について述べた。3章では、本触媒をポリプロピレン製造に応用するために、3－1．不均一系重合プロセスのための粘土鉱物（MMT）の造粒法の開発、3－2．高重合活性粘土鉱物（酸処理 MMT）“S-A”担持メタロセン触媒の担持技術の開発について述べた。

2－1．粘土鉱物“S-A”のメタロセン錯体活性化機構

ここでは、粘土鉱物”S-A”がメタロセン錯体を活性化させる本質的性質は何かの検討を行った。従来、粘土鉱物“S-A”がメタロセン錯体を活性化する要因は、①粘土上で形成された MAO-like 成分、②粘土表面の水酸基とアルミニウム化合物の反応物、③粘土鉱物上の酸点の3つの考え方があり、結論は得られていなかった。本章では、粘土鉱物の酸処理と重合活性の検討、および種々の解析的検討を厳格な水分管理のもとに行った。その結果、粘土鉱物がメタロセン錯体を活性化させる本質的性質は粘土鉱物上の強酸点（$pKa<-8.2$）であり、この強酸点は酸処理によって形態の変化した粘土粒子端面の微少細孔（$Dp<6nm$）内に位置することを見出した。

2－2．粘土鉱物（酸処理 MMT）“S-A”の活性点の解析

ここでは、本触媒の活性点は粘土鉱物（酸処理 MMT）”S-A”上の何処にあるのかの検討を行った。粘土鉱物担持メタロセン触媒の活性点位置に関して、Weiss らは、酸処理された MMT の検討で、酸処理によりアモルファス化したシラノール部分が活性点に関与すると類推し、Kurokawa らはマイカを用いた検討で、マグネシウム塩で処理されたマイカの層間に活性点は存在すると報告している。本章では、原料粘土、酸処理粘土の薄膜の解析を STEM-EDS、AFM、計算機によるシミュレーション、さらには、塩基滴定によって行い、粘土鉱物の酸処理は粘土薄膜の端面から金属イオンの溶出という形で進行し、端面付近のみで形態や化学的変化が起こることを確認した。また、XRD による各種粘土処理剤の層間へのインターカレーションの検討や微量の PP を重合させた触媒の顕微鏡観察結果から、この触媒(酸処理 MMT)の活性点は強酸点によって活性化されたメタロセン錯体であり、活性点は粘土の層間ではなく粘土粒子の端面にあることを検証した。

2—3. 固体触媒上でのメタロセン錯体活性種（カチオン化）の検出法の確立

高活性触媒製造のためには活性化メカニズムを知ることが重要であるが、固体触媒上での活性種の検出は、活性点の数が少ないことと、固体表面の分析は分解能・検出感度が高くならないことにより困難であった。本章では、活性種の検出方法を検討した。その結果、粘土鉱物上で進行するメタロセン錯体の活性化反応の解析には、固体でも比較的高い感度で分析ができる UV-vis 吸収スペクトルを用いることが有効であることを示した。使用したメタロセン錯体の吸収スペクトルを予め理論計算により予測し、溶液状態で確認し、これらの結果を基に、固体触媒上の各種化学種を帰属する方法を確立した。これにより、固体触媒上でも十分に活性化反応（カチオン種形成）を観察できる手法を得た。これらの解析結果は、粘土鉱物担持触媒の理解を大きく進め、高性能のPP重合用触媒を得ることに大きく寄与した。

3—1. 不均一系重合プロセス導入のための粘土鉱物（MMT）造粒法の開発

“S-A”による高重合活性固体触媒の実用化には、造粒による担体性能の付与は必須の技術課題であった。ここでは、粘土鉱物としてMMTを採用した。なぜなら、2章で示す様に、MMTはメタロセン錯体の活性化に極めて重要な強酸点の獲得に有利な粘土鉱物だからである。しかし、MMT はその水スラリーの粘度が高く、スプレードライ（SD）法による造粒の難しい粘土鉱物であった。粘土の濃度は高くとも水スラリーの粘度が大きく上昇しない手法の検討を行った。その結果、原料 MMT の粉砕と SD を組合せた粉砕造粒法が水スラリーの粘度低減に役立ち、球形で、適度な強度を持ち、粒子の大きさも容易に制御できることを見出した。本手法により、MMT がオレフィン重合用触媒の担体として使用可能である事を実証した。

3—2. 高重合活性粘土鉱物“S-A”担持メタロセン錯体の担持技術の開発

酸処理で活性化剤の能力を持ち、SD 造粒で担体としての機能をもった酸処理 MMT“S-A”にメタロセン錯体を担持・触媒化する際の検討を行った。酸処理 MMT“S-A”は合成段階で含水条件での処理により、また、特異な層状構造を有するため多くの水を含有する。しかしながら、オレフィン重合触媒にとって水は触媒毒となるため、この水を除去・無害化することが重要な課題であった。本章では、乾燥と有機金属処理を用いる事で水の無害化法を確立した。

また、高性能なメタロセン担持触媒を得るためには、メタロセン錯体の活性化の観点から、アルキルアルミニウムの使い方がポイントであることも確認した。2—3章で確立したUV-vis吸収スペクトル法を利用し、担持時に使用する処理剤（アルキルアルミニウム、プロピレン）の活性化に対する影響をカチオン種の観点から再確認し、これら処理剤の使用法を工夫して高性能触媒の創製を実現した。

以上、本学位論文では、粘土鉱物担持メタロセン触媒の活性点解析を行い、粘土鉱物“S-A”がメタロセン錯体を活性化するサイトが強酸点であること、また、その強酸点は粘土薄膜の端面に位置し、これが活性点となることを明らかにした。また、粘土鉱物“S-A”の活性化機構解析結果と粘土鉱物の造粒技術とを組合せて触媒の実用性能の改良を行い、工業的に使用できる触媒性能と製造コストを備えた PP 重合用メタロセン担持触媒の開発を達成した。

Reference

[1] 通産省資料「世界の石油化学製品の今後の需給動向」
http://www.meti.go.jp/press/2016/07/20160708002/20160708002.html

[2] (a) K. Ziegler, H. G. Gellert, K. Zosel, W. Lehmkuhl, W. Pfohl, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 424. (b) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541.

[3] (a) G. Natta, *J. Polym. Sci.* **1955**, *16*, 143. (b) G. Natta, *J.Am.Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1707.

[4] N. Kashiwa, *J. Polym. Sci. A* **2004**, *42*, 1.

[5] W. Kaminsky, H. J. Vollmer, E. Heins, H. Sinn, *Makromol. Chem.* **1974**, *175*, 443

[6] (a) H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 396. (b) H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99. (c) W. Kaminsky, *J. Polym. Sci. A* **2004**, *42*, 3911.

[7] (a) F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, 233. (b) J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6355

[8] J. A. Ewen, R. L. Jones, A. Razavi, J. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6255.

[9] G. W. Coates, R. M. Waymouth, *Science* **1995**, *267*, 217.

[10] R. L. Harterman, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 965.

[11] (a) P. C. Möhring, N. J. Covill, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *479*, 1. (b) H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem., Int Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143. (c) L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253. (d) H. G. Alt, A. Köppl, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1205. (e) N. E. Grimmer, N. J. Coville, *S. Afr. J. Chem.* **2001**, *54*, 118.

[12] M. Galimberti, M. Destro, O. Fusco, F. Piemontesi, I. Camurati, *Macromolecule* **1999**, *32*, 258–263.

[13] T. Dall'Occo, M. Galimberti, L. Resconi, E. Albizzati, G. Pennini, *PCT Int. Appl. WO 96/02580*, **1996** (Montell).

[14] (a) W. Kaminsky, *Macromol Symp 97*, 1995, 79-89. (b) J. C. W. Chien, D. He, *J. Poly. Sci. A Polym. Chem.* **1991**, *29*, 1603-1607.

[15] K. Eiichi, *PCT/JP2009/006019*, **2009** (Tosoh Finechem Corporation)

[16] H. Hagihara, T. Shiono, T. Ikeda, *Macromolecules* **1998,** *31*, 3184.

[17] P. Longo, A. Grassi, A. Zambelli, *Macromolecules* **1989**, *22*, 2186.

[18] G. G. Hlatky, H. W. Turner, R. R. Eckman, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2728-2729.

[19] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3623-3625.

[20] H. Ahn, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc*, **1998**, *120*, 13533-13534.

[21] (a) Y. Suga, Y. Maruyama, E. Isobe, T. Suzuki, F. Shimizu, *US Patent 5308811*, **1994**. (Mitsubishi Kasei Corporation) (b) L. A. Novokshonova, N. Y. Kovaleva, T. M. Ushakova,I. N. Meshkova, V. G. Krasheninnikov, T. A. Ladygina, I. O. Leipunskii, A. N. Zhigach, M. L. Kuskov, *Kinet. Catal.***2005**, *46*, 853. (c) C. Camejo-Abreu, V. Tabernero, M. D. Alba, T. Cuenca, P. Terreros, *J. Mol. Catal. A* **2014**, *393*, 96. (d) H. Kurokawa, S. Morita, M. Matsuda, H. Suzuki, M. Ohshima,H. Miura, *Appl. Catal. A: Gen.* **2009**, *360*, 192.

[22] M. P. McDaniel, M. D. Jensen, K. Jayaratne, K. S. Collins, E. A. Benham, N. D. McDaniel, P. K. Das, J. L. Martin, Q. Yang, M. G. Thorn, A. P. Masino, in: *Tailor-Made Polymers, Via Immobilization of Alpha-Olefin Polymerization Catalysts*, eds., J. R. Sevrn and J. C. Chadwick, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2008**, pp. 171-210.

第2章

粘土鉱物担持メタロセン触媒の活性点解析

２－１．活性点の性質

２－１－１　序論（背景と目的）

1990 年代の半ば以降[1,2]、三菱化学株式会社(MCC)、日本ポリケム株式会社(JPC)とそれらの関係会社は、世に先駆けて発表した粘土鉱物を用いたオレフィン重合用担持メタロセン触媒を発展させるために、粘土鉱物をベースとした”Support-Activator”(“S-A”)の研究を行ってきた。酸処理モンモリロナイト(MMT)は“S-A”として非常に魅力的であった。しかしながら、MMT 担持触媒を更に理解し、より高性能な触媒を創製するためには、次の二つのキーポイントに答えを出す必要があった。

一つ目は、メタロセン錯体を活性化するための粘土鉱物に対する化学的な要求、すなわち、粘土鉱物をベースとする”S-A”がメタロセン錯体を活性化する本質は何かとい議論。二つ目は、酸処理 MMT 触媒における活性メタロセン錯体の物理的な位置である。この第2章ではこれら二つの課題とメタロセン担持触媒上で起こる活性化反応を検知する方向の検討に関して論じる。まず、2-1 では、一つ目の課題である粘土鉱物をベースとする”S-A”がメタロセン錯体を活性化する本質的性質は何かという疑問を検討した。

水を含んだ[1]或いは乾燥された[2]の粘土鉱物を用いたメタロセン触媒に関する MCC の報告あと、粘土鉱物によるメタロセン錯体活性化の本質（化学的推進力）に関する多くの研究が実施された。水を含む系（wet system）に於いては、Novokshonova らが、トリメチルアルミニウム(TMA)と8.9wt%の水を含有する MMT との反応によって担持物質を調製した。彼女らは、均一系のメタロセンとメチルアルモキサン(MAO)からなる触媒系[3]の分析から理解されるような MAO が粘土鉱物上に生成する[4]ことによって、メタロセン錯体が活性化されたと結論している。また、Camejo-Abreu らは、SAz-2 と呼ばれる MMT(粘土学会指定、標準モンモリロナイト)を使って発現する高い触媒活性が、粘土鉱物の酸的特徴に起因するとした報告がある[5]。しかしながら、この研究において用いた MMT には、多くの水が含まれているようである。例えば、論文中に、(001)面の回折が 2θ=5.83° と記載されており、この値は、底面の間隔：d_{001}=1.516nm[5]であることを示している。これは、層間に水が存在することを意味している[6]。さらに、TGA-DTA による分析では[7]、25～255℃の間の温度で 14.9wt の重量ロスがあることを示し、これは、MAO-like 成分の形成と同時に、物理吸着水と層間水の両方が存在することを強く示唆するものである。

乾燥の系においては、Takahashi らが、粘土鉱物の酸点はエチレン重合のためのメタロセンジアルキル錯体を有機アルミニウム化合物は一切使わずに活性化できることを報告している[2c]。彼らの発見は、アルミノシリケートである AlMCM-41 を用いた研究[8]によって支持された。このルイス酸点は MCM-41 の TMA 処理とこれに続く 500～800℃の焼成によって形成された。PP 重合の活性は、ルイス酸 MCM-41 に rac-Et(Ind)$_2$ZrCl$_2$ 錯体を担持した触媒で検討された。活性はルイス酸の量と直線的な関係あることが報告された。この研究は、金属酸化物内のルイス酸点がメタロセン錯体を活性化する可能性があると示唆している。

このように、粘土鉱物担持触媒の活性種に関しては議論が存在する。一方、粘土鉱物の酸性はいずれのケースでも活性発現に不可欠な因子とも記されている。この様に、メタロセンを活性化するサイトは MMT の酸処理によって形成された酸点の近くではないかと推測できる、なぜなら、この様なサイトは酸処理により形態が大きく変化した場所であるから。

ところで、MMT 上の酸点を形成するために、酸処理は広く使用されている。8面体層からアルミニウム（Al）カチオンが抽出されると pKa<-5.6 の酸強度を持つ酸点が形成されることは先に報告されている[9,10]。また、形成される酸点の最大量（～500 μ mol/g)は、30wt%硫酸濃度、リフラックス温度の条件下、1 時間で達成される、しかし、同条件でより長い時間酸処理を行うと酸量は減少することも知られている。K5、K10、K20、K30 の様な K-シリーズは、商業的に手に入る酸処理 MMT

としてよく知られている。エチレン重合の活性はアルキルアルミニウム(R_3Al)で処理された K10、K30 へ担持したメタロセン触媒で研究されている[11]。酸の量はピリジンを吸着させた試料の赤外線スペクトルによって検討されており、K30 は K10 より多くの酸点を持つことが報告されている。エチレンの重合活性は処理に使用した R_3Al によって大きく影響された。一方、アンモニアをプローブ分子として IR によって決定した K-シリーズ MMT の酸量[12]は、K5＞K10～K20＞K30 という順番であった。この様に酸性度は評価のために採用された実験方法によって大きく異なる結果が導かれている状態でもあり、メタロセン活性化のために求められている粘土鉱物の酸強度は不明瞭なままで残されている。また、先に述べたように、メタロセン活性化における酸的性質の役割を明確にするためには、MAO-like な化合物の影響を排除する目的から、粘土鉱物の水にも注意しなければならないと考える。

ここで、MMT を調査した過去の検討を、粘土鉱物を重合触媒の成分として応用した背景を紹介するために簡単に概説する。最初に、MMT は天然物であり世界中で採掘されている。そのために同じ鉱物名ではありながら、元素組成や同型置換のような特徴は必ずしも同一ではない[13]。多くの産地からの MMT とそれに加えてそれらの酸処理物を解析した多くの論文がある。それには、ギリシャ[14]、トルコ[15]、ウクライナ[16]、中国[17]、アメリカ合衆国(ワイオミング、アリゾナ)とスロバキア[18]、インド[19,20]、アメリカ合衆国(オクラホマ)[21]などがある。

酸処理によって、MMT の8面体層からアルミニウムカチオンが溶出し、粘土鉱物の表面積(SA)と細孔容積(PV)、更には細孔容積の分布が変化することはよく知られている[22-25]。事実、この様な挙動は、本学位論文の検討の過程でも確認している[26,27]。溶出速度に関して、Madejova et al.(1998) らは、MMT の8面体層からの金属カチオン溶出速度は、MMT が金属カチオンの高い同型置換率を持つときに早く、この MMT は溶出過程が完了すると最終的に非晶性シリカに変化すると論文[18]の中で指摘している。

前述の形態変化以外に、Al カチオンの溶出によって酸点が形成されることもまた知られている[28,29]。この挙動は、アルミノシリケートであるゼオライトの脱アルミニウム反応で酸点が形成されることに類似している[30]。強酸点形成はベンクレイ SL でも確認された[26]。

もう一つの MMT の研究分野はこれの工業的応用である[31]。化学と他の関係分野に於いて、固体酸触媒として酸処理 MMT を用いた多数の有機化学反応が研究されている。これらは、ラウリル酸とメタノールのエステル化反応[32]、イソプロパノールのアセトンへの転換[33]、α-ピネンからカンフェンへのブレンステッド酸転位[34]、リモネンのメトキシ化[35]、芳香族へのフリーデル・クラフツのアルキル化反応[36]等が挙げられる。これらは、粘土鉱物の酸点が目的化学反応を促進する活性化部位として直接的に働く酸触媒系の反応である。酸処理 MMT を用いた重合触媒では、粘土鉱物の酸点は直接的に重合活性点として振る舞うのではなく、メタロセンを活性化する助触媒として働くと推測している。

２－１では、粘土鉱物をベースとする”S-A”がメタロセン錯体を活性化する本質は何かを検討した。そのために、酸処理 MMT に大きな化学的・物理的変化をもたらす酸処理を詳細に検討した。その後、粘土鉱物上の酸点の位置と重合活性との相関関係を調査した。ここで、MMT は天然物であるため、同じ粘土鉱物として分類されていても化学組成や一次粒子径等で大きな違いを持つ。そこで、3種の MMT を用いて、粘土種の違いが与える”S-A”としての性能の差も検討した。この研究の中で使用した”S-A”試料においては、アルモキサン形成の疑いを避けるために、MMT の物理吸着水と層間水は徹底して除去した。加えて、粘土鉱物の酸量を決定するためにはハメット指示薬による滴定を行った。

2－1－2 実験項

物質

粘土鉱物

ベンクレイSL、ベンクレイKK(水澤化学工業社製：造粒品)、クニピアF(クニミネ工業社製)、Mont K10(ズードヘミーAG 製)、ガレオンアース(水澤化学工業社製)を MMT の原料として用いた。ME 100, SWN(コープケミカル社製)はそれぞれ合成雲母、合成スメクタイトの原料として用いた。原料粘土は、使用の前に真空下 200℃で 2 時間乾燥した。

メタロセン化合物

rac−(ジメチルシリレン)ビス[1,1−[2−メチル−4−(4−クロロフェニル)−4−ヒドロアズレニル]] ジルコニウムジクロリド(Azu−Zr−Cl_2)は、文献[37]に従って合成し、PP 重合触媒のためのメタロセン錯体として使用した。構造と ^{1}H−NMR の化学シフトの帰属は(図 2−1−1) に示した。また、rac−(ジメチルシリレン)ビス[インデニル] ハフニウムジメチル(Ind−Hf−Me_2)は、Rohmann や Hermann の特許に記載された方法[38]に従って合成した。化学構造と^{1}H−NMR の化学シフトの帰属は(図 2−1−1)に示す。

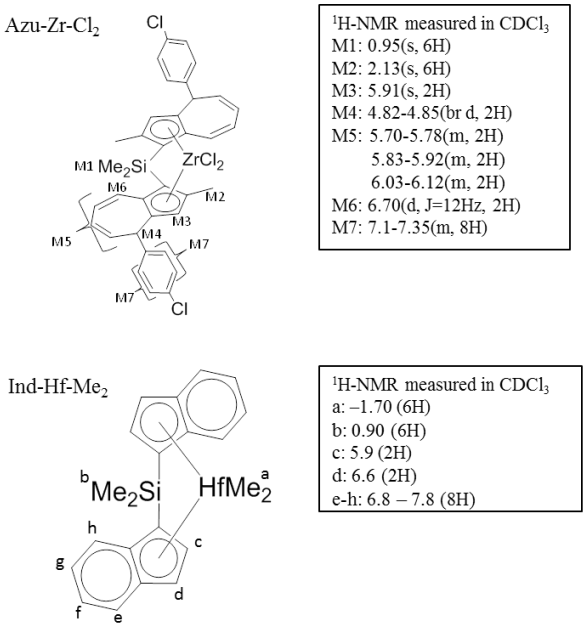


図 2−1−1. Chemical structures and ^{1}H-NMR chemical shifts of the metallocene complexes.

他試薬

工業規格の溶媒であるヘプタン、トルエンはモレキュラシーブ(4A)で脱水し、乾燥窒素をバブリングさせて脱気してから使用した。JIS 規格特級の濃硫酸は和光純薬工業社から購入してそのまま使用した。

ハメット滴定指示薬である、ジシンナマルアセトンは東京化成工業社から購入した。他の指示薬である、2,4−ジニトロトルエン、アントラキノン、ベンザルアセトフェノン、ベンゼンアゾジフェニルアミン、メチルレッドは和光純薬工業社から購入し更なる精製を行わずに使用した。

超脱水トルエン(和光純薬工業社製)、2,6−ジメチルピリジン(和光純薬工業社製)、ヘプタン希釈トリイソブチルアルミニウム(TiBA)溶液(東ソーファインケム社製)は更なる精製を行わず購入品を使用した。

粘土の処理

酸処理

機械式撹拌装置、水冷却器、温度計を組み込んだ、2Lの四つ口セパラブルフラスコを硫酸処理に使用した。蒸留水(1130 ml)と濃硫酸(330 g)をフラスコに導入し、オイルバスを用いて 90℃に加熱した。続いて、未乾燥の MMT(200 g)を硫酸溶液に添加して撹拌下、反応を開始した。反応混合液中の硫酸濃度は 20 wt%とした。既定の時間反応をさせた後、硫酸処理固体をろ過によって採取し、2000 ml の冷蒸留水で 4 回洗浄した。得られた粘土鉱物のケーキは 200℃、2 時間、真空下で乾燥した。

触媒調整

7.9 mL のヘプタンに分散させた粘土鉱物(600 mg)へ、TiBA のヘプタン溶液(2.5 mmol/g-粘土鉱物)を添加した。室温で 1 時間反応させた後、液相をサイフォン管で除去した。その後、固体は 10 mL のヘプタンで 2 回洗浄し、ヘプタンで再分散した。一方、18 μ mol の Azu-Zr-Cl_2 と 72 μ mol の TiBA のヘプタン溶液でメタロセン含有溶液を別途調製し、粘土分散液に添加した。反応混合物は室温で 30 分間撹拌した。得られたスラリーはヘプタン洗浄なしに触媒として使用した。

重合

プロピレンのバルク重合は、先に記載した Azu-Zr-Cl_2 を担持した触媒(150 mg)を用いて、3 L のオートクレーブに 750g の液体プロピレンを導入し、70℃、1 時間重合させて行った。4 mmol の TiBA をスカベンジャーとして反応混合液に加えた。得られたポリプロピレンは常圧下、70℃、1 時間で乾燥した。アルキルアルミニウムフリーの重合は、大量の Ind-Hf-Me_2 錯体(3000 mmol/g-clay)だけを 0.16g の原料、或いは酸処理ベンクレイ KK と接触させて行った。

解析

化学組成

粘土鉱物の Al, Si, Mg, Fe and Na 含有量は、蛍光 X 線装置(RigakuZNX-100e XRF スペクトロメーター、リガク社製)によって決定した。触媒の Zr 含有量は、測定溶液を硫酸とフッ化水素で触媒を分解して調整し、ICP-AES(JY-138U1 trance, 堀場製作所製)を用いて決定した。触媒は、予めヘプタンで洗浄し室温下で真空乾燥した。

表面積(SA)と細孔容積(PV)の測定

SA と PV は、液体窒素の温度で、Quantachrome Autosorb 3B を用い、通常の窒素吸着による BET 法によって決定した。

X 線回折(XRD)による結晶構造解析

粘土鉱物の結晶構造は X 線回折装置(Smartlab diffractometer,リガク社製)によって検討した。測定の条件は以下を使用した。Power=40kV and 30mA, filter=Cu K-beta, detector=scintillation counter, scan speed=4.0° /min, and resolution=0,02°

粘土鉱物の粒子径と粒子径分布

粘土鉱物粒子の粒子径と粒子径分布は、水分散体としてパーティクルアナライザー(LA-920、堀場製作所製)で測定した。測定に用いた水分散液(5wt%)は3時間の撹拌を行い、さらに測定の前に5分間超音波処理をした。

粘土鉱物の水分量測定

粘土鉱物の水分含量は、カールフィッシャー電位差滴定法を用いて決定した。水分蒸発器(VA-21、三菱化学(株)製)と水分検出器(水分計 CA-07、三菱化学(株)製)からなる装置を使用した。重量測定した試料(通常 0.3～0.5 g)を乾燥窒素キャリアガス(300 mL/min)下、蒸発器の中で 200 ℃に加熱し、検出セクションへ供給した。滴定は、電位差の差異が 0.4 μg-H_2O/s に達するまで行った。アクアミクロン AX と CUX(三菱化学(株)製)をそれぞれ、陰極、陽極の電解液として使用した。

粘土鉱物の酸量・酸強度測定

粘土鉱物中の全酸量はハメット指示薬(アントラキノン(pKa ＜ −8.2)、ベンザルアセトフェノン(pKa ＜ −5.6)、ジシンナマルアセトン(pKa ＜ −3.0)、ベンゼンアゾジフェニルアミン(pKa ＜ +1.5)、メチルレッド(pKa ＜ +4.8))と 2,6−ジメチルピリジンを滴定試薬とした滴定によって測定した。滴定の処方は全て窒素雰囲気下で行った。少量の粘土鉱物(50−100 mg)を測りとり、高度に脱水したトルエンに分散させた。次に、目標の pKa に相当する一つの指示薬を分散液に添加する。滴定の終点は、UV−vis 吸収スペクトル測定(PMA−11, 浜松フォトニック社製)を用いて決定した。なぜならば、色の着いた物質の分散液における色の変化を認識するのは非常に難しいため、(表 2−1−1)に示した特定波長の吸収を滴定の間モニターした。

表 2−1−1. List of wavelengths for titration with Hammett indicators.

Indicator	pKa	Base form	Acid form	
		color	color	Wavelength [nm]
anthraquinone	-8.2	colorless	yellow	450
benzalacetophenone	-5.6	colorless	yellow	450
dicinnamalacetone	-3.0	yellow	red	600
benzeneazodiphenylamine	+1.5	yellow	purple	570
methyl red	+4.8	yellow	red	600

生成 PP の融点測定

PP の融点は、示差走査熱量計(DSC,DSC−6200,セイコー電子製)によって決定した。ポリマー試料をミニテストプレス(MP−SNL、東洋精機製)でプレスシートとする。このプレスは、210℃で、最初は 0 MPa で 7 分間、続いて 10 MPa で 3 分間行った。その後、別のプレス機(ミニテストプレス MP−SC、東洋精機製)を使って、シートを 30℃、15 MPa の条件下で 3 分間冷却した後、シートを切断し 4−6 mg の資料を得て、DSC 測定に用いた。最初の融解プロセスは、温度を 40 から 200℃に上昇(加熱速度:100℃/min)させて測定した。200℃で 5 分間温度を保持した後、10℃/min の冷却速度で 40℃まで冷却し、40℃で1分温度を保持した。2回目の融解プロセスは、10℃/min の加熱速度で 200℃まで加熱し、融点はこの際に測定した。

PP の分子量及び分子量分布

PP の分子量及び分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を使って、標準ポリスチレン(PS) (東ソー(株)製) 検量線法に基づいて決定した。計算に使用した極限粘度([η])と分子量(M)の関係は以下である。

$[\eta]=1.38 \times 10^{-4} \times M^{0.70}$ for PS

$[\eta]=1.03 \times 10^{-4} \times M^{0.78}$ for PP

ポリマー試料の溶液は、o−ジクロロベンゼン(0.5 mg/mL の BHT を含有)を GPC 溶媒として使用し 140℃で、ポリマーの濃度が 1 mg/mL となる様に調整した。

GPC 測定の条件は以下である。装置:GPC(ALC/GPC 150C)ウォーターズ社製、検出器:MIRAN 1A IR detector(wavelength:3.42 μm) FOXBORO 社製、カラム:AT806 MS(three columns) 昭和電工(株)製、移動相溶媒:o−ジクロロベンゼン、測定温度:140℃、流速:1.0 mL/min、

注入溶液量:0.2 mL。

PP のミクロ構造解析

PP のミクロ構造は、筒井らの文献[39]の方法に従って、^{13}C−NMR を用いて決定した。ポリマー溶液は o−ジクロロベンゼン(溶媒として)とベンゼン−d_6(インターナルロックの溶媒として)を用いて 10 mm 径の試料管内に調整した。^{13}C−NMR スペクトルは、JEOL GSX−400 FT NMR spectrometer、

日本電子社製で、パルス角度=90°、パルス緩和時間=15 秒、走査回数=6000 回、測定温度=130℃の条件下で測定した。

2－1－3 実験結果と考察

2-1-3-1 粘土鉱物"S-A"に必要な特性の検討(原料粘土鉱物の検討)

序論にも示したように、PP 重合用の粘土鉱物担持メタロセン触媒に用いる粘土鉱物"Support-activator"("S-A")の活性化剤としての本質を検討するために、各種粘土鉱物の物性評価を行った。検討に用いた粘土は、モンモリロナイト(MMT)、合成雲母、合成スメクタイトであり、これら粘土の化学組成、表面積、乾燥後の水分量は(表 2-1-2)に示した。

表 2-1-2. Elemental analyses of different clay minerals.

Clay mineral		Element [wt%]							SA[d]	H_2O[e]
Type	Name	Si	Al	Mg	Fe	Na	Ca	K	[m^2/g]	[wt%]
MMT[a]	Mont. K10	35.6	8.2	0.9	2.1	<0.2	0.32	0.1	284	0.23
	Benclay SL	32.9	8.8	2.2	2.8	2.2	NA[b]	NA[b]	74	0.17
	Kunipia F	30.9	12.2	2.1	1.5	2.7	0.17	1.3	8	0.05
	Galleon Earth	39.3	4.9	1.1	0.8	0.5	0.32	1.2	286	0.26
Mica[c]	ME100	28.8	< 2	17	<0.5	3.5	<0.01	0.07	3	0.03
Smectite[c]	SWN	30.3	< 2	18	<0.5	3.1	0.02	<0.01	194	0.26

[a] Montmorillonite, [b] "NA" indicates "not analyzed", [c] Synthesized materials, [d] Surface area determined by N_2 adsorption (BET), [e] H_2O content of dried clay mineral sample determined by Karl Fischer at 200 °C.

MMT サンプルは異なる組成を持っていた。酸処理 MMT であるモンモリ K10 とガレオンアース[40,41,42]は、酸処理の間に8面体シートから Al カチオンが抽出されたことを裏付けるように、比較的高いケイ素含有量を示した[9,10]。

それぞれの粘土鉱物は、BET 法による表面積で大きな違いがあった。酸処理されたモンモリ K10 とガレオンアースの表面積は、それぞれ、284、286m^2/g であった。しかしながら、酸処理されていない MMT の表面積は極めて低く、この傾向は過去の報告例とも一致していた[43,44,45]。

ところで、序論で示唆したように、粘土鉱物中の水分含有量が低いことは、本研究の目的を達成するために重要な点である。カールフィッシャー法により決定された水分含有量は、常圧で200℃、2 時間乾燥されたサンプルの値として(表 2-1-2)に記載した。この条件の乾燥により、すべての粘土鉱物が 0.26wt%以下の水分量を示した。これは、参考文献にて報告されている未乾燥 MMT(8.9wt%[3]、14.9wt%[5])と比較して極めて低いレベルである。

ハメット指示薬を使って低水分含有粘土鉱物の定性的酸性度を測定した。結果は(表 2-1-3)に掲載した。粘土鉱物の酸性度には明確な違いがあった。モンモリ K10 とガレオンアースは強酸点(pKa<-8.2)を持ち、ベンクレイ SL とクニピア F は弱い酸点(pKa<+1.5)を持つのみであった。ME100(合成雲母)や SWN(合成スメクタイト)のような合成粘土も弱い酸点のみを持っていた。多くの過去の検討が示唆するように[43,44]、MMT の酸処理は強酸点を形成する。モンモリ K10 とガレオンアースにおける強酸点の存在は、これらの商品としての技術情報にも記載されているように酸処理に起因すると言える[40,42]。

また、これらの粘土鉱物を用いて得られた触媒の PP 重合活性は(表 2-1-3)に記載した。活性の値は粘土鉱物の間で大きく異なった。特に、モンモリ K10 とガレオンアースは他の粘土鉱物と比較して高い活性を示し、触媒成分として使用することに好適であるといえる。

ところで、これらの粘土鉱物は(表 2-1-2)に示す様に、水が完全に除かれていないので、アルモキサン生成の可能性が考えられる。しかしながら、もし、アルモキサン形成が本粘土鉱物活性化剤におけるメタロセン錯体活性化の主な理由なら、in-situ で形成されるアルモキサンの量は含水量と一致することが予想される。それなら、モンモリ K10 とガレオンアースの活性レベルは同様であるべきである。同様に、ベンクレイ SL の活性が、モンモリ K10 やガレオンアースの活性よりかなり低いことは、それの水分量が相対的に高いことと一致しない。したがって、メタロセン錯体活性化の起源が、粘土鉱物上の水とアルキルアルミニウムから形成されるアルモキサンに帰すると考えるのは困難といえる。

さらに、粘土鉱物の化学組成と PP 重合活性の間にも明確な相関関係は存在しない。モンモリ K10 の重合活性は、ベンクレイ SL のそれより際立って高いが、これらの粘土鉱物のアルミ含量はほぼ同じであった(モンモリ K10:8.2 wt%Al、ベンクレイ SL:8.8 wt%Al)。

しかしながら、PP 重合活性は粘土鉱物の酸特性と関係しているようである。モンモリ K10 とガレオンアースのような高活性を示す粘土は強酸点(pKa<−8.2)を持つ、しかし、重合活性の低い系は弱い酸点(−1.5<pKa<+4.8)しか含まなかった。また、カオリンの最大の酸性度は pKa=−5.2 であるが、これの重合活性は、モンモリ K10 の活性より2オーダー低いことも報告されている[46]。したがって、高活性触媒は強酸点(pKa<−8.2)を持つ粘土鉱物から得られるといえる。

表 2-1-3. Acidic characteristics of raw clays and their polymerization capabilities as metallocene activators.

Clay mineral		**Acidity test results in pKa range**[a)]					**Activity**[b)] **[g-PP/g-cat]**
Type	**Name**	**< -8.2**	**< -5.6**	**< -3.0**	**< +1.5**	**< +4.8**	
MMT	Mont. K10	Y	Y	Y	Y	Y	850
	Benclay SL	-	-	N	N	Y	30
	Kunipia F	-	-	N	N	Y	1
	Galleon Earth	Y	Y	Y	Y	Y	280
Mica	ME100	-	-	N	Y	Y	5
Smectite	SWN	-	-	N	N	Y	5

[a)] Clay minerals were mixed with each indicator and resulting color was observed.
"Y", "N", and "–" indicate "color changed", "color unchanged", and "not tested", respectively;
[b)] Propylene bulk polymerization at 70 °C for 1 h without hydrogen addition.

2-1-3-2 MMT の酸処理検討

硫酸処理による MMT の物理的・化学的変化

粘土鉱物の酸性度と重合性能の関係をさらに確認するために、異なる酸処理条件下で調整された MMT による触媒を使って触媒性能を検討した。この目的のためにベンクレイ SL を原料 MMT として選択した。また、ベンクレイ SL の酸処理は、90℃、20wt%の硫酸中、処理時間を変えることによって実施した。

酸処理ベンクレイ SL の基礎物性

各種条件で製造されたベンクレイ SL の Al/Si モル比、原料 MMT からの脱アルミの比率、表面積(SA)、細孔容積(PV)、ハメット滴定によって決定された酸点の量、さらに乾燥後の水分含量は(表 2-1-4)に記載した。

表 2-1-4. List of MMT samples prepared with 20 wt% H_2SO_4 for different reaction times.

Samples	reaction time (h)	Al/Si (mol/mol)	ΔAl[a] (%)	PV (cm^2/g)	SA (m^2/g)	pKa< -3.0 (μmol/g)	pKa< -5.6	pKa< -8.2	$[H_2O]$[c] (wt%)
Benclay SL	0.0	0.274	0.0	0.209	73.8	ND [b]	ND [b]	ND [b]	0.17
SL-1	0.52	0.268	2.2	0.259	185	520	230	150	-
SL-2	1.00	0.233	15.2	0.312	209	240	210	110	-
SL-3	3.70	0.173	36.8	0.379	248	300	220	110	-
SL-4	8.00	0.096	65.0	0.535	283	630	300	150	-
SL-5	16.3	0.054	80.3	0.598	286	700	90	90	-

[a] ΔAl: percentage of Al cation extracted by acid treatment defined by

$$\Delta Al = (1-\frac{(Al/Si)_t}{(Al/Si)_0}) \times 100$$

where, $(Al/Si)_0$ and $(Al/Si)_t$ are the Al/Si ratios of the initial (raw) MMT and of the material treated with acid for a specific time (t), respectively; [b] "ND" indicates "not detected" ; [c] H_2O content of dried clay mineral sample determined by Karl Fischer at 200 °C

Al/Si 比は酸処理時間の増加によって減少した。これは、ケイ素は酸処理に影響されずに残ったが、8面体のアルミニウムカチオンは酸処理によって選択的に抽出[45]された結果である。粘土鉱物の SA と PV は、酸処理時間、特に、△Al に対して劇的に増加した。原料 MMT における酸の量は、ハメット指示薬での滴定の結果から無視できる。しかしながら、酸処理を行うと強酸点は瞬時に形成されることがこの検討から分かった。また、常圧で、200℃、2時間乾燥したサンプルは極めて低い水分含量を示した。

酸処理によって形成される酸特性(酸点)と重合活性

次に、(表 2-1-5)には、各種条件で酸処理されたベンクレイ SL を用いて製造した触媒の PP 重合活性とそれによって製造されたポリマーの物性データを記載した。

表 2-1-5. Propylene polymerization activities and the produced polymer properties using various types of MMT-based S-A.

Sample	[Zr][a] (μmol/g)	Activity[b] (g-PP/g-cat)	Tm[c] (°C)	Molecular weight[d] Mw×10^3	Mw/Mn	Stereo regularity[e] [mmmm]	2,1-	1,3-
Benclay SL	9.1	30	NA[f]	315	2.8	99.9	1.0	<0.1
SL-1	19	1300	150.7	309	2.7	99.6	1.1	0.1
SL-2	NA[f]	1250	NA[f]	NA[f]	NA[f]	NA[f]	NA[f]	NA[f]
SL-3	NA[f]	1450	150.4	309	3.3	99.9	1.1	<0.1
SL-4	22	1320	NA[f]	NA[f]	NA[f]	NA[f]	NA[f]	NA[f]
SL-5	18	850	150.5	296	2.8	99.6	1.1	<0.1

[a] Zr content in catalyst determined by XRF; [b] Propylene bulk polymerization at 70 °C for 1 h without hydrogen addition; [c] Tm (melting point) determined by DSC; [d] Mw and MWD determined by GPC; [e] Stereo regularity determined by ^{13}C-NMR [mmmm] (mol%), 2,1- and 1,3-insertions (mol%); [f] "NA" indicates "not analyzed".

原料(未処理)粘土から調整された触媒は 9.1 μ mol/g のジルコニウム(Zr)を含有した、しかし、活性は際立って低い。これは、原料(未処理)MMT 上の Zr は強酸点がないために効果的に活性化されていないためと考える。酸処理 MMT で調整された触媒の Zr 含量と活性は、原料(未処理)MMT の活性に比べ劇的に高い。それゆえ、活性向上の効果は強酸点の存在に帰するといえる。これらの結果は、(表 2-1-3)に示した実験データと一致した。これは、強酸点(pKa<-8.2)がメタロセンを活性化するために重要な役割を演じることを示唆している。

さらに、生成ポリマーの物性は酸処理条件(△Al レベル)に依存せずほとんど同じであった。これは、活性メタロセン種の化学的性質が MMT の酸処理の程度によって変化しないということを示している。したがって、活性レベルの違いは、それぞれ違った酸処理において活性点数が異なることによる。活性点数の変化は酸処理 MMT の酸的性質に基づくと言える。

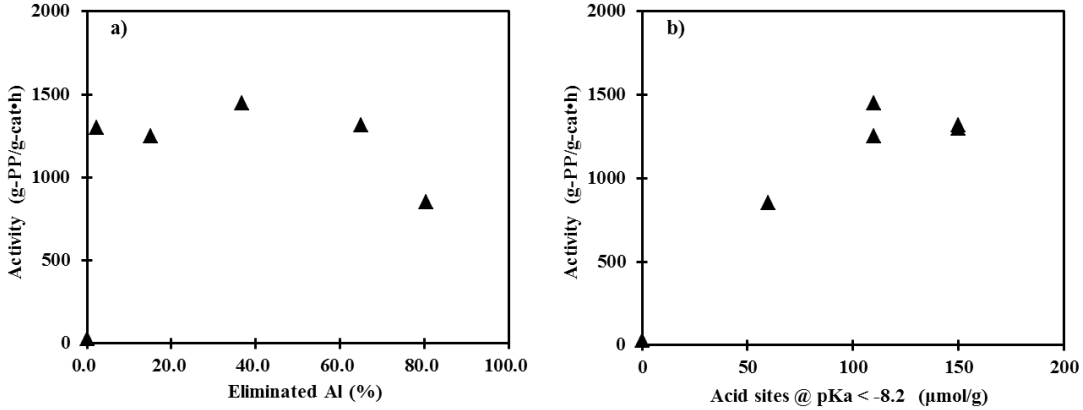


図2-1-2. Analytical plots of propylene polymerization activity changes with respect to a) amount (%) of eliminated Al and b) amount (μmol/g) of acid sites with p *K* a < -8.2.

(図 2-1-2a)は、△Al と重合活性の間の相関関係を示した。重合活性は、Al カチオンが酸処理によって抽出される、極初期から急激に増加し、逆に、Al カチオンの大半が除去された時(高い△Al)に低下した。

(図 2-1-2b)は、ハメット指示薬の滴定によって決定された強酸量に対する重合活性の関係を示した。十分な量の強酸の存在は、前のセクションで記載した各種粘土鉱物スクリーニングテストの結果と一致して高活性触媒を与える傾向にあった。しかしながら、重合活性は、強酸点が高い領域では、一定水準で飽和する傾向に見える。この挙動は真実なのか、あるいは、ここで用いているハメット滴定が本検討にふさわしくないのかと疑われる。ハメット滴定による酸量は、広い酸強度(pKa)の範囲でしか示すことができない。また、この滴定ではブレンステッド酸とルイス酸を区別することはできない。したがって、この滴定による強酸の情報から、強酸はメタロセン活性化のために要求される定性的に重要な要素であるとはいえるが、pKa<-8.2 の酸強度がメタロセン活性化のために働く“真”の酸点としての十分な表現とはいい難いのかもしれない。そのため、ハメット滴定に別の解析を加えることにより、この範囲の強酸にもう一段区別を与え、“真”の酸点を定義することができないかを考えた。

<u>酸処理によって形成される形態変化と重合活性</u>

触媒活性の変化をハメット滴定によって決定される強酸点(pKa<-8.2)の量のみによって説明することは難しいため、酸処理の効果を、粘土鉱物の形態の観点からも検討した。(図 2-1-3a)は、異なる反応時間で酸処理されたベンクレイ SL サンプルの細孔径分布の微分曲線を示した。原料(未処理)MMT は主に大きな細孔(細孔径(Dp)>10nm)を持つことが分かった。しかし、酸処理 MMT の細孔径は、酸処理のはじめでは細孔径は小さく(Dp<10nm)、酸処理時間を長くすると細孔

径のピークトップは大きな値の方へシフトした。このような細孔分布の変化は細孔径分布の積分曲線（図 2-1-3b）において明確に検知された。加えて、高い△Al（SL5:△Al=65%）の時には、大きな細孔径の容積が増加するだけでなく、小細孔の容積が減少する挙動も確認された。

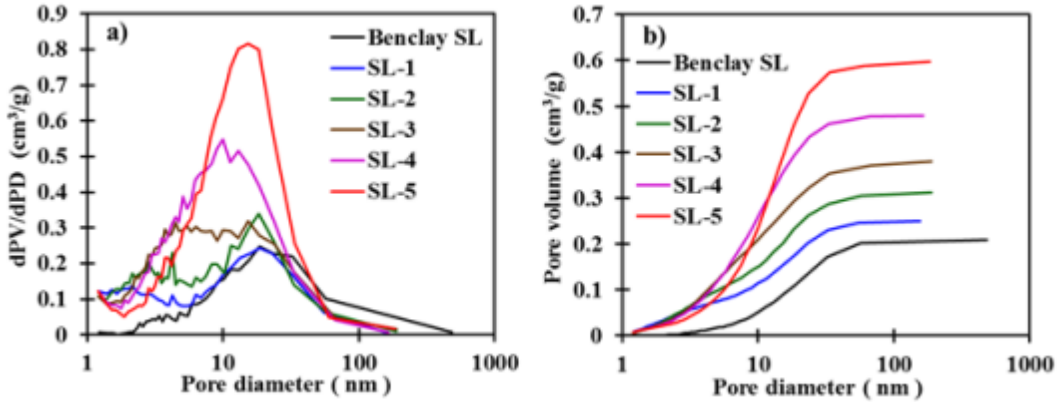


図 2-1-3. Pore volume distribution changes of H_2SO_4-treated Benclay SL.

ここで、細孔径分布の変化をより定量的に検討するために、細孔径の形態を円柱状であると仮定して特定細孔径内の表面積の推定を試みた。（図 2-1-3）のように酸処理ベンクレイ SL は1～100nm の範囲のさまざまなサイズの細孔径（PD）を持っている。

ここで、（図 2-1-4：SL-5 の積算細孔分布測定結果）に示したように、細孔径 PD_1、PD_2での積算細孔容積をそれぞれ PV_1, PV_2とすると、PD_1～PD_2の間の細孔容積は(PV_2－PV_1)となる。図中、赤で示したように、PV_1と PV_2を等分するときの細孔容積（PV_{ave}）に対応する細孔径（PD_{ave}）を(PV_2－PV_1)の細孔容積に対応する平均細孔径とする。

細孔が円柱(高さ：L)と仮定すると、

$$PV_1 - PV_2 = \pi \cdot (PD_{ave}/2)^2 \cdot L \qquad (1)$$

であり、その円柱の側面積が PD_1と PD_2の間の細孔の表面積(SA)となる。

$$SA = \pi \cdot (PD_{ave}) \cdot L \qquad (2)$$

これらより、特定の細孔径間の細孔の作り出す表面積(SA)を見積もることができる。

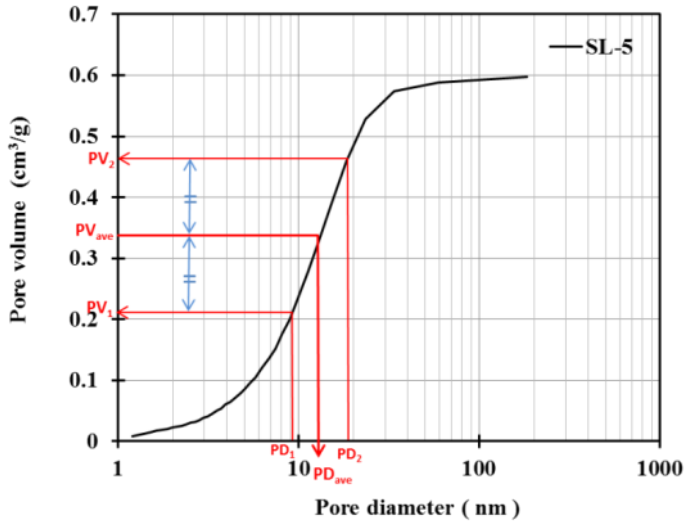


図 2-1-4. Estimation of SA in particular range of pore diameter

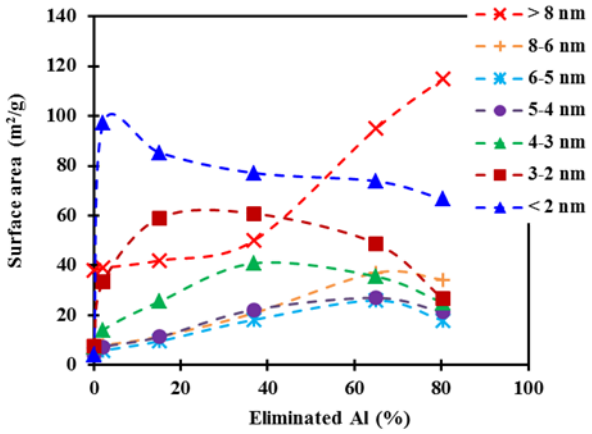


図2-1-5. Surface area changes distinguished by the pore size range with respect to amount (%) of eliminated Al.

上で述べた考え方で算出した特定細孔径内の表面積と Al カチオン溶出の関係を(図 2-1-5)に示す。小細孔(Dp<2nm)の表面積はアルミニウム溶出の開始後直ちに増加し、反応の継続によって徐々に減少した。これより大きな細孔(2nm<Dp<8nm)では、細孔が大きくなるにしたがって、表面積が最大となるポイントが高い△Al の方向へシフトすることが明確に観察された(例えば、Dp < 2 nm, 2 < Dp < 3 nm, 3 < Dp < 4 nm, 4 < Dp < 5 nm, 5 < Dp < 6 nm, and 6 < Dp < 8 nm の細孔は、それぞれ、ΔAl = 2%, 15 to 37%, 37%, 65%, 65%, and 65 to 80% の時に最大の表面積となる)。一方、大細孔(Dp>8nm)の表面積は、△Al の増加で単調な増加を示した。これらの挙動は、小細孔は粘土鉱物の酸処理によって初期に形成され、Al カチオン溶出の間に結合や移行によって大細孔になることを示していると言える。

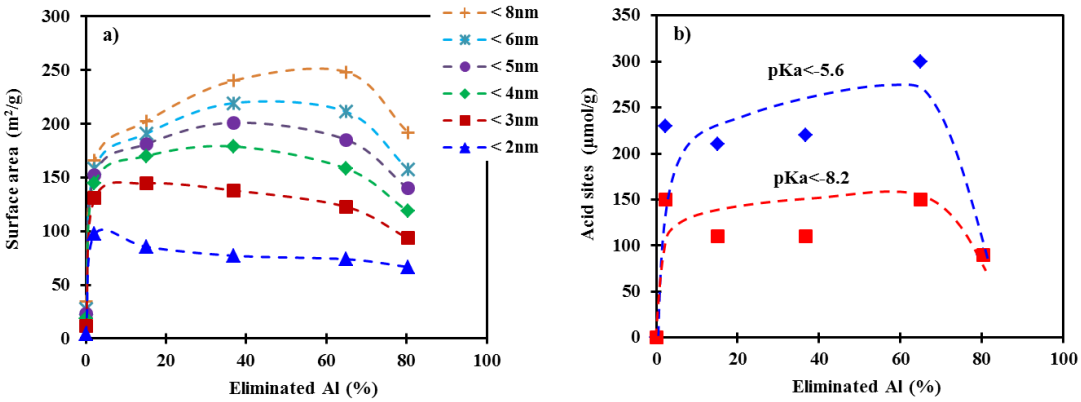


図2-1-6. Effects of Al elimination on a) pore surface area below particular pore size and b) acidity.

酸的性質は細孔分布と相関関係がある。特定のサイズ或いはそれ以下の細孔の表面積を△Al に対してプロットした(図 2-1-6)。例えば、Dp<8nm の表面積は△Al=65%まで増加し、これより高い△Al では減少するが、もし、Dp が 6,5,4nm とより小さくなれば、表面積はより低い△Alの領域で低下した。ここで、この傾向は、酸量の△Al依存性と一致する(図 2-1-6b)。滴定のデータの方は、少々ばらけているが、強酸点の量は高△Al で減少した。さらに、(図 2-1-6a)と(図 2-1-6b)の間の類似性から考えて、pKa<-5.6 のサイトと pKa<-8.2 のサイトは、それぞれ、主に Dp<8nm、Dp<6nm の細孔に位置しているように推測される。これが本当ならば、強酸点は Al カチオン溶出によって

瞬時に形成される、しかし、酸強度は、酸処理の進行（小から大細孔への転化）によって弱くなると解釈できる。

記載したように、MMT の酸処理によるアルミ溶出は小細孔（図 2-1-3 と図 2-1-4）の優先的な形成と強酸点（図 2-1-6）の即座の形成を同時に誘発した。これらの発見もまた、強酸点は主に小細孔に位置するという理解を支持する。

（図 2-1-7）は特別な細孔の表面積と重合活性との相関関係を示している。重合活性は特別な細孔の表面積が増加すると高まる傾向にある。Dp<8nm の場合を除いて、重合活性は表面積の増加で大まかに線形増加を示す。もっとも可能性の高い細孔径を同定することは難しい。しかしながら、この図から、小細孔(Dp<6nm)内の酸点はメタロセン錯体を活性化することに効果的に貢献していると言えると考える。

ここで、確認されたすべての相関関係を結合すると、以下のように纏めることができる。

1）MMT の酸処理は形態と酸性質の両方の変化を導く。

2）小細孔（Dp<6nm）は、強酸点（pKa＜−8.2）が発生する場所のようである。

3）pKa＜−8.2 の範囲内の強酸点の特定の場所は、メタロセンを効果的に活性化して重合活性種を形成する。

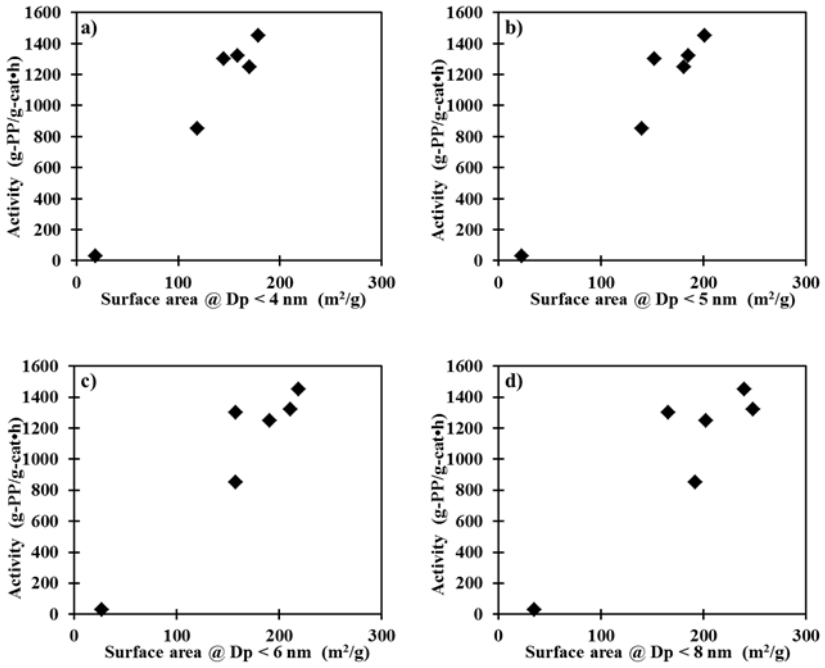
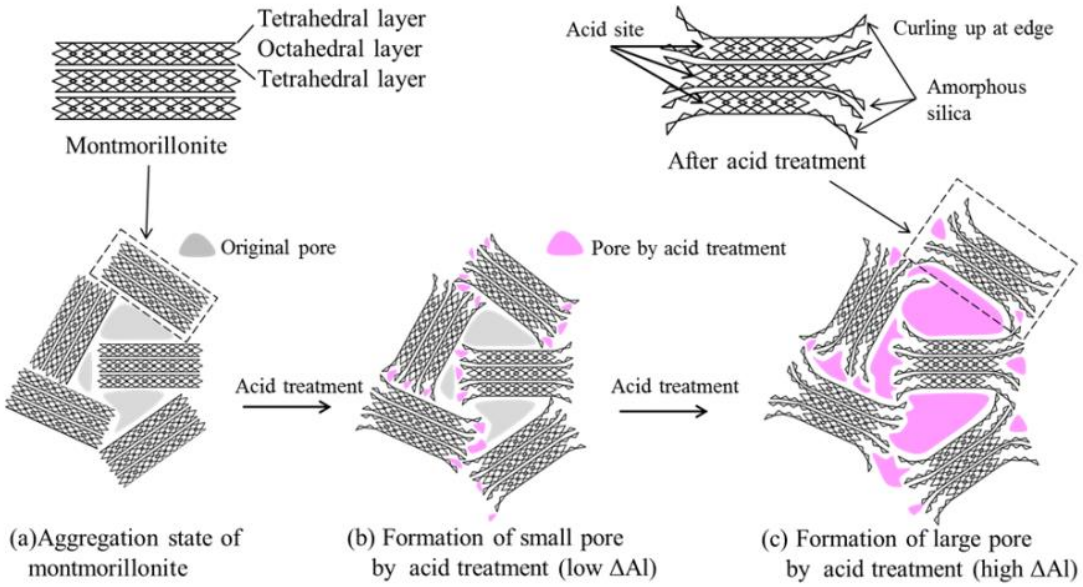


図 2-1-7. Plots of activity as a function of surface area in small pores a) Dp < 4 nm, b) Dp < 5 nm, c) Dp < 6 nm, and d) Dp < 8 nm.

文献の結果[45]や 2-2 で議論する検討結果[26,27]も考慮すると、8面体シートからの Al カチオンの溶出は、MMT 薄片の端面から起こると考えられる。ここで、この考えが正しければ、強酸点が位置しメタロセン錯体を活性化する小細孔は、粘土鉱物粒子の端面に形成されるべきである。酸処理による MMT 層状構造の破壊を考えると、MMT 担持メタロセン触媒の構造は（Scheme2-1-1）のように推定できると考える。



Scheme2-1-1. Plausible scheme of morphological change and acid site formation of MMT.

2-1-3-2 酸処理 MMT への原料 MMT 種の影響検討

モンモリロナイトの基本性質と"S-A"適正

ところで、MMT は天然物であるがゆえに、同一の粘土鉱物と分類されながらも大きな組成の違いを持つ、(表 2-1-6)にはベンクレイ SL と比較したベンクレイ KK とクニピア F の化学組成分析結果を示した。特に、その違いは、8面体シートの同型置換量であり、Mg や Fe の含量で判断されるものである(13)。しかし、Al の含有量が違っても、ベンクレイ KK とクニピア F の定量的ハメット滴定の結果は強酸を持たないというものであり、これはベンクレイ SL と同様の結果であった。

表 2-1-6. Physico-chemical properties of clay minerals.

Clay mineral	Element (wt%)							SA[a)]	H_2O[b)]
	Si	Al	Mg	Fe	Na	Ca	K	(m^2/g)	(wt%)
Benclay KK	31.5	8.9	2.0	1.9	2.9	NA[c)]	NA	80.8	0.08
Kunipia F	30.9	12.2	2.1	1.5	2.7	1.3	1.3	7.7	0.05
Benclay SL[d)]	32.9	8.8	2.2	2.8	2.2	NA	NA	73.8	0.17

a) Surface area determined by nitrogen adsorption (BET).

b) H_2O content of dried clay mineral sample determined by Karl Fischer analysis at 200 °C.

c) "NA" in the table indicates "not analyzed".

d) Benclay SL data from reference (Tayano *et al.*[27])

次に、(図 2-1-8)はベンクレイ KK とクニピア F の XRD パターンを示した。これらはベンクレイ SL と同様に典型的な MMT の構造をもつ。また、ベンクレイ SL とベンクレイ KK はクリストバライトをクニピア F は石英をそれぞれ不純物として含有していた[13,47]。これらの分析結果をみると、クニピア F とベンクレイ KK はベンクレイ SL に対して MMT の含有率が高いことが分かる。

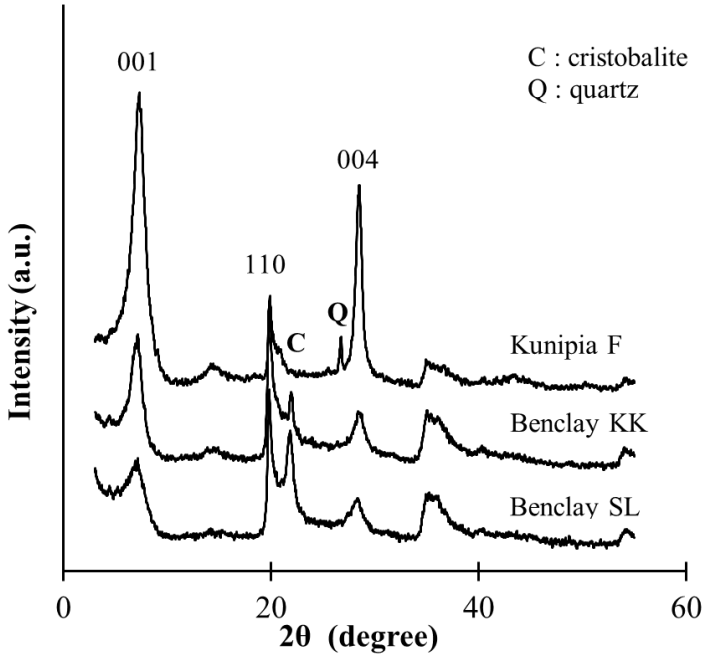


図 2-1-8. XRDs of three different montmorillonites.

これらの粘土は未乾燥の状態で供給されている（図 2-1-9a）。（層間距離は 12.6nm）（カールフィッシャーの水分量は 16.3wt%）、この量は過去の文献値と同じであった[3,5]。一方、（表 2-1-6）（図 2-1-9b）に示したように乾燥を施したものは、カールフィッシャーの水分量も少なく、層間距離も乾燥された MMT 値である、9.7nm を示した。

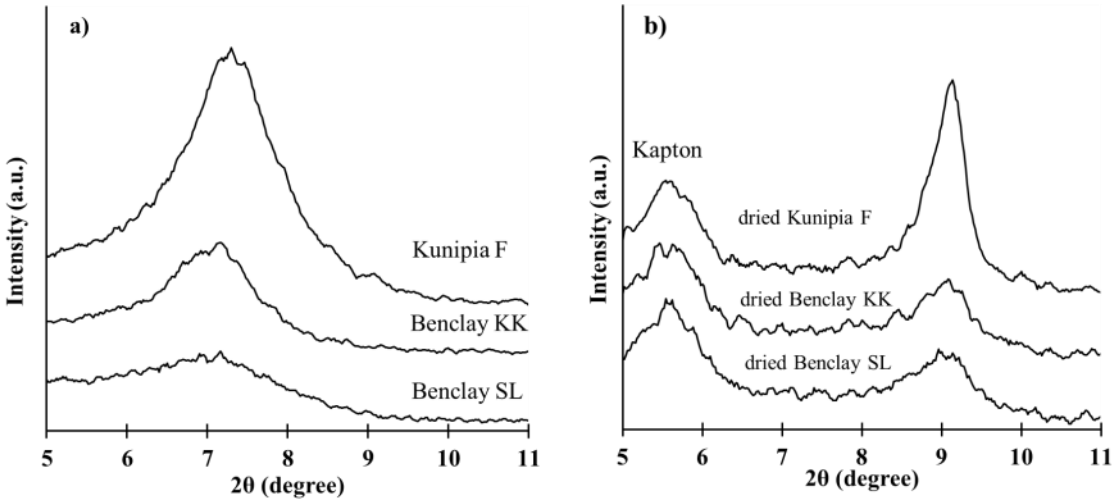


図 2-1-9. Interlayer distance change induced by drying the montmorillonites.
a) non-dried montmorillonite, b) dried montmorillonite at 200 °C for 2 h

また、それぞれの粘土では大きな表面積の違いが観察された。特にクニピア F の表面積は他の二つより1オーダー低い。スメクタイトの BET 測定は外部の表面のみを見ている。これは、底面や端面であり、内部の層間を見ているものではないと言われている[48]。すなわち、表面積の小さいクニピア F はベンクレイ SL やベンクレイ KK と比較して端面の分率が小さいことが示唆される。

さらに、表面積の違いを理解するために一次粒子のサイズを調査した。(図 2-1-10)は水による粘土の一次粒子の分散径を示している。それぞれの粘土は異なる分散径を持っていた。ベンクレイ SL やベンクレイ KK はサブミクロン、クニピア F はミクロンサイズであった。小さい粒子は大きな端面の分率をもっており、それは大きな表面積に起因する。

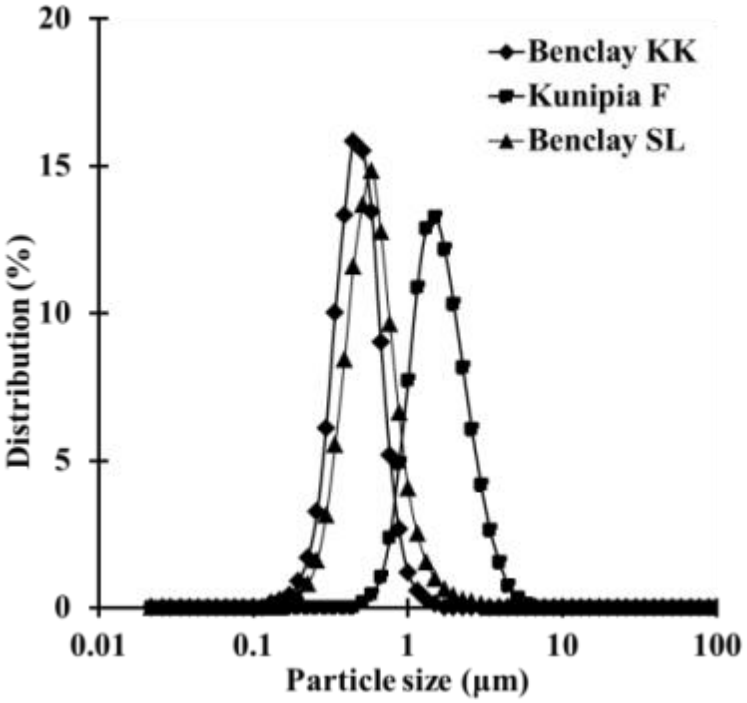


図 2-1-10. Primary particle size distribution of the montmorillonites.

それぞれの原料 MMT で大きな性質の違いが確認された、これは天然物のためである。先に示した様に、端面は酸処理 MMT において、活性メタロセン種をつくるために重要な部分である。これは、端面の高い反応性と一致する[49,51]。これに基づくと、クニピア F は端面部分の面積が小さいことから、相対的に poor なパフォーマンスの触媒を生み出すことが予言される。

3種の MMT の基本物性の違いは、粒子径、MMT 純度、イオン交換容量(同型置換量)である。今後、これらの違いが"S-A"に及ぼす影響を探ってゆく。

原料 MMT の基本性質の違いと酸処理挙動の違いの確認

ここでは、3種の MMT の酸処理を行った。結果を対照としたベンクレイ SL の結果とともに(表 2-1-7)に示した。

ベンクレイ SL での変化と同様に、ベンクレイ KK、クニピア F とも酸処理時間の増大とともに Al/Si 比が小さくなった。言い換えると、Al 溶出量(△Al)が大きくなった。(図 2-1-11a)には Al 溶出量の反応時間依存性を示した。これをみるとクニピア F は他の粘土に比べて溶出速度が遅いことが分かった。これは、未処理クニピア F は SA が小さく粒子が大きいことから推測したように、端面が少ないことに起因すると考えられる。しかしながら (図 2-1-11b)で示した酸処理による表面積の増加は Al 溶出量とは完全には一致しないようである。

表 2-1-7. Properties of acid-treated montmorillonites.

samples	reaction time (h)	Al/Si (mol/mol)	ΔAl[a)] (%)	PV (cm^3/g)	SA (m^2/g)	pka< -3.0 (μmol/g)	pka< -5.6	pka< -8.2	H_2O (wt%)
Benclay KK	0	0.319	0.0	0.140	80.8	ND[b)]	ND[b)]	ND[b)]	0.08
KK-1	0.67	0.276	13.5	0.240	209	430	220	210	-
KK-2	2.50	0.233	27.0	0.339	287	410	240	180	0.12
KK-3	5.00	0.156	51.1	0.494	358	500	270	210	-
Kunipia F	0	0.413	0.0	0.040	7.7	ND[b)]	ND[b)]	ND[b)]	0.05
F-1	2.00	0.364	11.9	0.193	131	460	260	90	-
F-2	5.00	0.296	28.3	0.287	176	160	420	150	0.17
F-3	8.00	0.224	45.8	0.411	204	520	510	160	-
Benclay SL	0.0	0.274	0.0	0.209	73.8	ND[b)]	ND[b)]	ND[b)]	0.17
SL-1	0.52	0.268	2.2	0.259	185	520	230	150	-
SL-2	1.00	0.233	15.2	0.312	209	240	210	110	-
SL-3	3.70	0.173	36.8	0.379	248	300	220	110	-
SL-4	8.00	0.096	65.0	0.535	283	630	300	150	-
SL-5	16.3	0.054	80.3	0.598	286	700	90	90	-

a) ΔAl is the percentage of Al cation extracted by acid treatment as defined by:

$$\Delta Al = (1 - \frac{(Al/Si)_t}{(Al/Si)_0}) \times 100$$

where, $(Al/Si)_0$ and $(Al/Si)_t$ are the Al/Si ratios of the initial (raw) montmorillonite and the acid-treated material for a specific acid treatment reaction time (t), respectively.

b) "ND" in the table indicates "not detected".

また、(図 2-1-11c)に示したようにすべての原料 MMT にハメット滴定で観察できる強酸点は存在しない。しかしながら、酸処理を行うと即座に強酸点が形成された。2-2 で報告するが、酸処理 MMT の Al カチオン溶出は層状構造の端面で起こることを分析的に確認した。さらに、Al カチオン溶出により端面に強酸点が現れ、端面に小細孔が形成され全体の細孔径分布が変化することも捕まえている。(Scheme2-1-1)

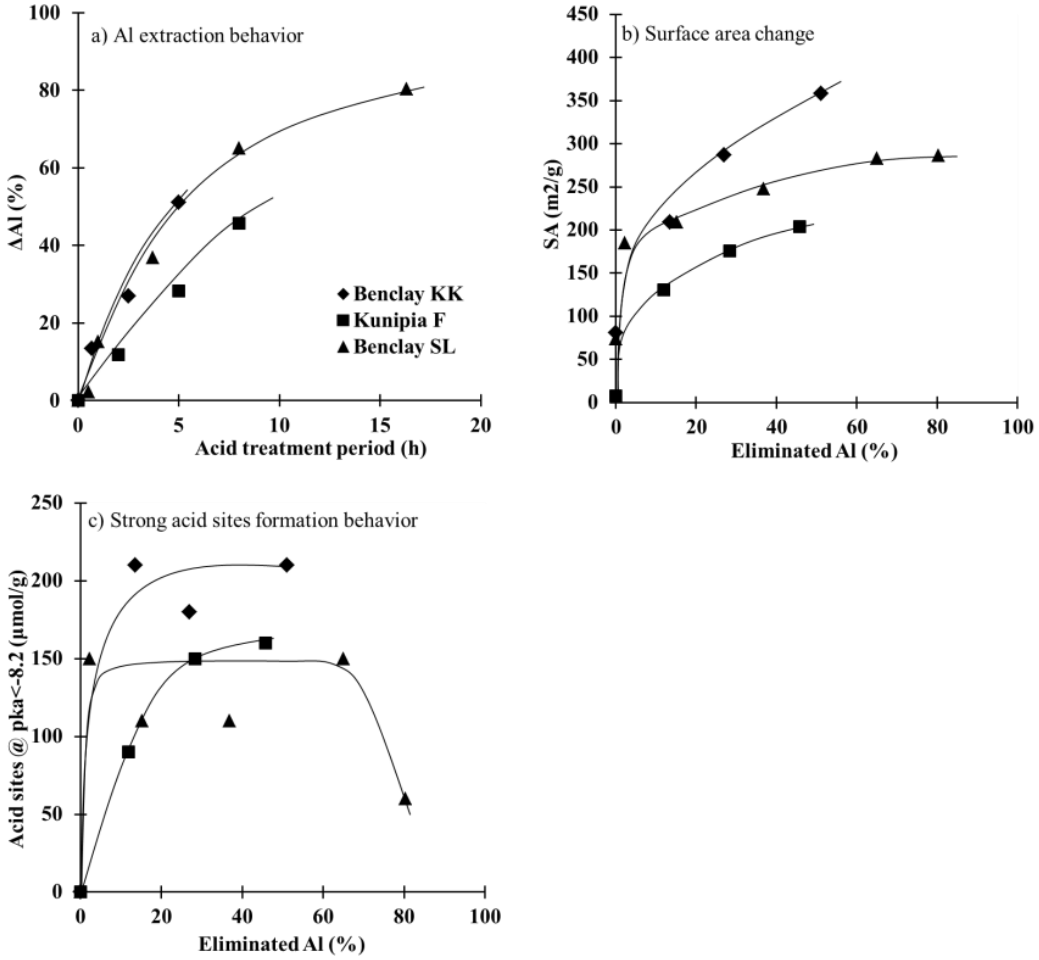


図 2-1-11. Effects of acid treatment on montmorillonite's properties.
a) Al extraction behavior, b) Surface area change, c) Formation behavior of strong acid sites

原料 MMT の基本性質の違いと触媒性能の関係

ここでは、酸処理 MMT の特徴とこの酸処理 MMT を用いて調製した触媒の PP 重合性能の関係づけを行った。(表 2-1-8)は各種酸処理 MMT から調製した触媒の PP 重合活性と生成ポリマーの性質を纏めたものである。

ベンクレイ KK やクニピア F の原料粘土から合成した触媒にもある程度の Zr が担持された。しかし、それらの PP 重合活性は著しく低かった。これより、原料粘土上の Zr は活性化に効果的でないと言える、なぜなら、原料粘土には強酸点が無く、Zr の活性化ができないからである。一方、酸処理 MMT で合成された触媒の Zr 含量と PP 重合活性は原料 MMT の場合と比較して大きく向上した。この挙動は、ベンクレイ SL の場合と全く同じである[27]。それ故、活性向上効果は粘土ソースの違いには無関係で強酸点の存在に起因すると確認できた。

しかし、活性レベルの絶対値は粘土の種類で異なり、その順序は、クニピア F＜ベンクレイ SL ＜ベンクレイ KK であった。一方、融点、分子量、分子量分布、立体規則性のような生成ポリマーの物性は三種の MMT すべてでほぼ同じであった。これは、活性化されたメタロセン錯体の化学的性質が MMT の種類や酸処理の強度によって変化しないと示唆している。別の言葉でいうと、活性ジルコニウムカチオンの化学的性質は MMT の種類では全く変化しないということである。結論として、活性レベルの違いはそれぞれの MMT における活性点数の違いによるといえる。

表 2-1-8. Propylene polymerization activities and the resulting polymer's properties, obtained using three different montmorillonite-based support activators.

samples	[Zr][a)] (μmol/g)	Activity[b)] (g-PP/g-cat)	Tm[c)] (°C)	Mw[d)] $\times 10^3$	Mw/Mn[d)] (-)	Stereo regularity[e)] [mmmm]	2,1-	1,3-
Benclay KK	3.1	84	NA[f)]	NA[f)]	NA[f)]	>99.9	1.1	<0.1
KK-1	23.0	1411	NA[f)]	NA[f)]	NA[f)]	NA	NA	NA
KK-2	23.0	1655	150.5	304	2.7	>99.9	1.1	<0.1
KK-3	26.3	2070	NA[f)]	NA[f)]	NA[f)]	NA[f)]	NA[f)]	NA[f)]
Kunipia F	2.2	1	NA[f)]	554	3.2	NA[f)]	NA[f)]	NA[f)]
F-1	8.7	496	150.2	310	3.3	>99.9	1.1	<0.1
F-2	13.2	982	150.2	300	2.6	NA[f)]	1.1	<0.1
F-3	18.8	707	149.4	310	2.9	99.9	1.1	<0.1
Benclay SL	9.1	29	NA[f)]	315	2.8	99.9	1.0	<0.1
SL-1	18.6	1299	150.7	309	2.7	99.6	1.1	0.1
SL-2	NA	1250	NA[f)]	NA[f)]	NA[f)]	NA[f)]	NA[f)]	NA[f)]
SL-3	NA	1449	150.4	309	3.3	99.9	1.1	<0.1
SL-4	21.9	1317	NA[f)]	NA[f)]	NA[f)]	NA[f)]	NA[f)]	NA[f)]
SL-5	17.5	852	150.5	296	2.8	996	1.1	<0.1
Control[g)]	-	no polymer	-	-	-	-	-	-

a) Zr content in catalyst as determined by ICP-AES.
b) Propylene bulk polymerization at 70 °C for 1 h without adding hydrogen.
c) Tm (melting point) as determined by DSC.
d) Mw and MWD as determined by GPC.
e) Stereoregularity as determined by ^{13}C-NMR, [mmmm] (mol%), 2,1- and 1,3-insertions (mol%).
f) "NA" in the table indicates "not analyzed".

ベンクレイ SL による先の検討の議論において、活性レベルは強酸量のみではなく小細孔の表面積にも影響されると考えた。検討に用いたメタロセン錯体(Azu-Zr-Cl_2)を活性化するためには、pKa<-8.2 の範囲の強酸点が必要あり、この強酸点(pKa<-8.2)はベンクレイ SL に於いては、Dp<6nm の細孔内に主に形成されることが見いだされた。[27]

ここでは、ベンクレイ SL での考えが他の種類の MMT でも適用できるのかを検討した。(図 2-1-5)で行ったように、細孔を円筒形と仮定し、各細孔径ごとに算出した表面積を小細孔側から積算した値と PP 重合活性の関係を検討すると、ベンクレイ SL の場合と同様に、3種の MMT とし

て考えた場合にも、Dp<6nm の細孔の表面を考えた場合に最も重合活性との相関が良くなった。この解析結果を(図 2-1-12)に示した。

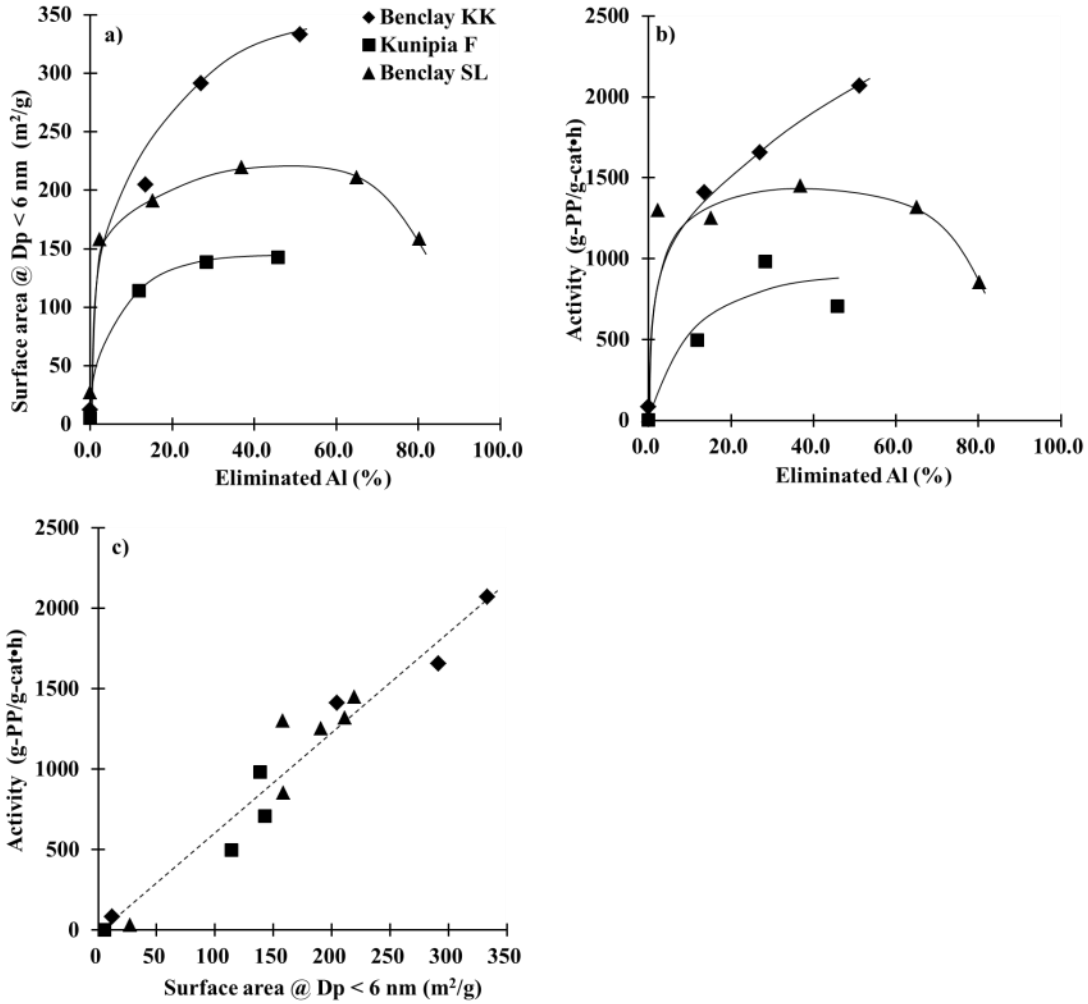


図 2-1-12. Analytical plots of changes in propylene polymerization activity.

a) Specific surface area changes, b) activity by eliminated Al and c) correlation between specific surface area and activity.

(図 2-1-12a)と(図 2-1-12b)とを比較すると、Al 溶出量に対する PP 重合活性の変化(図 2-1-12b)は、同じく Al 溶出量に対する Dp<6nm の表面積の変化(図 2-1-12a)と極めて類似した挙動を示した。事実、PP 重合活性は(図 2-1-12c)に示されたように、Dp<6nm の細孔の表面積増加とともに向上することが示され、3種の MMT のデータポイントは直線になった。このことから、ベンクレイ SL のみでなく、3種の MMT として考えても、メタロセン錯体の活性化に必要な酸点は、酸処理によって形成される小細孔(ここでは、Dp<6nm)にあるといえる。

2-1-4 酸処理 MMT 上の強酸点の意義の検討(Al-Free 重合)

先に述べたように、pKa<-8.2 の強酸点を持つ酸処理 MMT(ベンクレイ SL、ベンクレイ KK、クニピア F)は、PP 用の高活性メタロセン触媒を得るために効果的であった。ここでは、酸処理 MMT がメタロセン錯体を活性化させる本質的な性質は、酸処理によって獲得した強酸点であることを再

確認するために、未処理と酸処理のベンクレイ KK を用いて検討を行った。この目的のためには、高橋らがエチレン重合で行った実験方法と同様に[50]、全く有機 Al を使用しない条件で触媒を調製し PP の重合を行った。言うまでもなく、全く有機 Al を使用しない条件で実験をする目的は、MAO-like 化合物のコンタミや非晶性シラノールの有機 Al 変性物が全く形成されない系で PP 重合の能力を確認するためである。実験項に示した様に、不純物の除去のために、大量の Ind-Hf-Me_2（3000 μmol/g-clay）を重合槽に導入した。さらに、200℃、2時間乾燥して含水量が 0.12wt%となった酸処理ベンクレイ KK 0.16gを活性化剤として使用した。ところで、(表 2-1-7)に記載したように、この MMT は 180 μmol/g-clay の pKa<-8.2 の酸量を持っている。

オレフィン重合のためのメタロセン活性種が金属カチオンであることはよく知られている[51-53]。アルキルアルミニウムを含有する触媒系では、このアルキルアルミニウムがメタロセンジクロライド錯体のアルキル化剤として働くことができる。しかしながら、アルキルアルミニウムフリーの系では、金属-アルキル種の形成は不可能である。そのため、この特別な重合試験のための出発物質としてはジメチル化合物(Ind-Hf-Me_2)を使用した。このアルキルアルミニウムフリーの触媒系は 465 g-PP/g-CAT・h の PP 重合活性を示した。比較対照として、酸処理ベンクレイ KK の替りに、未酸処理のベンクレイ KK（水分含量=0.07wt%、ハメットで規定では pKa<-8.2 の酸点なし）を使う以外は同様の条件で重合を行った。結果、PP 重合活性は、9 g-PP/g-CAT・h であり、酸処理粘土の場合に比べて際立って低い結果となった。二つの重合結果は、粘土鉱物の酸点は MAO-like 化合物なしでメタロセン錯体を活性化できることを明確に示した。過去に提案されたメタロセン錯体の活性化メカニズム[51]から考えると、この重合系で PP の重合活性が発現したということは、MMT 上の強酸点は、活性メチルカチオン種を形成するために、ジメチル錯体からメチルアニオンを脱離させる能力があると言える[54]。

最後に、以上の結果から、酸処理 MMT"S-A"がメタロセン錯体を活性化させる本質は、酸処理によって形成された強酸であるといえる。また、この強酸点は、酸処理によって形成された小細孔の中に位置するという結果となった。先人の文献 [19,20,24,26,27,28,29]からも、強酸点は、粘土の酸処理によってモンモリ構造の秩序が壊された部分に位置していると考えられている。また、これらに基づいて、小サイズの細孔の内面はモンモリの種類に依存せず、メタロセン錯体を担持＆活性化する主な場所である強酸点を持つといえる。

2－1－4 結論

酸処理 MMT をベースとする"S-A"を用いた PP 重合用メタロセン担持触媒のメタロセン錯体活性化機能の本質は何かという議論に答えを与えるべく、ベンクレイ SL を酸処理した"S-A"用いて検討を行った。本検討では、MAO ライクな化学種がコンタミする可能性を取り除くために"S-A"の水分含量を極少量に制御した。

酸処理ベンクレイ SL の酸的・形態的性質と PP 重合活性との関係性を検討した結果、メタロセン錯体を活性化するためには、pKa<-8.2 の強酸点が本質的に要求されることを確認した。酸処理はこの強酸点を MMT に付与するために好適であり、この処理は SA と PV の著しい増大という固体触媒の担体としては有効な方向へ MMT の形態を変化させるものでもあった。

酸処理ベンクレイ SL の酸的性質と形態との間には密接な関係があることもつきとめた。小細孔の表面積と強酸点の量の関係から、強酸点は主に小細孔内（Dp<6nm）に形成されると結論付けることができた。また、PP 重合活性は小細孔（Dp<6nm）の表面積が増大したときに増加した。これらの結果から、強酸点は主に小細孔に位置し、この強酸点でメタロセン錯体が活性化されているといえる。

また、MMT は天然物質であるために同じ鉱物に分類されていても、異なる組成、純度(粘土含有量)、一次粒子径を持っている。そこで、これらの違いがベンクレイ SL で得た結果に与える影響をベンクレイ KK、クニピア F を使用して検討した。酸処理による SA・PV の増加や強酸(pKa<-8.2)

の形成は同様であった。しかし、PP 重合の活性は使用した MMT の種類に依存した。ここで、生成した PP のポリマー物性はほぼ同様であったことから、活性の違いは活性点数の違いと判断した。

全ての酸処理 MMT の結果を用いて、触媒活性と微少細孔(Dp<6nm)の表面積との関係をプロットすると比例関係にあることが確認された。これは、他の MMT 種の場合もベンクレイ SL と同様に酸処理で形成される微小細孔(Dp<6nm)内に形成された強酸点でメタロセン錯体の活性化が行われているということを示している。

最後に、酸処理 MMT がメタロセン錯体を活性化させる本質的な性能は、酸処理によって獲得した強酸点であることを再確認するために、未処理(強酸なし)と酸処理(強酸あり)のベンクレイ KK を用いて、全く有機 Al を使用しない条件で触媒の調製、PP の重合を行った。結果、酸処理では良好な活性を示したが、未処理では活性はほとんどなかった。やはり、粘土鉱物上の強酸点はメタロセン錯体活性化の本質といえる。

結論として、酸処理 MMT の形態変化と酸形成の関係は、(Scheme2-1-1)に記したように提案する。

Reference

[1] Y. Suga, Y. Maruyama, E. Isobe, T. Suzuki, F. Shimizu, *US Patent 5308811*, **1994** (Mitsubishi Kasei Corporation)

[2] (a) Y. Suga, Y. Uehara, Y. Maruyama, E. Isobe, Y. Ishihama,T. Sagae, *US Patent 5928982*, **1999** (Mitsubishi Chemical Corporation) (b) Y. Suga, T. Suzuki, T. Sugano,T. Tayano, F. Shimizu, *Kobunshi Ronbunshu* **2002**, *54*, 178. (c) T. Takahashi, H. Nakano, H. Uchino, T. Tayano, T. Sugano,*Polym. Prepr.* **2002**, *43*, 1259.

[3] L. A. Novokshonova, N. Y. Kovaleva, T. M. Ushakova,I. N. Meshkova, V. G. Krasheninnikov, T. A. Ladygina, I. O. Leipunskii, A. N. Zhigach, M. L. Kuskov, *Kinet. Catal.* **2005**, *46*, 853.

[4] H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99.

[5] C. Camejo-Abreu, V. Tabernero, M. D. Alba, T. Cuenca, P. Terreros, *J. Mol. Catal. A* **2014**, *393*, 96.

[6] T. Watanabe, **2009**, Smectite Pp. 69 in: *Handbook of Clays and Clay Minerals, 3rd ed.* (The Clay Science Society of Japan, editor). Gihodobooks, Tokyo.

[7] C. Camejo-Abreu, V. Tabernero, M. D. Alba, T. Cuenca,P. Terreros, *J. Mol. Catal. A* **2014**, *393*, 96, Supporting Information Table S4.

[8] T. Sano, T. Niimi, T. Miyazaki, S. Tsubaki, Y. Oumi, T. Uozumi, *Catal. Lett.* **2001**, *71*, 105.

[9] T. Shinoda, M. Onaka, Y. Izumi, *Chem. Lett.* **1995**, *23*, 493.

[10] T. Shinoda, M. Onaka, Y. Izumi, *Chem. Lett.* **1995**, *23*, 495.

[11] V. Tabernero, C. Camejo, P. Terreros, M. D. Alba, T. Cuenca, *Materials* **2010**, *3*, 1015.

[12] U. Flessner, D. J. Jones, J. Roziere, J. Jajac, L. Storaro,M. Lenarda, M. Pavan, A. Jimenez-Lepez, E. Rodriguez-Castellon, M. Trombetta, G. Busca, *J. Mol. Catal. A* **2001**, *168*, 247.

[13] T. Watanabe, **2009**, Smectite Pp. 65-75 in: *Handbook of Clays and Clay Minerals, 3rd ed.* (The Clay Science Society of Japan, editor). Gihodobooks, Tokyo.

[14] G. E. Christidis, P. W. Scott, A. C. Dunham, *Applied Clay Science* **1997,** *12*, 329-347.

[15] C. Bulent, A. Beytullah, K. Engin, T. Ahmet, E. Erdal, *Química Nova* **2013**, *36*, 955-959.

[16] L. L. Belćhinkaya, O. V. Voishchewa, G. A. Petukhova, L. T. Len, V. Y. Khokhlov, V. F. Selemenev, *Russian Chemical Bulletin, International Edition* **2011**, *60*, 1820-1826.

[17] P. Wu, C. Ming, *Spectrochimica Acta PartA: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2006**,

63, 85-90.
[18] J. Madejová, J. Bujdák, M. Janek, P. Komadel, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **1998**, *54*, 1397-1406.
[19] P. Kumar, R. V. Jasra, T. S. G. Bhat, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1995**, *34*, 1440-1448.
[20] C. R. Reddy, Y. S. Bhat, G. Nagendrappa, B. S. J. Prakash, *Catalysis Today* **2009,** *141*, 157-160.
[21] M. Maeno, K. Kanao, T. Yanoh, H. Fujikawa, *Journal of the Clay Science Society of Japan* **1993**, *33*, 130-137.
[22] C. N. Rhodes, D. R. Brown, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1992**, *88*, 2269-2274.
[23] C. N. Rhodes, D. R. Brown, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1993**, *89*, 1387-1391.
[24] T. Shinoda, M. Onaka, Y. Izumi, *Chemistry Letters* **1995**, *24*, 493-494.
[25] T. Shinoda, M. Onaka, Y. Izumi, *Chemistry Letters* **1995**, *24*, 495-496.
[26] T. Tayano, H. Uchino, T. Sagae, S. Ohta, S. Kitade, H, Satake, M, Murata, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2016**, *420*, 228-236.
[27] T. Tayano, H. Uchino, T. Sagae, K. Yokomizo, K. Nakayama, S. Ohta, H. Nakano, M. Murata, *Macromolecular Reaction Engineering* **2016,** DOI: 10.1002/mren.201600017
[28] V. Tabernero, C. Camejo, P. Terreros, M. D. Alba, T. Cuenca, *Materials* **2010**, *3*, 1015-1030.
[29] U. Flessner, D. J. Jones, J. Roziere, J. Zajac, L. Storaro, M. Lenarda, M. Pavan, A. Jimenez-Lopez, E. Rodriguez-Castellon, M. Trombetta, G. Busca, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2001**, *168*, 247-256.
[30] T. Keii, **1981** Solid acid and solid base. Pp. 267-290 in: *Catalyst Chemistry* (Keii, T., editor). Tokyo Kagaku Dojin, Tokyo.
[31] T. Watanabe, **2009**, The clay in the chemical related fields. Pp. 545-549 in: *Handbook of Clays and Clay Minerals, 3rd ed*. (The Clay Science Society of Japan, editor). Gihodobooks, Tokyo.
[32] L. Zatta, P. L. Ramos, F. Wypych, *Applied Clay Science* **2013**, *80-81*, 236-244.
[33] Y. Z. Yao, S. Kawi, *Journal of Porous Materials* **1999**, *6*, 77-85.
[34] D. R. Brown, C. N. Rhodes, *Catalysis Letters* **1997**, *45*, 35-40.
[35] C. Catrinescu, C. Fernandes, P. Castilho, C. Breen, M. M. L. C. Ribeiro, I. P. P. Cansado, *Applied Catalysis A: General* **2013**, *467*, 38-46.
[36] T. Cseri, S, Békássy, F. Figueras, E. Cseke, L-C. de Menorval, R. Dutartre, *Applied Catalysis A: General* **1995**, *132*, 141-155.
[37] T. Sugano, N. Iwama, E. Isobe, T. Suzuki, Y. Maruyama,S. Hayakawa, H. Shoda, M. Kashimoto, T. Kato, T. Aoshima,S. Nishimura, Y. Suga, S. Sieber, *US Patent 6252097*, **2001** (Mitsubishi Chemical Corporation).
[38] J. Rohmann, W. A. Hermann, *EP Patent, Publication number EP0320762A,* **1989**
[39] T. Tsutsui, N. Ishimaru, A. Mizuno, A. Toyota, N. Kashiwa, *Polymer* **1989**, *30*, 1350-1356.
[40] SUD-CHEMIE AG, a commercial products catalog.
[41] M. Ayoub, A. Z. Abdullah, *Catal. Commun.* **2013**, *34*, 22.
[42] Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd, a commercial products brochure.
[43] C. N. Rhodes, D. R. Brown, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1992**, *88*, 2269.
[44] C. N. Rhodes, D. R. Brown, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1993**, *89*, 1387.
[45] T. Watanabe, **2009**, Pp. 236 in: *Handbook of Clays and Clay Minerals, 3rd ed*. (The Clay Science Society of Japan, editor). Gihodobooks, Tokyo.

[46] T. Tayano, *Shokubai* **2004**, *46*, 633.
[47] J. M. Elzea, S. B. Rice, *Clays and Clay Minerals* **1996**, *44*, 492-500.
[48] T. Watanabe, **2009**, Surface area measurement. Pp. 401-411 in: *Handbook of Clays and Clay Minerals, 3rd ed.* (The Clay Science Society of Japan, editor). Gihodobooks, Tokyo.
[49] T. Watanabe, **2009**, Scanning probe microscope. Pp. 325-329 in: Handbook of Clays and Clay Minerals, 3rd ed. (The Clay Science Society of Japan, editor). Gihodobooks, Tokyo.
[50] T. Takahashi, H. Nakano, H. Uchino, T. Tayano, T. Sugano, *Polym. Prepr.* **2002**, *43*, 1259-1260.
[51] E. Y-X. Chen, T. J. Marks, *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1391−1434.
[52] M. Bochmann, *Organometallics* **2010**, *29*, 4711–4740.
[53] K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, N. V. Semikolenova, V. A. Zakharov, J. Brand, C. Alonso-Moreno, M. Bochmann, *Journal of Organometallic Chemistry* **2007**, *692*, 859–868.
[54] H. Nakano, T. Takahashi, H. Uchino, T. Tayano, T. Sugano, **2006** Polymerization behavior with metallocene catalyst supported by clay mineral activator. Pp.19-24 in: *Progress in Olefin Polymerization Catalysts and Polyolefin Materials* (T. Shiono, K. Nomura and M. Terano, editors). Reviews in 1st Asian Polyolefin Workshop, Nara, Japan, Dec. 7-9, 2005, Elsevier B. V., the Netherlands.

2-2. 活性点の解明

2－2－1 序論(背景と目的)

2-2 章では、先に示した二つ目の課題である酸処理 MMT 触媒の活性点の物理的な位置の解明について論じる。

まず、活性点位置を議論する前に、これを考える前提として、MMT を酸処理することで起こる化学的・物理的変化が MMT 上の何処で起こるのかを検討した。酸処理が MMT に与える化学的・物理的変化は、2-1 章のイントロに示した様に多くの MMT を用いて行われている。その結果、酸処理による MMT の変化の事実は報告されているが、Angaji が彼らの論文で指摘しているように、形態の変化という観点で検討・報告された例は非常に少ない。[1,2]

次に、粘土担持触媒の活性点位置に関する過去の報告を紹介する。Weiss らは[3]は、MMT8 面体層からの Al カチオン溶出によって形成されたシリカ層端面の非晶性の OH 基がアルキルアルミニウムを担持するサイトであり、ここに反応した有機アルミニウムがメタロセン錯体を活性化するという考えを提案している。また、MMT の酸処理は、SA や PV 増加といった形態的な変化を導出する[4-8]。そのため、活性種の位置は MMT の形態的な変化と密接に関係していると Weiss らは[3]提案している。しかし、この考えを明確に検証した報告はなく、この考えは類推の域をでていない。一方、黒川らは、Mg^{2+}カチオンで層間イオンを交換した合成マイカを使用したときのエチレン重合プロセスでは、メタロセン錯体は粘土の層間にインターカレートしており、この錯体がエチレンを重合していると報告している[9]。ここに示した二つの活性点位置の提案は大きく異なっている。触媒メカニズムの解明と触媒性能の改良のためには活性点の位置を正確に同定することは重要である。しかし現状では、粘土鉱物担持メタロセン触媒において、活性点が何処の位置にあるかは研究されるべき課題として残っている。

この議論のゴールを求めて、活性点の位置を決めるための分析的検討を行った。これは、粘土鉱物の化学処理と重合過程によって引き起こされる化学的・構造的変化を調べることによって行った。化学処理された MMT と JPC によって開発されたメタロセン錯体からなる PP 重合触媒を本検討の例として選択した[10]。

ここで、MMT 酸処理でおこる化学的・物理的変化が MMT 粒子のどこでおこっているのかを確認するために種々の分析を行った。最初に、STEM-EDS により、酸処理 MMT 薄片の元素マッピングを行い、粘土薄片の何処からアルミニウムカチオンが溶出するのかを調査した。次に、単層にまで劈開させた未処理、酸処理 MMT の形態を AFM により観察した。また、これらの画像の検証のため、分子動力学を用いたシミュレーションをおこない形態の変化を理論計算からもサポートした。さらに、塩基性化合物を用いた滴定と XRD の組合せにより、酸処理で形成する強酸点の位置を検討した。

その後、活性点位置を知るために、触媒調製工程ごとの試料の XRD 測定を行い、粘土処理剤の層間へのインターカレーションを確認した。さらに、それらの試料、特に微量の PP を重合させた粘土担持触媒を TEM で観察し、生成 PP の位置を特定することによって、活性点の位置を調査した。

2－2－2 実験項

物質

粘土鉱物

ベンクレイ SL (水澤化学工業社製：造粒品)、クニピア F(クニミネ工業社製)を MMT の原料として用いた。原料粘土は、使用の前に真空下 200℃で 2 時間乾燥した。

メタロセン化合物

rac-(ジメチルシリレン)ビス[1,1-{2-メチル-4-(4-クロロフェニル)-4-ヒドロアズレニル}] ジルコニウム ジクロリドは、2-1 章と同様に特許公報に記載の方法に基づいて合成・帰属を行った。

他試薬

本章で用いたヘプタン、トルエン、ヘプタン希釈トリイソブチルアルミニウム(TiBA)、濃硫酸、アントラキノン、2-ベンザルアセトフェノン、2,6-ジメチルピリジンは 2-1 章と同様のものを同様の処理をして使用した。

触媒の合成

クニピア F の硫酸処理

機械式撹拌装置、水冷却器、温度計を組み込んだ2L の四つ口セパラブルフラスコを硫酸処理に使用した。蒸留水(850 ml)と濃硫酸(250 g)をフラスコに導入し、オイルバスを用いて 90℃に加熱した。ここに、クニピア F(150 g)を添加して処理を開始した。反応混合液中の硫酸濃度は 20 wt%とした。2 時間後、固体成分をろ過で採取し、スラリーの pH が 4 以上になるまで冷蒸留水で繰り返し洗浄した。得られた粘土鉱物のケーキは 120℃、終夜で乾燥した。乾燥紛体の凝集物を取り除き、残った粉体は、200℃、2 時間、真空乾燥を行った。この試料は KF(1)と名付けた。KF(2)と KF(3)は同様の方法で合成した。異なる条件は酸処理時間であり、KF(2)は 5 時間、KF(3)は 8 時間とした。

塩基滴定に用いた酸処理クニピアFは、2-1 章の実験項記載の酸処理方法において、原料粘土としてクニピアFを用いて5時間の酸処理をしたものを使用した。

ベンクレイSLの酸処理

AFM 分析のために、二つの酸処理ベンクレイ SL 試料を、以下の手法によって調整した。機械式撹拌装置、水冷却器、温度計を組み込んだ3L の四つ口セパラブルフラスコに 2600 ml の蒸留水を導入した。その後、ベンクレイ SL(100 g)を添加し、室温で完全に分散させた。その後、140 g(酸の濃度で 5 wt%となるように)の濃硫酸を導入し、オイルバスで水が還流するように加熱した。混合液は還流下２或いは９時間処理し、その後室温まで冷却した。固体成分をろ過で採取し、2000 ml の冷蒸留水で4回洗浄した。

酸処理クニピア F の TiBA 処理

すべての操作は、シュレンク技術を使って乾燥窒素雰囲気下で実施した。機械式撹拌装置を組み込んだ1Lの三つ口フラスコに 20 g の KF(2)と 73 ml の乾燥ヘプタンを導入した。この分散液に、TiBA のヘプタン溶液(50 mmol)を加え、25℃で 1 時間撹拌した。その後、上澄み液をデカンテーションで除去し、固体成分を 900 ml のヘプタンで 2 回洗浄した。更に、固体成分は真空下、40℃で乾燥した。得られた試料は KF(4)と名付け、乾燥窒素雰囲気下で貯蔵した。

酸処理クニピア F を用いた担持メタロセン触媒の合成

すべての操作は、シュレンク技術を使って乾燥窒素雰囲気下で実施した。撹拌装置付き 100 ml 三つ口フラスコに、0.7 g の KF(2)と 5 ml のヘプタンを導入した。その後、TiBA のヘプタン溶液(1.66 mmol)を添加し、混合物を 25℃で 1 時間撹拌した。上澄み液をデカンテーションで除去し、固体成分を 90 ml のヘプタンで 2 回洗浄した。次に、TiBA のヘプタン溶液(122 μmol)と Azu-Zr-Cl_2 のヘプタン溶液(28 μmol)を導入した。この混合物を室温で 1 時間反応させた。その後、上澄み液をデカンテーションで除去し、固体成分を 90 ml のヘプタンで 2 回洗浄した。更に、固体成分は真空下、40℃で乾燥した。これで、メタロセン担持触媒:KF(5)を得た。

微量ポリプロピレン含有触媒試料の作成

すべての操作は、シュレンク技術を使って乾燥窒素雰囲気下で実施した。機械式撹拌装置を組み込んだ1Lの三つ口フラスコ内で、160ml のヘプタンにより 12 g の KF(2)の分散液を作製した。更に、TiBA のヘプタン溶液(30 mmol)を分散液に加え、室温で 1 時間撹拌した。上澄み液をデカンテーションで除去し、固体成分を 900 ml のヘプタンで 2 回洗浄した。次に、TiBA のヘプタン溶液(1.44 mmol)と Azu-Zr-Cl_2 のトルエン溶液(360 μmol)を続けてフラスコに導入し、室温で 0.5 時間反

応させた。分散液の液相を除去し、固体は乾燥トルエンで2回洗浄した。真空下、40℃で溶媒を除去し、乾燥メタロセン担持触媒を得た。

微量のポリプロピレンを含有した触媒は、短時間の気相重合によって得た。機械式撹拌装置と三方コックを取り付けた 500 ml の三つ口フラスコに、前述した担持メタロセン触媒を導入し、0℃で緩やかに撹拌した。ここで、プロピレンと窒素（全ガス量は 2.55 L、プロピレンと窒素の体積比は大凡 3 である）の混合ガスで満たしたゴム風船を三方コックに接続した。混合ガスは、コックを通してフラスコ内に導入し、導入してすぐに、気相部は窒素によって置換した。重合プロセスの停止は数秒というとても短い時間で行い、触媒固体中のポリマー含有量を最小化した。得られた固体は更なる処理をせずに使用した。この方法により、微量プロピレン含有触媒試料（KF(6)）が得られた。

予備重合触媒の合成

すべての操作は、シュレンク技術を使って乾燥窒素雰囲気下で実施した。機械式撹拌装置を組み込んだ1Lの三つ口フラスコに 20 g の KF(2)を 129 ml のヘプタンで分散液として導入した。その後、TiBA のヘプタン溶液(30 mmol)を分散液に加え、室温で 1 時間撹拌した。上澄み液をデカンテーションで除去し、固体成分を 900 ml のヘプタンで 2 回洗浄した。次に、TiBA のヘプタン溶液(2.4 mmol)と Azu-Zr-Cl_2 のトルエン溶液(600 μmol)を続けてフラスコに導入し、室温で 1 時間反応させた。その後、触媒分散液の全体積が 500 ml となる様にヘプタンを追加し、分散液は機械式撹拌装置と温度制御装置のついた 1 L のオートクレーブに移送した。

予備重合は、プロピレンを 40℃で 4 時間、オートクレーブに連続的（導入速度:10 g/h）に導入することによって実施した。プロピレン供給を停止した後、未反応のプロピレンを反応させるために重合反応を1時間続けた。ここで、反応混合物を 1 L フラスコに移送し、サイフォン管で液相を除去した。その後、TiBA（12.0 mmol）のヘプタン溶液を機械的撹拌下の触媒被毒の防止剤として濃厚スラリーに添加した。最後に、この混合物は真空下 40℃で溶媒を除去し、予備重合触媒（KF(7)）を得た。

分析 （特性解析）

化学組成

粘土鉱物の Al, Si, Mg, Fe and Na 含有量は、2-1 章と同様に、蛍光 X 線装置（RigakuZNX-100e XRF スペクトロメーター、リガク社製）によって決定した。

ハメット滴定による酸量の測定

原料と化学的に処理された MMT の酸量は、フォトニック マルチチャンネル アナライザー(PMA-11、浜松フォトニック社製)と組み合わせた、自動滴定装置(GT100、三菱化学アナリティック社) を用いて滴定によって測定した。試料(150-250 mg)は乾燥トルエン(5 mL)で分散させ、試験セルに移送した。過剰なハメット指示薬（pKa<-8.2 のためにアントラキノン、pKa<-5.6 のために 2-ベンザルアセトフェノン）を試料分散液に添加した。滴定は、次の条件下で行った。

滴定液：2,6-ジメチルピリジンのトルエン溶液

滴定速度：0.02 mL/min(drop wise)

UV 測定：間隔 = 5 min、波長 = 250-800 nm

塩基性の滴定液の添加によって減少するハメット指示薬の酸性色は UV スペクトルメーターを使ってモニターした。添加滴定液の積算量は、濃度の更なる減少がもはや観測されなくなったときを滴定の終点として記録した。

原子間力顕微鏡(AFM)観察

AFM 画像は、scanning probe microscope(セイコー電子製 SPI3700)を用いて、周囲が空気の雰囲気下の測定で得た。cyclic contact AFM mode はカンチレバーDF-20 を用いて、測定条件(scan range:0.4-5.0 μm, scanner:20 μm)で行った。ベンクレイ SL とそれの酸処理品の試料は、20℃の水中で 30 分間撹拌し 1000 ppm の濃度に調整して使用した。

X 線回折分析

隣接した MMT(KF、KF(2)、KF(4)、KF(5)、KF(6)、KF(7))の層間の距離は X 線回折(XRD)を用いて決定した。測定は次のような条件下で行った:

装置: X 線回折装置(リガク社製 SmartLab)、X 線源:Cu-Kα、

運転条件:40kV、30mA、(Ni フィルター使用);slit: divergence slit 2/3°、scattering slit 2/3°、and receiving slit 0.3 mm;detector scan and resolution(検出器走査速度と分解能):4°/min and 0.02°

調整:クニピア F は 200℃の真空下で2時間乾燥した。その他の試料は更なる処理をせずに使用した。

XRD 測定の間、すべての試料はカプトンウインドウによる気密試料セル(リガク社製)を使って窒素雰囲気に保った。空のセルのバックグランドシグナルは記載データから削除した。

電子顕微鏡分析

装置

Energy-dispersive spectrometer(日本電子株式会社製、JED2300)と Energy-filter spectrometer(GATAN Inc.製、GIF Quantum system)を装着した Field-emission transmission electron microscopy(FETEM)装置(日本電子株式会社製、JEM2100F、200kV FE)を用いて分析を行った。

グリッド作成

イオンスッパッター装置(日本電子株式会社製、JFC1100)を用いて親水化処理をされた試料粒子の固定のために三種のグリッドを作製した。三種のグリッドは、carbon-film-coated copper grid、holey carbon-film-coated copper grid(conventional microgrid)、copper grid coated with plasma-polymerized naphthalene film で被覆された copper grid である。親水化処理は、0.5 kV, 10 mA, 10 s の条件下で行った。

STEM-EDS

Energy-dispersive spectrometer(EDS)装置は、MMT 資料の Al/Si モル比の定量的分析のために使用した。STEM-EDS 測定によって決定された値は以下の様に換算した。三種の粘土鉱物試料(これらは、あらかじめ XRF で測定を行っており、それぞれ、Al/Si=0.17、0.33、0.41 である)を Al/Si 比の標準試料として使用した。標準試料の STEM-EDS 測定のために、資料を蒸留水に分散させ、濃度は 0.05 wt%に調整した。5μL の分散液を carbon-film-coated copper grid の上に滴下し、60℃で1時間乾燥を行った。その後、Al と Si の X 線強度を測定した。EDS スペクトルは以下の条件で得た; STEM mode、倍率=60,000、スリットサイズ=1.5 nm、走査範囲=2 μm×2 μm、継続時間=180 s。XRF 測定値(Al/Si モル比)と STEM-EDS 測定値(Al/Si 強度計測比)との相関関係から、下の様な関係式が導かれた。

XRF 測定値(Al/Si モル比)＝1.027 × STEM-EDS 測定値(Al/Si 強度計測比)

次に、KF(2)を STEM-EDS によって分析した。試料作成とスペクトル測定の条件は、走査範囲を 200 nm×200 nm に変更した以外は先に記載した STEM-EDS の測定と同様に行った。得られた STEM 画像上の選択領域に一致する EDS スペクトルは、先に、STEM 画像を採取し、その後、組成分布を決定するために再度 EDS 分析を実施する方法で取得した。

EFTEM

KF(2)を蒸留水に分散させ、濃度は 0.05 wt%に調整した。5μL の分散液を microgrid の上に滴下し、60℃で1時間乾燥を行った。 Gatan imaging filter を装着した EFTEM 装置を試料の次に示す条件下での炭素マッピングのために用いた;three window method, CK pre-edge-1 of 252 eV, CK pre-edge-2 of 272 eV, CK post-edge of 294 eV, energy gap of 20 eV, and exposure time of 60 s.

TEM

KF と KF(6)の TEM 画像は通常 TEM mode を使って得た。また、別角度からの観察のために、高傾斜ホルダーも使用した。画像採取のための試料は copper grid coated with

plasma-polymerized naphthalene film に EFTEM 分析に使用された方法と同様の方法を用いて固定した。

２－２－３ 実験結果と考察

2-2-3-1 解析用粘土担持触媒の調整法（クニピア F）

2-1 章では、粘土鉱物"S-A"の活性化剤としての本質的特徴が強酸点(pKa<-8.2)であることを論じた。この章では、もう一つの粘土担持触媒における議論である、活性点の位置について検討をした。

まずは、本章で解析に用いた MMT(クニピア F)ベース担持触媒の調製の流れを説明する。PP 重合に使用するクニピア F 担持メタロセン触媒の典型的な合成方法は、（Scheme2-2-1）に示したような四つの段階からなる。

1. Raw material MMT
   ↓ Acid treatment with conc. H_2SO_4/distilled water, Δ
   ↓ Wash with water and drying under vacuum
2. Acid-treated MMT
   ↓ Treatment with alkylaluminum in hydrocarbon solvent at room temp.
   ↓ Wash with hydrocarbon solvent
3. AA-treated MMT
   ↓ Supporting metallocene in hydrocarbon solvent at room temp.
4. Catalyst
   ↓ Pre-polymerization
   ↓ Wash with hydrocarbon solvent and drying under vacuum
5. Pre-polymerization catalyst

Scheme 2-2-1. Typical procedure for synthesizing MMT-supported metallocene catalysts for propylene polymerization.

第一に、原料 MMT は酸（通常、硫酸）で処理される。なぜなら、MMT それ自身は強酸点を殆ど持たないためである。粗製の製品は水で洗い、その後、触媒製造に好ましくない水分を除去するために真空下で乾燥する。次に、酸処理された MMT はその表面に数多く存在する活性水酸基を無害化するためにアルキルアルミニウムで処理されて洗浄される。その後、メタロセン錯体は第二段階で得られた AA（アルキルアルミニウム）処理 MMT に担持される。反応生成物はα-オレフィンを重合できる触媒である。通常、得られた触媒は PP 製造の間、それを安定化させるために、少量のプロピレンと接触させて作られる。この段階は予備重合と呼ばれる。

上述の調製法のそれぞれの段階において MMT に起こる化学的、構造的変化を調査した。

<u>クニピア F の酸処理</u>

MMT の酸処理に関しては、2-1 章で詳しく論じたが、（Scheme2-2-1）で示された合成手法において、MMT に起こる化学的変化の観点からは、酸処理はもっとも重要な段階である。なぜなら、それは、MMT の化学組成と酸的性質を劇的に変化させる。酸処理は粘土鉱物の表面に酸点を形成する一般的な手法であり、いくつかの金属イオンの溶出を含む[11-13]。

ここで、本研究にクニピア F を MMT ソースとして選択した理由は、クニピア F は他の MMT に比べ、大きな一次粒子(底面積)を持ち、粒子の解析に有利と考えたためである。しかし、実験項に記載したように、本章の酸処理は、2-1 章のクニピア F の酸処理とは条件が異なる。得られた酸処理クニピア F の物性に対する酸処理反応時間の影響を調査した。化学組成と酸的性質はそれぞれ蛍光 X 線とハメット滴定を用いて分析した。得られた結果を（表 2-2-1）に示す。

表 2-2-1. Results of chemical analyses and numbers of acid sites of the original and acid-treated MMT samples

Sample			KF	KF(1)	KF(2)	KF(3)
Acid treatment[1]	Time	h	No	2	5	8
Chemical analysis[2]	Na	wt%	2.7	< 0.2	< 0.2	< 0.2
	Al	wt%	12.2	11.6	9.9	8.0
	Si	wt%	30.9	33.2	34.8	37.0
	Mg	wt%	2.1	2.0	1.6	1.3
	Fe	wt%	1.5	1.4	1.3	1.0
Composition	Na_2O	wt%	3.6	< 0.3	< 0.3	< 0.3
	AlO_3	wt%	23.1	21.9	18.7	15.1
	SiO_2	wt%	66.1	71.0	74.4	79.2
	MgO	wt%	3.3	3.2	2.5	2.1
	Fe_2O_3	wt%	2.1	1.9	1.9	1.8
	Others	wt%	5.5	5.8	6.5	6.6
	LOI	wt%	4.1	4.4	4.5	4.8
	Al/Si	mol/mol	0.41	0.36	0.30	0.23
Degree of leaching [3]	$(Al_0\text{-}Al)/Al_0$	%	0	12	28	45
Acid concentration	pKa < -8.2	mmol/g	N.D.[4]	90	150	160
	pKa < -5.6	mmol/g	N.D.[4]	260	420	510

[1] Conditions: $[H_2SO_4]$ = 20 wt%, [KF] = 12 wt%, 90 ºC

[2] Analyzed by XRF

[3] Estimated based on the assumption that Si is not extracted by the acid treatment

[4] Not detected

Al カチオンは反応時間の増加とともに徐々に溶出した、これは酸点形成を伴った。KF は酸点を持たなかったが、約 10%の Al が溶出した KF(1)の場合はいくつかの酸点を形成するために十分な酸処理であり、強酸点（pKa ＜ −8.2）を含んでいた。事実、酸点の濃度は酸処理が進行する（KF(2)、KF(3)のように）と増加する。しかしながら、2つの酸強度の異なるサイトの比率は同じように保持され、およそ 25%であった。それゆえ、酸点周辺の微視的構造は、少なくとも酸強度分布の観点からは、溶出の全体の進行度には依存しない。別の言葉で言うと、個々の酸点の性質は全体の或いは平均的な MMT の性質には依存せず、局所的な性質に依存するようであった。

2-2-3-2 酸処理による Al 溶出場所の特定（STM-EDS による元素マッピング）

酸処理 MMT 薄片における化学組成分布の分析を行った。Al カチオンの溶出は酸点形成の鍵であるから、酸処理 MMT 薄片の元素マッピングは酸点の位置に関する真の証拠を与えると考えた。局所的な化学組成、特にアルミニウムとケイ素の含有量の調査をするために、STEM-EDS を使用して酸処理 MMT のサンプルとして選択した KF（2）の分析を行った。酸処理 MMT は積層構造を持つことから、酸処理 MMT 薄片を得るという目的のために、粘土サンプルを非常に薄いスラリーに分散させることによって、可能な限り層の剥離を試みた。

（図 2-2-1）に KF(2)薄片の STEM 写真を示した。（図 2-2-1）内で数点の分析ポイントを選択し、200×200nm の領域をスキャンしてこれらの点での EDS 分析を行った。得られた組成情報は（表 2-2-2）に示す。ケイ素原子の強度は、検出された数字として示した。アルミニウム原子の強度は、Al/Si と $(Al_0\text{-}Al)/Al_0$ の間の関係に基づいて決定した、想定される溶出度合：$(Al_0\text{-}Al)/Al_0$ は、（表

2-2-2)にリスト化した。6個の選択ポイントのケイ素検出数はほぼ一定して 2000 であること、ケイ素原子は酸処理によって溶出しないことから、選択したポイントは等しい厚みの（等しい層数の）酸処理 MMT であると考えられる。この仮説に基づいて、シグナル強度の厚みへの影響は相殺され、各ポイントの組成は比較できるとみなした。酸処理 MMT 薄片の中心部である測定ポイント#6はアルミ溶出の値がマイナスであった。しかしながら、それはとてもゼロに近く、酸処理 MMT 薄片の中心部の Alカチオン溶出はほとんど進行していないという答えであると解釈した。一方、$(Al_0-Al)/Al_0$ は薄片の周辺部に向かって明確に増加した。それゆえ、クニピア F の酸処理は主にクニピア F 薄片の周辺部(端面)からおこり、酸処理で形成される強酸点は主に端面(周辺部)に位置すると結論できる。

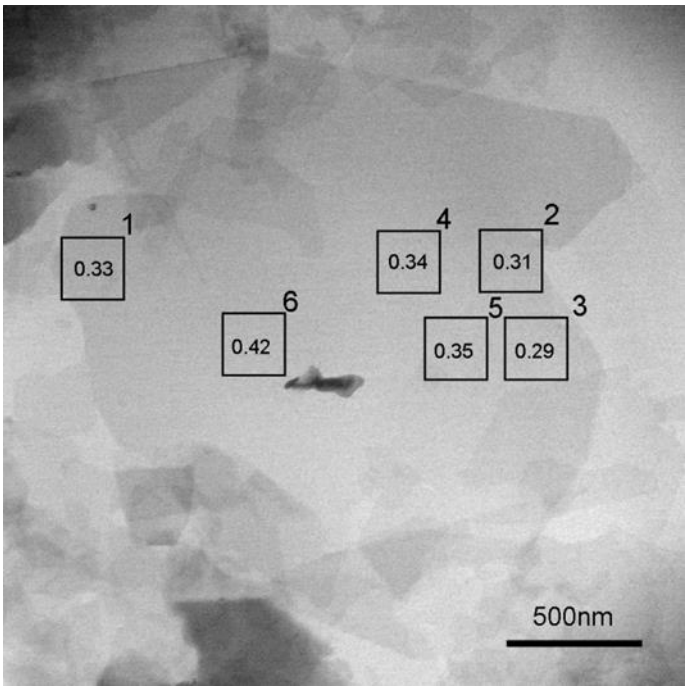


図 2-2-1. STEM-EDS image of KF(2) and the Al/Si ratio as measured at selected points.

表 2-2-2. Local chemical composition at the selected points in Figure 1.

Selected point	No.	Al [count]	Si [count]	Al/Si [mol/mol]	$(Al_0-Al)/Al_0$[1] [%]
Border	1	381	2022	0.33	21
	2	604	1922	0.31	26
	3	534	1806	0.29	30
Middle	4	738	2099	0.34	17
	5	751	2082	0.35	15
Centre	6	850	1952	0.42	-3

[1] Correlation between Al/Si and leaching degree in Table 1 was used to estimate the value.

2-2-3-3 MMT 薄片の AFM 観察

原料 MMT 薄片の AFM 観察

2-1 章で記載したように、PP 重合活性は酸的性質のみではなく、酸処理 MMT の細孔径によっても強く影響された。酸処理によって生じる形態変化のさらなる理解のために、Al カチオンが溶出する MMT 端面部分の形態変化に焦点をあてて、AFM 観察と分子動力学シミュレーションを実施した。

単層構造の MMT を酸処理した場合、酸処理によって層のどの部分が修飾されるのかを理解するために AFM 分析によって検討した。なぜなら、MMT は多くの層が積層された構造をもっているので、それぞれの層における構造変化と積層における構造変化を区別することが必要であった。それゆえ、単層における変化に焦点をあてるために MMT の単層サンプルを調整した。この目的のために、ベンクレイ SL の高希釈分散体を室温で撹拌し、実験項に記載したようにガラスプレート上に滴下した後 AFM によって分析した（図 2-2-2）。

（図 2-2-2a）は広い視野の AFM 写真であり、（図 2-2-2b）は写真中の大きな薄片の拡大図、さらに、a から b の線に沿った厚みのチャートは（図 2-2-2c）に示した。薄片の厚みは 1.4nm と観察された。これは、文献に示された一層の MMT と二層の表面の水分子層からなる層構造の厚みと一致し、さらに、均質な厚みであった[14]。したがって、単層の MMT サンプルを得るという目的は、この手法による調製で成功したといえる。

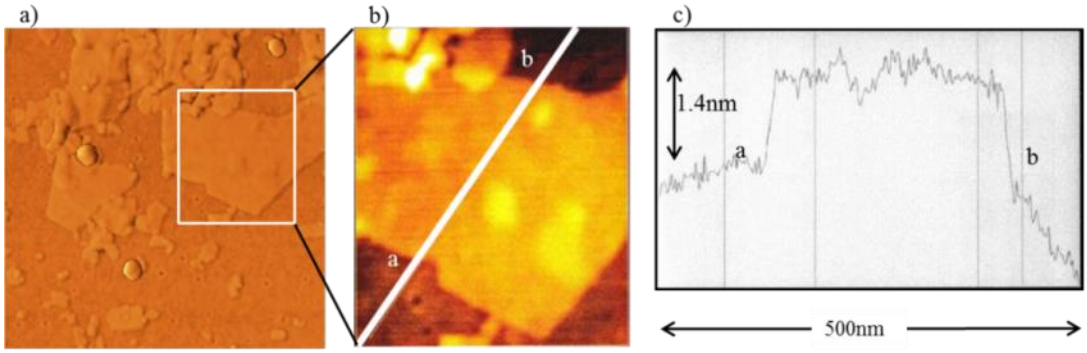


図2-2-2. AFM images of some Benclay SL (natural MMT) platelets prepared by stirring a highly diluted dispersion. a) Wide view of some platelets, b) magnified view of the largest platelet, c) thickness chart along the line from a to b in (b).

酸処理 MMT 薄片の AFM 観察

次に、実験項で記載した様に、酸処理 MMT で同様のサンプルを調製した。化学組成と得られたサンプルの酸的性質は、それぞれ XRF とハメット滴定によって分析した。結果は(表 2-2-3)に纏めた。この検討では、ベンクレイ SL を MMT ソースとして使用した。

表 2-2-3. Sample characteristics for AFM analysis.

Sample	Acid treatment conditions				Composition	Acid site	
	[H_2SO_4] [wt%]	[Solid] [wt%]	Temp [°C]	Time [h]	Al/Si [mol/mol]	pKa < -8.2	pKa > -3.0
Benclay SL	-	-	-	-	0.274	No	Yes
Benclay SL-H1	5.2	3.6	101	2	0.239	Yes	Yes
Benclay SL-H2	5.1	3.5	101	9	0.184	Yes	Yes

（図 2-2-3）はベンクレイ SL-H1 のいくつかの薄片の AFM 写真を示した。（図 2-2-2a）と（図 2-2-3a）の間には際立った違いがあった。（図 2-2-2a）中の薄片は表面が平坦で均一な厚みであったが、（図 2-2-3a）中の薄片は端面に球状の構造を持っていた。（図 2-2-3b）で拡大された薄片の球状部分は原料より厚い構造であることが分かった。

これらを纏めると、それぞれの MMT 層への酸処理の影響に焦点をあて、AFM を用いて解析した結果、酸処理は MMT の端面部分のみに影響し層の厚みを膨らませた。しかし、中央部分には殆ど影響を与えないことが確認された。

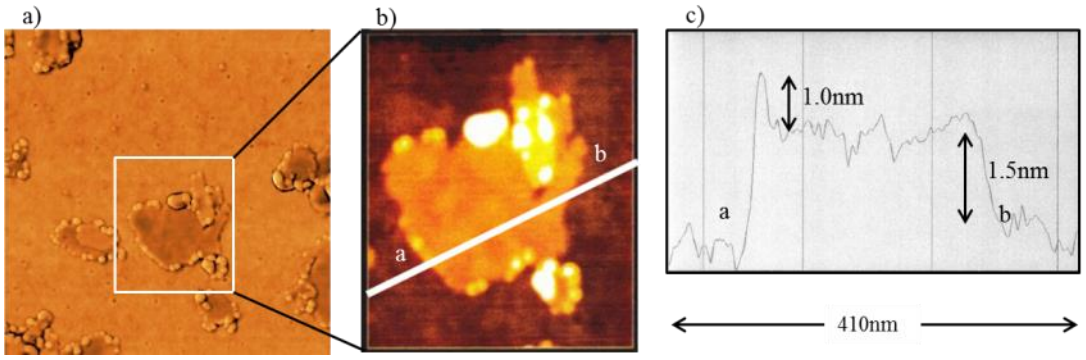


図2-2-3. AFM images of some SL-H1 platelets. a) Wide view of some platelets, b) magnified view of the largest platelet, c) thickness chart along the line from a to b in (b).

これまで記述してきたように、酸処理の反応時間は MMT の化学組成に影響する。化学組成の違いがどのように構造特徴と相関するかについて調査した。（図 2-2-4）において、SL-H1 と SL-H2 の AFM 写真を比較した。より長い反応時間酸処理された MMT 薄片は興味深い特徴を持っていた。MMT 薄片の平坦な部分に対する端面周辺の球状部分の比率は反応時間の増加に伴って増える。反対に、反応時間がより長くなっても、薄片の中央部分で球状構造を観察することはほとんど不可能であった。しかしながら、（図 2-2-4）では薄片の中央部の近辺にいくつかの球状粒子を見ることができる。これらは薄片が重なりあった状態であり、重なり合った薄片の端面に形成された球状粒子が他粒子の中央部の近辺に見えているものである。これは、厚み測定から確認されている。

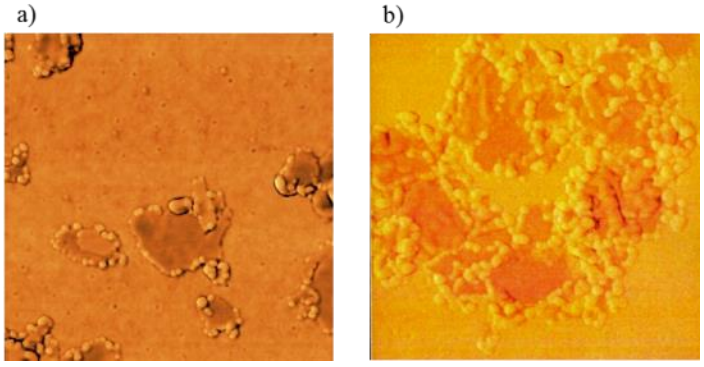


図2-2-4. Morphological differences between AFM images of SL-H1 and SL-H2. a) SL-H1 (acid treatment conditions: 20 wt% H_2SO_4, 90 °C, 2 h), b) SL-H2 (acid treatment conditions: 20 wt% H_2SO_4, 90 °C, 9 h).

結論として、AFM、STEM-EDS の観察は、MMT 薄片の端面部分が酸処理によって Al カチオンを抽出されて化学組成が変化すると同時に、球状構造に変形することを明確に示した。これらの物理的・化学的変化の間には強い相関関係があるようである。

2-2-3-4　粘土酸処理前後の形態に関する分子動力学 simulation

MMTに酸処理で起こることと同様の化学組成的修飾(Alカチオンの溶出)を加えた際に、粘土鉱物の規則的な層構造がどの様に崩壊するのかを検討するために分子動力学シミュレーションを実施した。シミュレーションの条件は以下のように行った。

Substrate: パイロピライト
Lattice constant: a=5.16、b=8.95、c=18.70
Cell size: 8a5b2c(非周期的:non-periodical)
Program: COGNAC[15]、J-OCTA(JSOL Inc., Japan)
Method: Parinello-Rahman method, velocity-Verlet algorithm
Thermal conditions: NPT ensemble, P=0.1MPa, T=300K
Simulation time and time step: 20ps, 1fs[16]

この検討で、分子動力学シミュレーションを実施する粘土鉱物にパイロピライトを選択した。パイロピライトは MMT の簡略化モデルとして使用した。それは、下に示した様に MMT とパイロピライトは、8面体アルミナ層が四面体のシリカ層の間に挟まれているという同じ構造的特徴を持つ。8面体中のカチオンの違いで、化学組成は異なるが、Al カチオンを抜いて構造変化を検討するためにはパイロピライトは8面体中のカチオンが全て Al のため、考えやすいと判断したためである。

パイロピライト:　$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$
MMT:　$(M^+, Ca^{2+}_{1/2})_{X+Y}(Y^{3+}_{2-y}, Mg^{2+}_{y})(Si_{4-x}, Al_x)O_{10}(OH)_2$
　　$M^+=Na^+$ or K^+, $Y^{3+}=Al^{3+}$ or Fe^{3+}, X,Y=一定

分子シミュレーションのための最初の構造は、既に公表されている粘土鉱物のデータベースに基づき、結晶形成モジュールを使って組み立てた[17,18]。(図 2-2-5)は(001)面から見たパイロピライトの安定構造を示した。

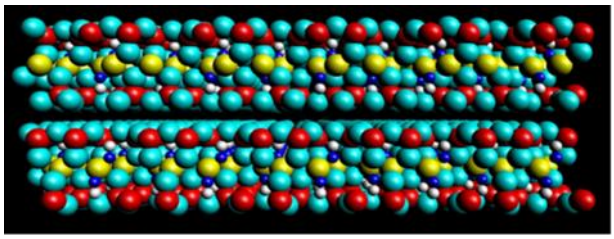


図2-2-5. The stable bulk structure of pyrophyllite. Red: Si, yellow: Al, light blue: O, blue and white: O and H, respectively, of OH group.

次に、上の構造の左半分を、MMT の酸処理後の化学構造に従って修飾を施した。すなわち、8面体全ての Al原子と水酸基を取除いた。加えて、8面体の全ての酸素原子は、モデル構造のトータル電荷がゼロを維持するように水酸基に置換した。上の構造の右側半分は修飾することなしに使用した。修飾された左半分と変化のない右半分を比較することで化学修飾の形態への影響を明確にすることができると考える。最初の構造は(図 2-2-6)に示した。

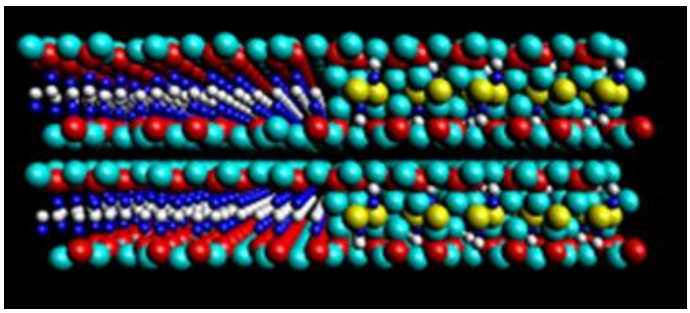


図2-2-6. The starting structure of partially modified pyrophyllite (left half: treated by acid, right half: original).

分子動力学シミュレーションは先に記載した条件のもとに行った。セルのトータルポテンシャルエネルギーとすべての原子のダイナミックな軌道は、水和結晶化合物の分子シミュレーションのための一般的力場として独自に開発された CLAYFF の力場を使って計算した[16]。トータルエネルギーの時間発展から判断して 10ps は緩和のために十分な時間である。ここで、10ps の後も、トータルエネルギーに影響を与える変動はあるが小さなものである。それゆえ、典型的な安定構造として 10ps でのスナップ画像（図 2-2-7）を採用することと決めた。

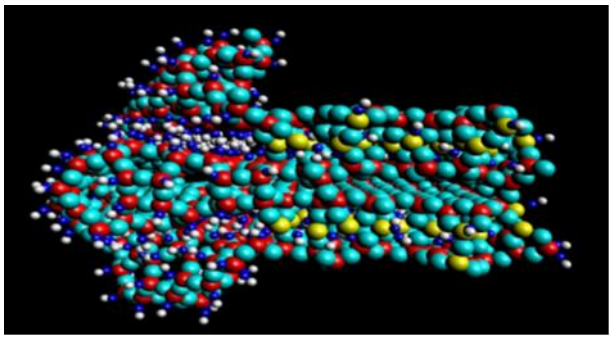


図2-2-7. A typical stable structure of partially modified pyrophyllite at 10 ps.

上述の様に、(図 2-2-7)には二つの構造がある。右半分は変化のないパイロピライトの端面と一致する。これには若干の秩序の乱れはあったが、通常の層構造が残っていた。これに対して、酸処理で修飾されたパイロピライトに一致する左半分は大きく秩序が乱れていた。二つの外側の４面体シリカの層は明らかにフリースペースに向かって捲れていた。二つの内部の４面体シリカの層は球状構造に結合された。なぜなら、外側の層の様に捲れあがる隙間がないため。結果として、酸処理によって修飾された粘土鉱物の１層と積層した層は、未処理品の層よりも厚くなると推測できる。シミュレーションの結果は(図 2-2-3)に示した AFM の結果と一致した。加えて、酸処理が MMT 粒子の端面の捲れ上がりを導くことを確認した。それゆえ、端面部分の捲れ上がりは小細孔と同様に強酸点を生み出す原動力である。

2-2-3-5　酸処理 MMT の酸点位置検討(塩基吸着試験)

ここで、別の方法により、酸処理 MMT 上の強酸点位置を確かめるために、酸処理クニピア F の試料（△Al が 28.3%、pKa<-8.2 の強酸点が 150 μ mol/g-clay）を用いて、2,6-ジメチルピリジンの吸着試験を実施した。この試験の目的は、酸処理 MMT の強酸点が MMT の層間にあるのか、それ以外の場所にあるのかを調べるためである。強酸点と容易に反応する塩基(2,6-ジメチルピリジン)を酸処理 MMT と各種の量で反応させ、この反応物を XRD で分析することで層間距離を測定し、

添加する塩基の量、層間距離の変化から、塩基の層間へのインターカレーション量を求め、強酸の位置を検討した。

（図 2-2-8a）は(001)面付近の酸処理クニピア F の XRD パターンを拡大したものである。2,6-ジメチルピリジン添加前は、2θ=9.1° に回折のピークが現れた。これは、前にも述べたように粘土の層間が開いていないこと示す。しかし、2,6-ジメチルピリジンを添加して行くと、2θ=9.1° のピークは小さくなり、2θ=7.2° の周辺にピークが現れた。この新しいピークは、2,6-ジメチルピリジン分子がインターカレーションすることによって層間が拡大した値とアサインしたものである。(001)面の回折強度の変化による、インターカレーション挙動を調べる努力をした。I_{low} と I_{high} はそれぞれ、2θ=7.2° と 2θ=9.1° の平均強度であり、強度比 $I_{low}/(I_{low}+I_{high})$によって、粘土にインターカレートする 2,6-ジメチルピリジン分子の相対量を推測した。（図 2-2-8b）は 2,6-ジメチルピリジン添加量に対する強度比の変化を表した。2,6-ジメチルピリジン添加量の増加でインターカレーションは一本調

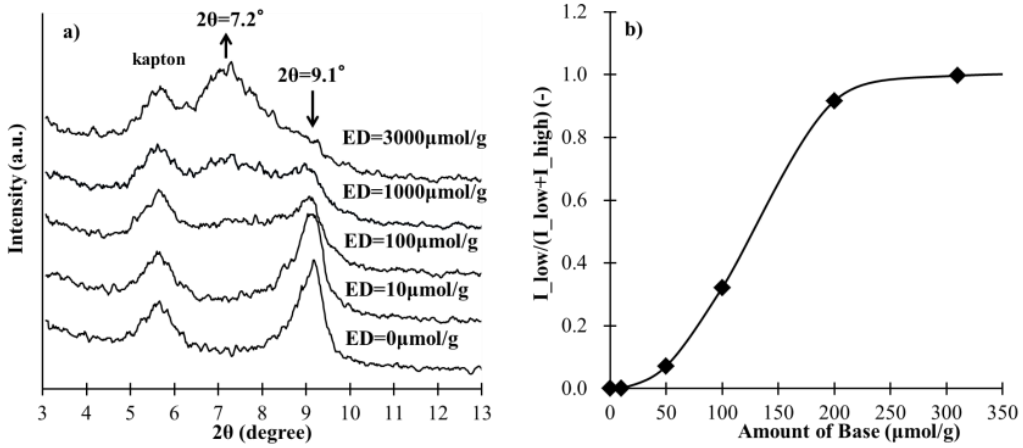


図 2-2-8. Interlayer distance change of acid-treated Kunipia-F by 2,6-dimethylpyridine.
a) d-space change by base amount, b) the intensity ratio change

子で増加した。しかし、強度比の変化はピリジン量に対して、直線的ではなく、S 字型の成長となった。この挙動は、いくらかのピリジン分子は、インターカレーションに使われるのではなく、粘土の表面のトラップされていることを示している。ピリジンの塩基性から、酸処理 MMT の強酸点はピリジンと相互作用する。さらに、ピリジンの吸着は強酸点で起こるべきである。S字型を描くということは、ピリジンは層間ではない場所にトラップされていることを意味しており、結論として、酸処理によって形成された強酸点は、層間以外の部分に形成されると考えることができる。その場所は、これまで、種々の検討で示してきたように、酸処理で化学組成変化や形態変化をおこす、酸処理 MMT 粒子の端面の可能性が高い。

2-2-3-6　重合活性点の位置検討（XRD）

ここからは、酸処理 MMT を用いた担持触媒の活性点位置の検討を報告する。本章の最初に示した様に担持触媒は(Scheme 2-2-1)の様に調製した。これら各種工程での処理によって、MMT 試料の層間距離（d-spacings）がどの様に変化するのかを XRD 分析によって検証した。この XRD の分析では、各種処理剤が層間にインターカレートするのか否かで、活性点が層間にあるのか、粘土粒子の表面にあるのかが確認できると考えられる。検討に用いた試料は一般的な MMT 担持メタロセン触媒の調整法、特に、使用する化学物質の量を考慮して実験項に記載したように調整した。MMT（001）面の回折ピークは、２θ で 3-10° に観察された。(001)層間の距離は、式（1）を使ってピーク角度から計算される。

式（1）

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \qquad (1)$$

where λ is the wavelength (1.541 Å).

得られた結果は（表 2-2-4）と（図 2-2-9）に示す。

未処理 MMT サンプル、すなわち、KF は、MMT の回折パターンを示した。さらに、それの層間距離は、0.97nm であり、公表されている乾燥 MMT の値と一緒であった[19,20]。一般的な MMT 担持メタロセン触媒合成のための手法は、3つの化学処理の段階からなる。即ち、連続する硫酸、TIBA、メタロセン錯体の処理である。これらの段階に一致するサンプル（それぞれ、KF(2)、KF（4）、KF(5)）はすべて原料 KF と同じ層間距離を示した。また、重合による PP の形成も KF(6)、KF(7)の層間距離に影響を与えなかった。

表 2-2-4. d-spacings of the treated MMT samples

Sample	Additive/Treatment	Polymer [g/g-solid]	Peak/2θ[1] [degree]	d-spacing [nm]	Intercalation
KF	None	-	9.1	0.97	Control
KF(2)	Acid treatment	-	9.0	0.98	No
KF(4)	TiBA 2.5 mmol/g-solid[2]	-	9.1	0.97	No
KF(5)	TiBA 2.5 mmol/g-solid[2] Azu-Zr 40 μmol /g-solid	-	9.1	0.97	No
KF(6)	TiBA 2.5 mmol/g-solid[2] Azu-Zr 30 μmol/g-solid[2]	<0.1	8.9	0.99	No
KF(7)	TiBA 2.5 mmol/g-solid[2] Azu-Zr 30μmol/g-solid[2]	1.5	9.0	0.98	No

[1] Corresponding to (001) diffraction

[2] Typical amount for catalyst preparation

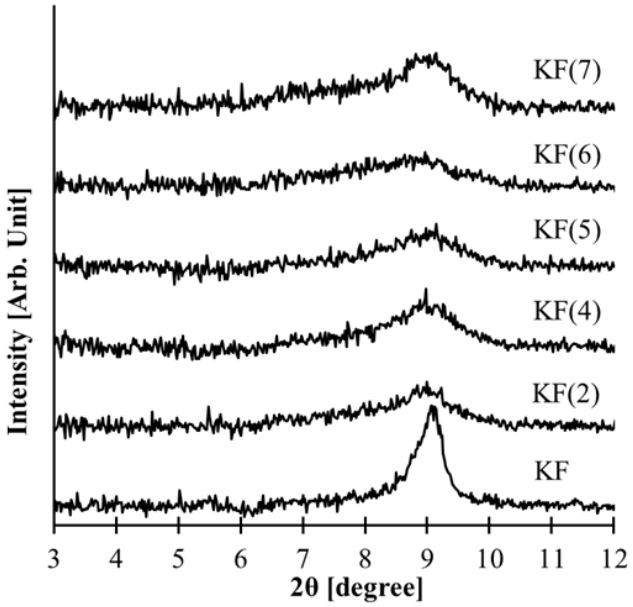


図 2-2-9. Corrected diffraction intensity profiles for the treated KF samples. Each data point is shifted vertically to improve clarity.

結論として、MMT 担持触媒系の各成分は、少なくとも典型的な触媒調整の量の範囲において層間にインターカレートしなかった。この結果は、活性点は層間ではなく MMT 薄片の表面に位置していると結論できる。なぜならば、PP 重合を行っても層間距離は変わらなかったからである。黒川らの触媒[21]と本検討で調整した触媒の間の相違は、オレフィン重合のための触媒として粘土鉱物の潜在能力を完全に理解し利用するために、利用した粘土鉱物やそれの処理方法の違いも含めて、より詳細な反応メカニズムの検討が必要であると強く示唆している。

2-2-3-7　重合活性点の位置検討（TEM）

2-1 章に記載した検討では、MMT 薄片の周辺部だけが酸処理によって化学的、物理的に変化するということを明らかにした。さらに、本章の前半部に記載した各種分析結果から、酸処理 MMT の層間ではなく、表面に担持されたメタロセン触媒のみが PP 重合に寄与していることが示唆された。

次に、重合活性点の位置を直接的に観察することを試みた。それは、酸処理クニピア F：KF(2)に錯体を担持したメタロセン触媒を用い、短時間の PP 重合によって調製した KF(6)の表面に存在する少量 PP の位置を決定するために TEM 分析を実施するというものである。もし、重合がこのエ程のスタート直後に停止されていれば、触媒粒子は極微量の PP を含有し、その PP の位置を確認することにより、重合活性点の位置を特定することができると考えた。(図 2-2-10)に KF(4)と KF(6)の TEM 写真を示した。

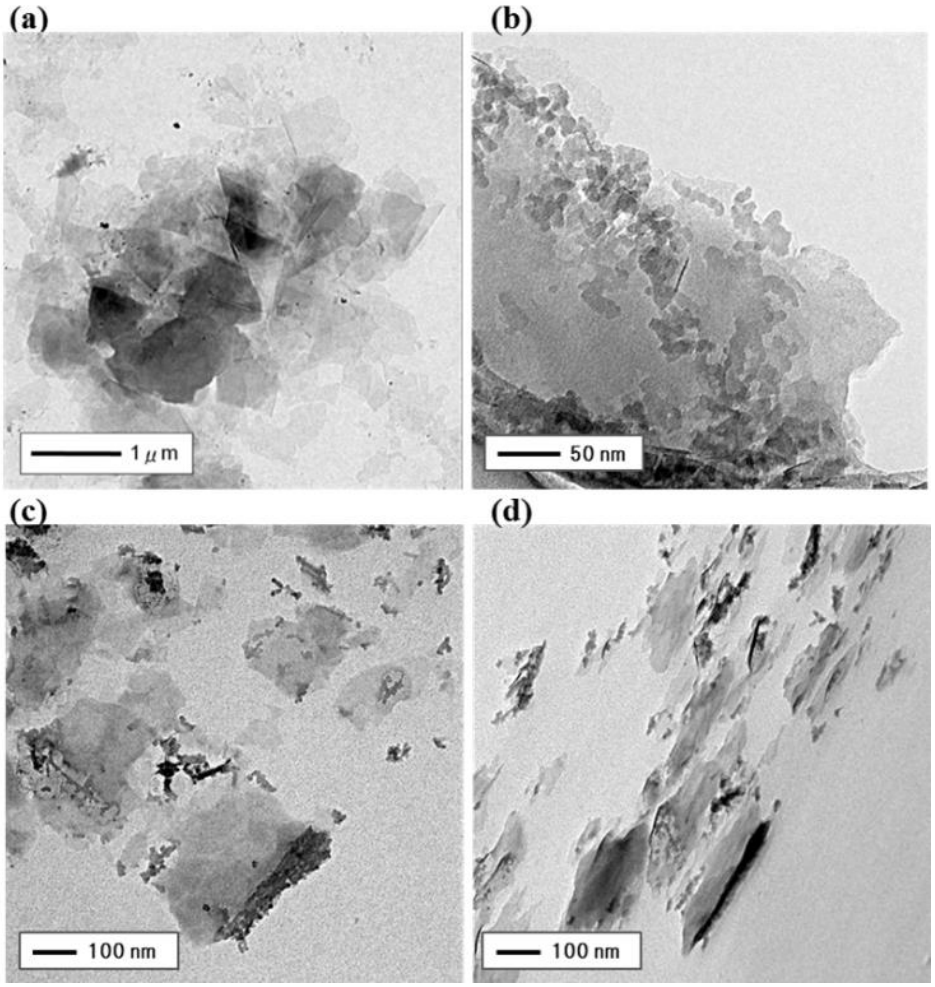


図 2-2-10. TEM images of (a) KF(2) and (b),(c), and (d) KF(6) (close view, wide view, tilted wide view (70°), respectively).

（図 2-2-10a）の示した様に、酸処理クニピア F：KF(2)は平均サイズがおよそ 1000nm の薄片からなっていた。これらほとんどの薄片は 200～2000nm の大きさであった。一方、（図 2-2-10b）に示した様に、KF(6)には MMT の大きな薄片に加えて約 20nm の球状粒子が観察された。これらの小さな球状粒子は MMT 薄片上に均一には分散していない。一直線上に並び、それぞれが結合し、文献に記載されている PP の「フィブリル」構造[22]ととても類似した繊維状構造を形成していた。（図 2-2-10c）における広い視野の写真や大きく測定ステージを傾かせた写真（図 2-2-10d）も含めて、これらの球状の粒子（暗く写った粒子）は MMT 薄片の端面に位置しているように観察された。

さらに、これらの球状粒子が PP（図 2-2-11）であることを確認するために、EFTEM 分析[23]を実施した。

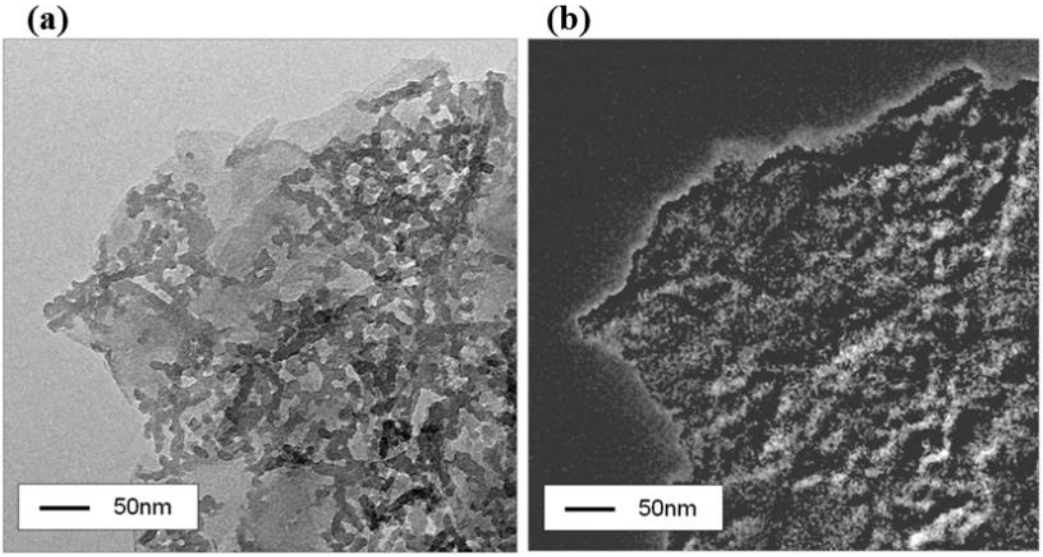


図 2-2-11. EFTEM images of KF(6): (a) zero-loss image and (b) carbon map.

（図 2-2-11a）は KF（6）のゼロ-ロス写真である。（図 2-2-10b）で見られる球状粒子からなる繊維状構造が同様に確認された。また、一致するカーボンマップは、（図 2-2-11b)に示した。この映像は炭素が多い部分は白色部として示されている。これらを比較すると、（図 2-2-11a)の球状粒子の位置と(図 2-2-11b)の白色部分との間には非常に良好な相関があった。この結果から、球状粒子は PP であると結論できる。なぜなら、この系において、他には炭素を多く含む物質が存在しないためである。したがって、（図 2-2-10a-d）の観察結果も加えて、生成した PP は酸処理 MMT 薄片の端面に位置することが確認できたといえる。PP 重合工程がスタート後ただちに停止されたという実験事実を考慮すると、生成した PP は、重合活性点の近傍に位置しているといえる。結論として、酸処理 MMT を活性化剤とするメタロセン担持触媒は、酸処理 MMT 薄片の端面でメタロセン錯体が活性化され、PP の重合が行われるといえる。

重合活性点の位置検討（AFM と TEM との画像比較）

ここで、PP 重合粒子が酸処理 MMT 薄片の端面に位置するという考えを、2 種の画像を見ることで再確認したい。一つは、AFM による酸処理クニピア F の画像(図 2-2-4)であり、もう一つは、極少量の PP を重合した酸処理クニピア F 薄片の TEM 画像（図 2-2-12b の別粒子）である。これらはまったく異なる工程サンプルで、しかも顕微鏡の種類も異なるものであるが、「粘土粒子の周辺部に球状の粒子が並んだような姿」となり画像は非常に類似している。これらの画像比較からも、「活性点は、酸処理で形態変化した(強酸点も同時形成)端面にある」という結論が支持されると考える。

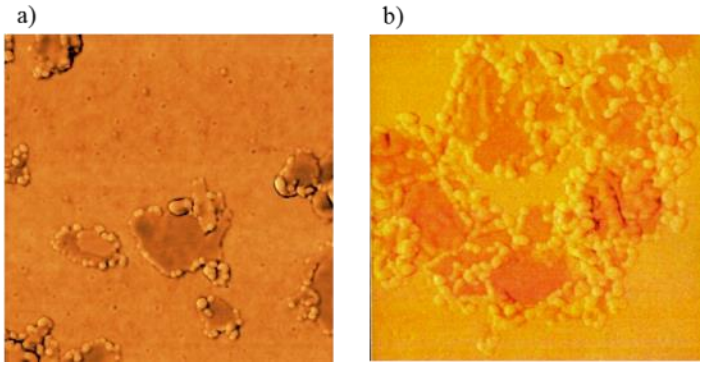


図 2-2-4. AFM images of SL-H1 and SL-H2

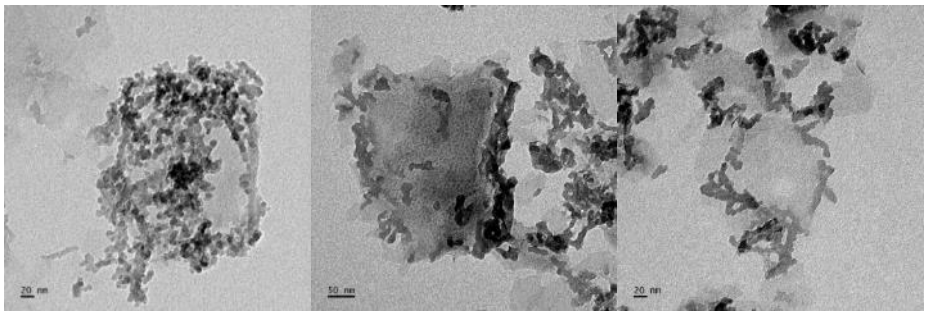


図 2-2-10b. TEM images of KF(6)

2－2－5 結論

MMT の酸処理はどこから進行するのかに関して、これまでの検討では示されていなかった証拠を明確に与えることができた。

①STEM-EDS より、MMT 薄片の端面部分から Al カチオンが溶出することが確認された。一方、薄片の中心部分では Al 含有量の変化は見られなかった。

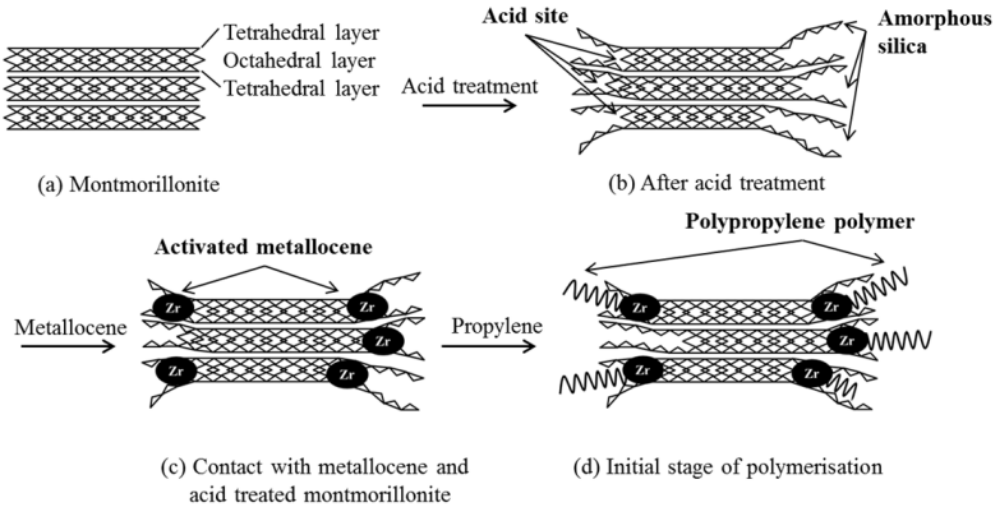
②直接的な AFM 観察と分子動力学シミュレーションの結合により、単層 MMT 薄片は酸処理によって端面部分の膜厚化が起こった。これは Al カチオンの溶出で4面体のシリカ層が捲れ上がることが要因であった。また、この現象も薄片の中心部分では観察されなかった。

③塩基滴定からも酸処理によって形成される強酸点は層間ではなく、粘土の粒子の表面に形成されていることが分かった。

これらの結果から、酸処理は粘土粒子の端面に作用して Al カチオンを溶出させ、端面に強酸点形成と形態の変化をおこすということが明確に再確認できた。

次に、触媒合成工程・重合工程の間に MMT の化学処理によって起こる構造変化を XRD と TEM で観察した。結果、MMT の層間距離はいかなる処理にも影響を受けなかった。これは、この酸処理 MMT 担持メタロセン触媒系のいかなる処理剤も、典型的な触媒合成条件下では層間にインターカレートすることはないということである。また、極微量のプロピレンを重合した触媒では MMT 薄片の端面のみで球状粒子が観察され、この粒子は元素マッピングから炭素を多く含有するため、PP であると確認された。即ち、メタロセン錯体は酸処理 MMT 薄片の周辺部のみで活性化され PP を重合したといえる。

結論として、酸処理 MMT 担持メタロセン触媒の活性点位置を次のように提案する。もし、粘土鉱物上の酸点がメタロセン活性化のために不可欠であるという、2-1 章の事実を考慮するなら、観察された現象を記載するための最も確からしいメカニズムは、(Scheme 2-2-2)に示したように、MMT は酸処理により Al カチオンが溶出し MMT 薄片の周辺部に強酸点が作られる。この強酸点によってメタロセン錯体は活性化され PP 重合活性点となるというものである。



Scheme 2-2-2. Plausible activation mechanism of metallocene catalysts supported on acid-treated MMT.

Reference

[1] M. T. Angaji, A. Z. Zinnali, N. T. Qazvini, *World Journal of Nano Science and Engineeting*, **2013**, *3*, 161-168

[2] J.Temuujin, M. Senna, T.Troitzsch, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **2006**, *81*, 688-693

[3] K. Weiss, C. Wirth-Pfeifer, M. Hofmann, S. Botzenhardt, H. Lang, K. Bruning, E. Meichel, *J. Mol. Catal. A* **2002**, *182, 183*,143.

[4] Y. Marina Vagas Rodriguez, H. I. Beltan, E. Vazquez-Labastida,C. Linares-Lopez, M. Salmon, *J. Mater. Res.* **2007**, *22*, 788.

[5] T. Shinoda, M. Onaka, Y. Izumi, *Chem. Lett.* **1995**, *23*, 493.

[6] T. Shinoda, M. Onaka, Y. Izumi, *Chem. Lett.* **1995**, *23*, 495.

[7] C. N. Rhodes, D. R. Brown, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1992**, *88*, 2269.

[8] C. N. Rhodes, D. R. Brown, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1993**, *89*, 1387.

[9] H. Kurokawa, S. Morita, M. Matsuda, H. Suzuki, M. Ohshima,H. Miura, *Appl. Catal. A: Gen.* **2009**, *360*, 192.

[10] T. Tsutsui, N. Ishimaru, A. Mizuno, A. Toyota, N. Kashiwa, *Polymer* **1989**, *30*, 1350.

[11] SUD-CHEMIE AG, a commercial products catalog.

[12] M. Ayoub, A. Z. Abdullah, *Catal. Commun.* **2013**, *34*, 22.

[13] Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd, a commercial products brochure.

[14] S. Yokoyama, M. Kuroda, T. Sato, *Clays Clay Miner.* **2005**, *53*, 147.

[15] COGNAC, http://octa.jp, accessed: March, **2015**.

[16] J. H. Lee, S. Guggenheim, *Am. Mineral.* **1981**, *66*, 350.

[17] The American Mineralogist Crystal Structure Database, hHYPERLINK "http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd. php" accessed:May, **2014**.

[18] R. T. Cygan, J.-J. Liang, A. G. Kalinichev, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 1255.

[19] T. Watanabe, **2009**, Pp. 236 in: *Handbook of Clays and Clay Minerals, 3rd ed*. (The Clay Science Society of Japan, editor). Gihodobooks, Tokyo.

[20] T. Tayano, *Shokubai* **2004**, *46*, 633.
[21] H. Kurokawa, S. Morita, M. Matsuda, H. Suzuki, M. Ohshima, H. Miura, *Appl.Catal. A Gen.* **2009,** *360*, 192–198.
[22] J. Boor Jr., *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations, Academic Press*, **1979**, pp. 195–209.
[23] S. Subramanian, G. Clark, K. Ly, T. Chrasteckey, *EDFAAO.* **2011**, *1*, 20–28.

2-3 活性化機構の解析

2－3－1 序論(背景と目的)

2-3 章では、粘土鉱物上でのメタロセン錯体の活性化を検討した。まずは、粘土鉱物という固体上で活性化反応を感知できる方法を構築するために、過去の報告を検討し有望な方法の選択を行った。

メタロセン錯体の活性化に関する過去の検討を調べてみると、メタロセン触媒は従来の ZN 触媒とは異なり溶媒に可溶な均一系触媒であることから、比較的容易に活性化反応の解析ができるため、様々な手法で多くの検討がなされている[1, 2]。

これらの検討結果から、メタロセン錯体の活性種は、Cp_2M^+Me 型の様な 4 族金属のアルキルカチオン錯体と確認されている。

最初に、Jordan らは、Eisch らのチタノセンを用いた検討[3]や 3 族希土類錯体の検討[4]から予測されていた Cp_2M^+Me 型アルキルカチオン錯体がメタロセン錯体の活性種であることを証明するため、Ag^+ $[B^-Ph_4]$とジルコノセンジメチルとの反応を検討した。反応混合物を単離し、X 線回折による構造解析や NMR 解析から、これが$[Cp_2Zr^+Me(THF)][B^-Ph_4]$の構造であると同定した。また、このカチオン錯体が有機アルミニウムを使用しない系でもエチレン重合が進行することを確認し、このカチオン錯体が活性種であることを立証した。

その後、現在高活性触媒として使用されているようなルイス酸性の強いアニオン種$[B(PhF_5)_4]$などを使用して、多くの研究者が、この手法(^{1}H-NMR と X 線構造解析)を用いてメタロセン触媒活性種の報告をしている[5-9]。

また、メタロセン活性化反応の解析は、^{1}H-NMR や X 線構造解析以外の方法でも報告されている。例えば、Gassman らは、X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)により、ジルコノセンと MAO の反応生成物の $Zr(3d_{5/2})$の結合エネルギーを解析し、カチオン化体の存在を示唆した[10]。

さらに、Deffieux らは、UV-vis 吸収スペクトルによって測定される’ligand to metal charge transfer’遷移(LMCT)を用いてカチオン種の形成を報告している。反応系としては $Et(Ind)_2ZrCl_2$ と MAO の反応が選択された。$Et(Ind)_2ZrCl_2$ の LMCT の吸収ピークが 427nm に対して、MAO/Zr 比≦30の場合、ピーク位置が 389nm にシフトした。このピーク位置は、$Et(Ind)_2ZrCl_2$ と TMA の反応(Al/Zr=10-200)による生成物と同じであった。ところで、この $Et(Ind)_2ZrCl_2$ と TMA との反応物は、過去の ^{1}H-NMR 解析[11]によりモノメチル体と確認されていることから、この条件ではモノメチル化が進行したと Deffieux らは解釈した。一方、MAO/Zr 比＞30では、ピーク位置が 440～468nm に長波長シフトした。長波長シフトしたピーク位置を持つ触媒系は 1-ヘキセンの重合活性を示した。この結果より、Deffieux らは MAO/Zr比を上げると、モノメチル体から塩素が脱離するカチオン化まで反応が進行したと論文内で解釈を述べている[12]。また、Nora ら[13]や Champagne らも[14]、量子化学計算による LMCT 値の予測と溶液状態の UV-vis 吸収スペクトルにより活性点解析を行っている。

ところが、固体状態である担持触媒に関する報告は、固体状態では使用出来る方法が限られ、分析感度も低いこともあり検討例が少ない。溶液状態であれば非常に有効な分析手法である NMR でも、固体状態で測定する CPMAS-NMR は、通常、分解能の大幅な低下や感度を上げることが難しく十分な解析ができていなかった。そこで、Marks らは、^{13}C でエンリッチすることで感度アップを狙い、^{13}C エンリッチした $Cp_2Zr(^{13}CH_3)_2$ 錯体と硫酸処理したジルコニアから成る固体活性化剤との反応生成物を CPMAS-NMR で解析した。その結果、固体触媒中にカチオン種を確認したものの[15]、Zr^+-CH_3 に対応するピークはブロードでメインピーク以外にも小ピークが存在し、ピーク位置や強度の解析は難しい状況であり、感度や分解能の改善は十分な結果とは言えなかった。

また、Mäkelä-Vaarne らは、①錯体($(n\text{-}BuCp)_2HfCl_2$)、②SiO_2と錯体の反応物、③MAO 処理したSiO_2と錯体の反応物、④予め MAO と錯体を反応させた物とSiO_2の反応物の 4 種類について、EXAFS と UV-Vis 吸収スペクトルを使用して、中心金属の結合や電子の状態を調べている[16]。その結果、EXAFS により、③では、①原料錯体、②錯体と SiO_2 の反応物に加えて、新たなハフニウム種として、ハフノセンカチオン種に対応する結合の特徴を持つ化合物を確認した。しかし、④は③に比べ錯体担持量が低い試料となっており、EXAFS では感度が低く実質的に測定が出来なかった。一方、UV-vis 吸収スペクトルによる測定は、感度には問題無かったがピークの帰属に裏付けがなく十分な解析はなされなかった。このように、固体触媒上で活性種(カチオン種)を観察することは容易ではなかった。

ここで私は、UV-vis 吸収スペクトル測定は、吸収スペクトルの帰属を可能にする手法があれば、比較的感度が高いという特徴から固体触媒上の活性種検討に有用な手法となるのではないかと考えた。固体上でのメタロセン錯体の LMCT による吸収スペクトルを帰属するために、量子化学計算による LMCT 値の予測と Deffieux ら[12]と同様に均一系での UV-vis 吸収スペクトル測定を行い、両方の値を参考に固体上での LMCT による吸収スペクトルの帰属に利用した[17]。

ところで、本検討とほぼ時を同じくして、UV-vis 吸収スペクトルを利用して担持メタロセン触媒の活性種の検討が行われている。Soga らは、$Et(Ind)_2ZrCl_2$/MAO/SiO2 という固体触媒系で、固体と均一系の UV-vis 吸収スペクトルと XPS による分析を組み合わせて活性種の解析を行っている[18]。また、Panchenko らも、UV-vis 吸収スペクトルを用いて $Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$/MAO/SiO_2 (/TiBA)からなる固体触媒の活性化挙動を調べるために、対応する均一系触媒の UV-vis 吸収スペクトルを参考に解析を実施し、カチオン種の形成を確認している[19]。

本章では、前述の報告内容[17]を含めて、rac-ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド(M-1)錯体系の LMCT の計算による予測、溶液系でのスペクトル測定、更には、粘土鉱物活性化剤に担持した場合の固体 UV-vis 吸収スペクトルの測定結果を示し、固体触媒上でのメタロセン錯体の活性化反応解析手法として紹介する。また、この固体 UV-vis スペクトル法を用いて、Al-Free で作製した酸処理 MMT"S-A"上でメタロセン錯体の活性化反応(カチオン種形成)進行を調査した例も報告する。

2－3－2 実験項

物質

粘土鉱物

ベンクレイＳＬ、ベンクレイＫＫ(水澤化学工業社製：造粒品)をＭＭＴの原料として用いた。

メタロセン錯体

本章では、メタロセン錯体として、rac-ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド(M-1)、rac-ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジメチル(M-1-DM)を使用した。M-1 錯体については、文献[20]に記載された方法に従って合成した。また、M-1-DM は、欧州公開特許 EP 576970 A に記載された[21]方法を参考に合成した。

ホウ素化合物

本検討で使用する、ボラン：$B(C_6F_5)_3$、ボレート：$[PhNMe_2H][B(C_6F_5)_4]$は、アルベマールから購入したものを使用した。

アルキルアルミニウム化合物

本検討で使用するアルキルアルミニウム化合物は、2-1 章で記載したものを用いた

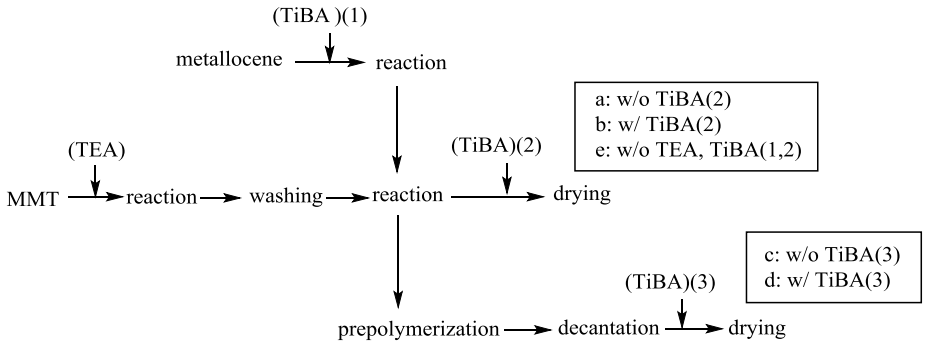
粘土鉱物の酸処理

機械式撹拌装置、水冷却器、温度計、温度調節機を装備した3Lのセパラブルフラスコに、1130ml の蒸留水、750g の濃硫酸を投入し、90℃まで昇温した。その後、ベンクレイ SL を 300g 投入し、反応を 390 分継続した。反応終了後、降温させて濾過した。回収したケーキに 4000ml の蒸留水を添加して撹拌後に濾過を実施、この操作を3回繰り返した。その後、100℃の気流乾燥機で 10 時間乾燥を実施。更に、減圧下 200℃で 2 時間乾燥を実施してベンクレイ SL の酸処理担体を得た。

また、ベンクレイKKの場合は、蒸留水を2268ml、濃硫酸を291g、ベンクレイKKを351g使用し、反応を 95℃、320 分に変更する以外は、ベンクレイ SL と同様に実施した。また、乾燥を強化するために、前記200℃乾燥担体を更に400℃で2時間減圧乾燥して、アルキルアルミニウムフリーの検討を行うためのベンクレイ KK の酸処理担体を得た。

各種 MMT 担持触媒の調製

本検討では、2 種のメタロセン錯体 (M-1、M-1-DM)、酸処理、乾燥した 2 種の MMT および TiBA を使用した。反応スキームを(Scheme 2-3-1)に示した。また、3-2 章に記載するが、アルキルアルミニウムやプロピレン予備重合の活性化に対する効果を調べるために、TiBA の添加やプロピレン予備重合の実施有無について検討した。ここで、この検討のために作製した触媒の調製方法を記載する。尚、以下の反応は全て窒素下で実施した。



Scheme 2-3-1. Preparation of clay mineral-based metallocene catalyst

機械式撹拌装置を装備した 1L フラスコに、酸処理、乾燥した MMT 20g を採取した。その後、ヘプタン中で、TEA を 50mmol(84ml)添加して、室温にて 1 時間反応を実施した。その後、ヘプタンを 800ml 添加して、短時間撹拌後に静置して、上澄みの溶剤をサイフォン管で 900ml 抜出した。更に、ヘプタンを 900ml 添加して、短時間撹拌後、静置した上澄みの溶剤を 900ml 抜出し、ヘプタンを 100ml 添加した。それと並行して、200ml のナスフラスコに、上記メタロセン錯体を 0.30mmol 採取した。その後、ヘプタン 85ml を加え、マグネチックスターラーで撹拌しながら、TiBA を 0.60mmol (0.85ml)添加して、室温にて 1 時間反応させた。TEA 処理した MMT スラリーに、メタロセン錯体溶液を添加して、室温にて 1 時間反応させた。その後、本触媒スラリーを減圧下、40℃で 1 時間乾燥して固体触媒を回収した。(触媒ロット名:M-1-DM-(a)、M-1-(a))

また、本検討では、乾燥する前に TiBA を添加した触媒も製造しており、その場合の TiBA 添加量は 12.0mmol(17.0ml)、5 分程度撹拌した後に、上記と同じ条件で乾燥を実施した。(触媒ロット名:M-1-DM-(b))

次に、予備重合を実施した触媒は、前記の TEA 処理した MMT スラリーに、メタロセン錯体溶液を混合し、室温にて 1 時間反応させた。触媒スラリーまでの合成は同様に実施し、その後、ヘプタンを214ml添加し、サイフォン管にて 1L の重合反応器に移送した。予備重合は、内部温度が

40℃に到達後、プロピレンを一定速度（10g/hr）で 4 時間供給した。プロピレン供給停止後、残ったプロピレンを更に 1 時間重合させて予備重合を終了した。窒素置換後、サイフォン管にて予備重合触媒を 1L のフラスコに移送して回収し、機械式撹拌装置、温度調節機、減圧ラインを設置した。その後、静置して上澄みをサイフォン管で抜き出した後に、残った触媒スラリーを減圧下、40℃で 1 時間乾燥して固体触媒を回収した。（触媒ロット名：M-1-DM-(c)、M-1-(c)）

また、予備重合有の触媒でも、乾燥前に TiBA を添加する触媒を調製した。条件は前記と同様に、乾燥する前に、TiBA を 12.0mmol（17.0ml）添加して、5 分程度撹拌した後に、上記と同じ条件で乾燥を実施した。（触媒ロット名：M-1-DM-(d)）

尚、固体 UV 測定を実施した TEA 処理 MMT は、上記と同様に、TEA 処理、ヘプタン洗浄後に、上記の触媒乾燥と同様に実施した。

アルキルアルミニウム Free 担持触媒の調製

固体 UV 測定用のサンプルについては、マグネチックスターラーを装備した 100mL フラスコに、400℃乾燥したベンクレイ KK 520g を採取し、ヘプタンを 45mL 添加した。それと並行して、50mL のナスフラスコに、M-1-DM を 44mg 採取し、ヘプタン 15mL を加えた。その後、M-1-DM 溶液を添加して、室温にて 1 時間反応させた。乾燥については、前記の触媒乾燥と同様に実施した。（触媒ロット名：M-1-DM-(e)）

重合に使用する触媒は、以下の方法で調製した。30mL の三方コック付き二口フラスコを 2 つ準備した。一方は、M-1-DM を 355mg 秤量して、トルエンを 6mL 添加して、室温で 10 分間、撹拌を行った。それと並行して、400℃乾燥したベンクレイ KK を 200mg 秤量し、4mL のヘプタンを添加した。その後、M-1-DM 溶液を添加して 30 分間撹拌を実施したものを触媒とした。8.1mL 採取して重合に使用した。

以下に、本検討で調製した触媒の名称とその内容について(表 2-3-1)に纏めた。

表 2-3-1. List of clay mineral-based metallocene catalysts

Lot NO	Catalyst preparation method
M-1-DM-(a)	M-1-DM/TiBA(1)+Clay/TEA
M-1-(a)	M-1/TiBA(1)+Clay/TEA
M-1-DM-(b)	(M-1-DM/TiBA(1)+Clay/TEA)/TiBA(2)
M-1-DM-(c)	(M-1-DM/TiBA(1)+Clay/TEA)/PPY[*1] Prepolymerization
M-1-(c)	(M-1/TiBA(1)+Clay/TEA)/PPY Prepolymerization
M-1-DM-(d)	(M-1-DM/TiBA(1)+Clay/TEA)/PPY Prepolymerization/TiBA(3)
M-1-DM-(e)	M-1-DM/Clay[*2]

Clay: Acid treated montmorillonite (Benclay SL)

*1：Propylene is abbreviated as PPY.

*2：Acid treated and dried at 400℃ montmorillonite (Benclay KK)

量子化学計算

錯体およびボラン化合物の構造は、Spaleck らが報告している錯体[21]、Marks らにより報告されているとボラン化合物[7]の X 線回折構造を基にして、PM3 法[22]により平衡構造を求めた。この様にして、得られた分子構造を用いて吸収スペクトルを INDO/S 法[23-25]により算出し、UV スペクトルの予測値とした。

解析

^{1}H-NMR 測定

図 2-3-1 に示す ^{1}H NMR は、日本電子製 EX-270 を使用し、ベンゼン-d6 で調製したサンプルを 25℃で、繰り返し時間 7.759 秒、パルスディレイ 5 秒で積算を8回行うことにより測定した。化学シフトの基準はベンゼンの 7.2ppm とした。

UV-vis 吸収スペクトルの測定

溶液状態での UV-vis 吸収スペクトルは、島津製作所社製 UV-2400 を使用し、検出器:フォトマル、波長範囲:190-800nm、スリット:1nm、サンプリング幅:0.5nm、スキャン:中速、光路長:1mm、セル材質:合成石英(SQグレード)、参照試料:脱水、脱気トルエンの条件で測定した。サンプルの調製は、高純度 N2 グローブボックス中で行ない、サンプルをセルに充填、密栓し、グローブボックス外に取り出して、10 分以内に溶液 UV-vis 吸収スペクトル測定を実施した。溶媒は、NMR 測定を同時に測定出来る様に重ベンゼンを使用した。

また、固体 UV-vis 吸収スペクトルは、島津製作所社製 UV-2400、UV-2600 を使用し、検出器:エンドオンフォトマル、測光:透過、波長範囲:250-800nm、スリット:5nm、サンプリング幅:0.5nm、スキャン:超低速、光路長:1mm、セル材質:合成石英(SQグレード)、参照試料:硫酸バリウム(和光純薬株式会社特級)で測定した。また、島津製作所社製 UV-2600 を使用した場合は、波長範囲:200-800nm、スキャン:低速で行い、それら以外の条件は、UV-2400 と同じ条件で測定した。サンプルは、高純度 N2 グローブボックス中で、セルに充填、密栓し、グローブボックス外に取り出して、固体 UV-vis 吸収スペクトル測定を実施した。得られた吸収スペクトルを装置付帯のプログラムにより二次微分処理してピーク位置を決定した。本検討で示した固体 UV-vis 吸収スペクトルは、対象となるスペクトルから、粘土担体のスペクトルを減算したものを使用した。

重合

アルキルアルミニウムフリー重合

十分に乾燥し、窒素置換したメカニカルスターラー付、3Lオートクレーブに、水素 78mL、プロピレン 750g を添加した。70℃になるように昇温し、内温が安定したところで、先に調製したアルキルアルミニウムフリーの M-1-DM/Clay 触媒スラリーより触媒 8.1mL(M-1-DM=288mg, Clay=162mg)を採取して重合槽に圧入した。1 時間その温度を維持して重合を実施した。1 時間後、プロピレンをパージして重合を終了し、得られたポリマーは 70℃、1 時間乾燥した。

2-3-3 実験結果と考察

2-3-3-1 担持触媒の活性化反応を解析できる方法の検討

ここまで、粘土鉱物はその強酸点でメタロセン錯体の活性化を行い、重合活性種を形成すること。また、この重合活性種は酸処理によって化学的・物理的に修飾される粘土鉱物の端面に位置することを述べてきた。しかし、粘土鉱物上で実際にメタロセン錯体の活性化が進行しているのかは推定にすぎない。そこで、粘土担持メタロセン触媒の基礎解析検討の3つ目として、担持メタロセン触媒上でのメタロセン錯体の活性化反応を捉える方法を見出し、その活性化反応を実証する検討を行った。この方法には、序論で示した様に、分解能・感度の観点から、固体 UV-vis 吸収スペクトル法を採用した。

UV-vis 吸収スペクトルによる活性化の解析検討(計算によるスペクトル予測)

UV-vis 吸収スペクトルを活性点解析に利用するためには、吸収スペクトルの帰属が重要である。最初に、本検討で使用するメタロセン錯体である M-1 錯体の'ligand to metal charge transfer'遷移(LMCT)に対応する吸収スペクトルがどの位置に観察されるかを知るために量子化学計算によ

る予測を行った。実験項に記載した様に PM3 法により決定した分子構造を用いて、M-1 誘導体である、M-1(ジクロロ)錯体、M-1-DM(ジメチル)錯体、M-1 メチルカチオン／ボラン錯体の LMCT に対応するピーク値の計算を行った。その結果を(表 2-3-2)に示した。上記の量子化学計算で求めた M-1 誘導体の UV-vis 吸収スペクトル計算値は、ジクロロ錯体の UV-vis 吸収スペクトルに対して、アルキル化されると低波長にシフト、カチオン化されると長波長にシフトする結果となった。

構造	計算
	(nm)
メチルカチオン体 (ボレート系)	-
メチルカチオン体 (ボラン系)	481
ジクロロ体	459
ジメチル体	439

表 2-3-2. Theoretical LMCT wave length of rac-$Me_2Si(2\text{-}Me\text{-}4\text{-}PhInd)_2ZrX_2$ (X=CH_3, Cl) complexes and cationic intermediates formed at interaction of zirconocene with borane or borate compounds.

ところで先に示したように、メタロセン錯体の LMCT の UV-vis 吸収スペクトル測定に関しては先例がある。Deffieux らは、$Et(Ind)_2ZrCl_2$ 錯体、$Et(Ind)_2Zr(CH_3)_2$ 錯体、またそれらと MAO、$[HNMe_2Ph][B(C_6F_5)_4]$との反応生成物をトルエン溶液中で測定した。ジクロロ錯体は 427nm、それに対し、ジメチル錯体は 367nm と低波長へのシフトを観察した。一方、$Et(Ind)_2Zr(CH_3)_2$ 錯体と $[HNMe_2Ph][B(C_6F_5)_4]$の反応生成物は 421nm、$Et(Ind)_2ZrCl_2$ 錯体に MAO を Al/Zr 比で 120-2000 加えた反応生成物は 440nm、470nm とジクロロ錯体よりも長波長域にピークが現れた。これらのピークは、$[HNMe_2Ph][B(C_6F_5)_4]$との反応生成物の場合は、過去文献の NMR 測定との照合により、また、MAO の場合は、ボレートの結果(長波長シフト→カチオン化)と本触媒がヘキセン重合活性を持つことよりカチオン体と帰属された。彼らは、カチオン化で LMCT は長波長にシフトすると言っている。また、Champagne らによって行われた、量子化学計算を利用した UV-vis 吸収スペクトルの計算と溶液状態の UV-vis 吸収スペクトルの比較を紹介する。彼らも、$Et(Ind)_2ZrCl_2$、$Et(Ind)_2ZrMeCl$、$Et(Ind)_2ZrMe_2$、$[Et(Ind)_2ZrMe\text{-}C_2H_4]$の 4 種を、B3LYP/DZP により計算した結果を報告[14]しており、アルキル化により低波長にシフト、カチオン化されると長波長にシフトするという同様の結果であった。更に、同様の方向へのシフトは、$Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$ 錯体を使用した Brintzinger らの検討でも確認されている。[12, 19, 26]

結論として、M-1 錯体の LMCT スペクトルの予測からは、アルキル化されるとジクロロ錯体の波長に対して低波長側にシフトし、それが、カチオン化されるとジクロロ錯体の波長を飛び越えた長波長側へ移動するといえる。これらは、Deffieux らや Brintzinger らの溶液系の検討で得られている結果と同様のものであった。これらの結果から、前述の計算結果は妥当であると考える。また、先に示した Champagne らの検討における実験値と計算値のズレは 20-40nm 程度であった。本検討での計算は、半経験的な MO 法を使用したが、LMCT の予測については、彼らと同等レベルの精度で計算できていることが分かる[14]。さらに、次の項において、M-1 錯体系触媒を用い、溶液状態での ^1H-NMR 測定、および、UV-vis 吸収スペクトル測定を行い、計算結果とも対比させて検証を行った。

UV-vis 吸収スペクトルによる活性化検討(溶液状態での実測)

溶液状態で UV-vis 吸収スペクトルを測定するために、M-1 錯体、M-1-DM 錯体、さらに、M-1-DM 錯体に既存の溶液系活性化剤(ボランとボレート)を組み合わせ、4種の試料を作製した。

ところで、文献からメタロセンジアルキル錯体はボラン($B(C_6F_5)_3$)やボレート($HN^nBu_3B(C_6F_5)_4$)との反応でアルキルカチオン体を生成することが知られている。具体的に、Marks らは $L_2Zr(Me)_2$(L=C_5H_5, 1,2-$Me_2C_5H_3$, Me_5C_5) の様な錯体が[7]、Bochmann らは 3-$(SiMe_3)_2C_5H_3ZrMe_2$、$Me_2SiInd_2ZrMe_2$ のような錯体が[8]、さらに、Marks らは$(Me_5C_5)_2ThMe_2$ 錯体が[9]、ボランやボレートと反応してカチオン錯体を形成することを報告している。

そこで、選択した M-1-DM 錯体とボラン($B(C_6F_5)_3$)との反応混合物においても同様の化学変化が起こるのかを^{1}H-NMR にて検討した。結果を図 2-3-1 に示す。

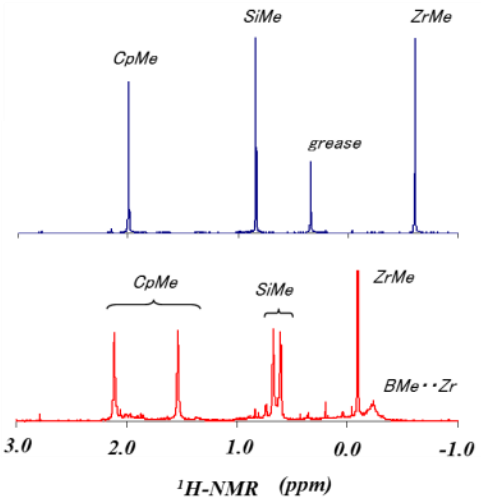


図 2-3-1. ^{1}H NMR spectroscopy of methyl groups of M-1-DM (top) and reactant mixture composed of M-1-DM and $B(C_6F_5)_3$(bottom) .

図 2-3-1 を見るとこの分析結果は、Bochmann らがおこなったメタロセン錯体のカチオン化の解析結果と類似しており、M-1-DM 錯体にボランを接触させた反応混合物の系でも、Zr(μ-Me)B に由来する 0ppm 付近のブロードピーク化や SiMe、CpMe のピークが二つに分かれて C2 対称性が崩れる現象が確認されたことから、これらの反応混合物は、メチルカチオン体に変化したと考えた。[8]

次に、M-1 錯体、M-1-DM 錯体、M-1-DM 錯体にボランとボレートを反応させたものの4種の試料を溶液状態で UV-vis 吸収スペクトルを測定した。その結果を、表 2-3-3 に示す。表 2-3-3 の結果を見ると、ジクロロ錯体である M-1 錯体の 467nm に対して、ジメチル体である M-1-DM 錯体は 406nm であり、吸収スペクトルの絶対値は異なるが、吸収スペクトルの低波長シフトは計算結果を反映するものであった。また、^{1}H-NMR からカチオン体と判断した M-1-DM 錯体とボランとボレートとの反応混合物は、495nm と 522nm となり、少なくとも計算を実施したボラン系について、こちらも絶対値は異なるが、吸収スペクトルの長波長シフトは計算結果を反映するものであった。ここで、ボランとボレートの双方から導かれるカチオンの吸収スペクトルの違いに関しては、定かではないが、Marks らが、文献[1]で記載しているように、$BMe(C_6F_5)_3$アニオンの方が、$B(C_6F_5)_4$アニオンより

も幾分配位しやすいという配位力の差(Zr 上の電子密度の差)が吸収スペクトルの波長に影響していると推定している。

構造	計算	溶液実測（*1）
	(nm)	(nm)
メチルカチオン体（ボレート系）	–	522
メチルカチオン体（ボラン系）	481	495
ジクロロ体	459	467
ジメチル体	439	406
*1: C6D6溶液中で測定。		

表 2-3-3. Theoretical and experimental LMCT wave length of rac-Me_2Si(2-Me-4-PhInd)$_2ZrX_2$ (X=CH_3, Cl) compexes and cationic intermediates formed at interraction of zirconocene with borane or borate activators.

本検討の結果を纏めると、^{1}H-NMR の解析結果より、M-1-DM 錯体とボランとの反応でメチルカチオン錯体が形成することを確認した。また、M-1 系錯体を溶液状態で UV-vis 吸収スペクトル測定すると、先に計算で予測したスペクトルの数値とほぼ一致し、アルキル化、カチオン化でスペクトルがシフトする方向も一致した。これらの動きは、先人の検討結果 [27, 28]とも一致するものであった。ここで、UV-vis 吸収スペクトル測定によりアルキル化反応やカチオン化反応が溶液状態で確認できることが分かった。

UV-vis 吸収スペクトルによる活性化検討（粘土担持系での実測）

先の検討では、計算によって予測した M-1 錯体、M-1-DM 錯体、及び、そのカチオン錯体の UV 吸収スペクトル予測値からも、溶液状態での実測定値でも、M-1 錯体系での検討結果は、先人の検討に矛盾しなかった。そこで、目的である、UV-vis 吸収スペクトルの検討手法が粘土鉱物に担持した固体触媒にも利用できるかを検討した。実験項の記載に従い、担持触媒：M-1-DM-(a)を調製した。

固体 UV-vis 吸収スペクトルの測定は、実験項に示した様に、粉体を測定セルに詰めて透過法によって測定した。その結果は（図 2-3-2）に示した。吸収スペクトルの正確な位置を確定させるために、粘土担体のスペクトルを減算する前のスペクトルを用いて二次微分の極小値を示す波長を求めて吸収スペクトルの位置とした。その二次微分スペクトルも（図 2-3-2）に一緒に掲載した。以降の吸収スペクトルのピーク位置は同じ手法で求めたものを記載する。結果、443nm、552nm、662nm に三つの吸収ピークが観察された。先の計算機予測や溶液状態でのスペクトル実測値、さらには、スペクトルピーク位置の波長のシフトから、443nm がジアルキル錯体、552nm、662nm はカチオン体と帰属した。カチオン体と思われる領域に2種のピークが存在するが、これは、溶液系の検討時にも、ボランとボレートで観察されたように、カチオンの周辺環境（イオンペアーの分極の度合）の違いによるものではないか推測している。

以上示したように、固体 UV-vis 吸収スペクトルを用いると、粘土鉱物上でのメタロセン錯体の状態の変化を観察できることが分かった。次の項では、この UV-vis 吸収スペクトル法を用いて粘土担体上でカチオン錯体が生成されるか否かの検討を行った。それは、粘土鉱物上の酸点がメタロ

セン錯体を活性化する、すなわち、カチオン種を形成することを調べたものである。

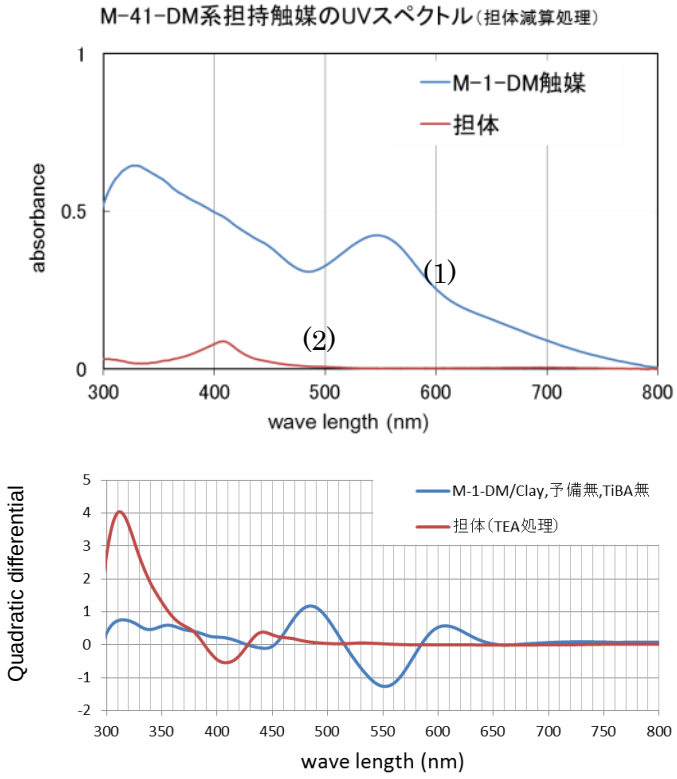


図 2-3-2. UV/vis spectra of rac-Me_2Si(2-Me-4-PhInd)$_2ZrMe_2$/TiBA/montmorillonite (1) and montmorillonite (2).

2-3-3-2 粘土触媒の活性化機構解析（Al Free の担持検討）

固体 UV-vis 吸収スペクトルを利用して、粘土鉱物”S-A”上の強酸点(pKa<-8.2)がカチオン錯体を形成することの検証を行った。2章で述べたように、粘土鉱物”S-A”がメタロセン錯体を活性化させる本質的性質は、酸処理によって生成した MMT 端面上の強酸点であると考えている。しかし、実際の重合検討においては、粘土鉱物”S-A”が含有する水分を無害化するために、あるいは、触媒製造時や重合反応時に触媒被毒物をスカベンジするためにアルキルアルミニウムが使われている。アルキルアルミニウムは水と反応すると MAO ライクのアルミニム化合物を形成する可能性があり、先にも記したが、このようなアルミニウム化合物がメタロセン錯体の活性化に寄与するのではという議論がある。本報の 2-1 章では、Al-Free の触媒調製及び重合（ジアルキルメタロセン錯体＋アルキルアルミニウム処理のない粘土鉱物”S-A”の触媒を用い、重合時にもアルキルアルミニウム全く使用せず重合を実施）を行い、強酸点を持つ酸処理”S-A”では重合活性が発現し、強酸点のない”S-A”では重合活性が得られないことで強酸点が活性化の本質であることを示した。ここでは、強酸点は持つがアルキルアルミニウム処理を施していない粘土鉱物”S-A”とジメチルメタロセン錯体(M-1-DM)を接触させることで、カチオン錯体が形成されるのかを固体 UV-vis スペクトル法を用いて検討した。

実験項に示した様に、ベンクレイ KK から酸処理粘土鉱物”S-A”を得て、400℃、2時間、減圧下で乾燥を行った。本”S-A”に関しては、担体の水分除去のために、通常温度の乾燥(200℃、2 時間)に加えて 400℃の乾燥を行った。その為、本”S-A”は着色がひどくなり、定量的な Hammett 滴定で終点を確認することが困難となってしまい、詳細な酸量を測定できなかった。しかし、本”S-A”が pKa<-8.2 の強酸点を持つことは、定性的ながら、目視でアントラキノン(pKa<-8.2 の指示薬)の

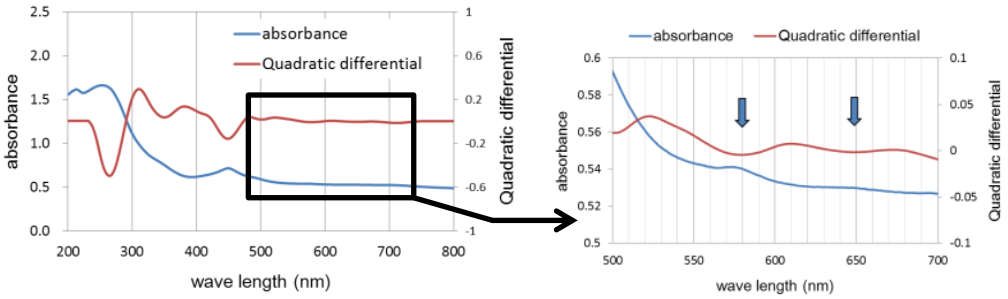


図　2-3-3. UV/vis spectra of rac-Me_2Si(2-Me-4-PhInd)$_2ZrMe_2$/R_3Al free acid-treated montmorillonite.

酸性色で確認をしている。本"S-A"と M-1-DM 錯体の接触試料の固体 UV-vis 吸収スペクトルを(図 2-3-3)に示す。

(図 2-3-3)を見ると、原料の中性錯体も観察はされるが、575、650nm のカチオン錯体領域に吸収スペクトルが確認できる。この結果は、まさに、強酸点を持つ粘土鉱物"S-A"はメタロセン錯体の活性化、すなわち、カチオン錯体を形成する能力を持つと言える。因みに、この担体を使用した触媒を用いて、実験項に記載した条件(D-1-DM 錯体は大過剰に使用)で Al-Free 重合を実施した。その結果、重合活性: 268(gPP/gCAT)、MFR: 18(g/10min)であり、十分な重合活性を示した。

このように、固体 UV-vis 吸収スペクトル法は、量子化学計算による予測や溶液状態での実測等の実データと組み合わせれば、固体触媒上でのカチオン種の有無を明瞭に判断できる優れた方法であるといえる。この章以外にも、3-2 章では、粘土鉱物"S-A"にメタロセン錯体を担持させる条件検討の際のカチオン種形成の有無の判断に利用した。

2－3－4　結論

①担持触媒に於ける活性化反応を解析する方法の検討

担持触媒の活性点は非常に希薄で多様であることから、この活性点上で形成される活性化反応を調べることは難しい。メタロセン触媒に関する多くの検討の中から、本報では UV-vis 領域に現れる LMCT の吸収スペクトルは、比較的感度が高く、リガンドの周囲の環境を鋭く反映させることに着目し、この吸収スペクトルを用いて粘土担持触媒の活性化機構を検討した。

UV-vis 吸収スペクトルを用いた反応解析のポイントは、LMCT 吸収スペクトルの帰属であった。検討に用いた M-1 錯体の吸収スペクトルを計算で予測(錯体構造:PM3、吸収スペクトル:INDO/S 法)し、さらに、溶液状態で実測し、目的である粘土担持触媒(ジメチル錯体(M-1-DM)と MMT 担体の反応物)の固体 UV-vis 吸収スペクトル実測値と比較した。その結果、粘土担持触媒の UV-vis 吸収スペクトルは計算値、溶液状態の測定値と概略一致し、カチオン化による長波長へのシフトも同様に観察された。以上の結果より、固体 UV-vis 吸収スペクトルを用いた LMCT の測定は、吸収スペクトルの帰属が可能であれば、粘土鉱物上のメタロセン錯体のような、固体触媒の活性点状態変化(錯体構造の変化)を観察することに有用であることが分かった。

②固体 UV-vis 吸収スペクトル法による Al-Free で作製した酸処理 MMT"S-A"上でメタロセン錯体の活性化反応解析

本解析を利用して、Al-Free の条件下で調整した酸処理 MMT"S-A"に M-1-DM 錯体を接触させた触媒の吸収スペクトルを観測した。結果、先の検討で確認したカチオンスペクトルとほぼ同じ吸収ピークを観察することができた。これは、2-1 章で示したように、粘土鉱物活性化剤がメタロセン錯体を活性化させる本質は酸点であることを証明した。また、固体 UV-vis 吸収スペクトル法が粘土担持触媒の活性化反応解析に十分利用できることも示した。

Reference

[1] E.Y-X Chen, T. J. Marks, *Chem Review* **2000**, *100*, 1391.

[2] M. Bochmann, *Organometallics* **2010**, *29*, 4711.

[3] J. J. Eisch, A. M. Piotrowski, S. K. Brownstein, E. J. Gabe, F. L. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7219.

[4] a) P. L. Watson, G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 51. b) M. E. Thompson, J. E. Bercaw, *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 1, c) G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, P. N. Swepston, H. Schumann, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8091.

[5] R. F. Jordan, W. E. Dasher, S. F. Echols, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1718-1719.

[6] R. F. Jordan, C. S. Bajger, R. Willett, B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7410-7411,

[7] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3623.

[8] M. Bochmann, S. J. Lancaster, M. B. Hursthouse, K. M. Abdul Malik, *Organometallics* **1994**, *13*, 2235,

[9] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1991**, *10*, 840-842.

[10] P. G. Gassman, M. R. Callstrom, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7875-7876.

[11] (a) L. Resconi, S. Bossi, L. Abis, *Macromolecules* **1990**, *23*, 4489. (b) D. Cam, U. Giannini, *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 1049.

[12] D. Coevoet, H. Crammail, A. Deffieux, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1451-1457.

[13] I. Nora, K. Ma1, R. K. Hilkka, L. Mikko, A. P. Tapani, A. L. Markku, *Macromolecules* **2002**, *35*, 3395-3401.

[14] V. Cavillot, B. Champagne, *Chemical Physics Letters* **2002**, *354*, 449-457.

[15] H. Ahn, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13533.

[16] Mäkelä-Vaarne, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2003**, *200*, 322-332.

[17] H. Uchino, H. Nakano, S. Toriu, S. Tabata, Y. Kurata, J. Endo, *Polymer Prep. Jpn.* **2002**, *51*, 1623.

[18] M. C. Haag, C. Krug, J. Dupont, G. B. De Galland, J. H. Z. Dos Santos, T. Uozumi, T. Sano, K. Soga, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2001**, *169*, 275.

[19] V. N. Panchenko, V. A. Zakharov, E. A. Paukshtis, *J. Molecular Catalysis A: Chemical* **2005**, *240*,1-2, 33-39

[20] W. Spaleck, F. Kueber, A. Winter, J. Rohrmann, B. Bachmann, M. Antberg, V. Dolle, E. F. Paulus, *Organometallics* **1994**, *13*, 954.

[21] F. Kueber, B. Bachmann, W. Spaleck, A. Winter, J. Rohrmann, *Eur. Pat. Appl. EP 576970 A1 19940105*, **1994**

[22] J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1991**, *12*, 320–341.

[23] J. E. Ridley, M. C. Zerner, *Theoret. Chim, Acta.* **1973**, *32*, 111.

[24] A. D. Bacon, M. C. Zerner, *Theoret. Chim, Acta*. **1979**, *53*, 21.

[25] M. C. Zerner, G. H. Loew, R. F. Kirchner, U. T. Mueller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 589.

[26] J-N. Pédeutour, H. Cramail, A. Deffieux, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2001**, *174*, 1-2, 81-87.

[27] D. Coevoet, A. Deffieux, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1451-1457.

[28] H-H. Brintzinger, *Organometallic Catalysts and olefine Polymerization catalysts for a New Millennium*, springer, Berlin, **2001**, pp. 3-13.

第3章

粘土鉱物担持メタロセン触媒による PP の製造

３－１．MMT 造粒法の開発

3-1-1　序論（背景と目的）

第2章で議論した MMT をベースとしたメタロセン錯体の活性化剤を、真の”S-A”とするためには担体としての機能を付与する必要があった。この章では、MMT ベースの活性化剤を工業的な PP 重合プロセスに導入できるように、MMT の造粒技術の検討を行った。

PP の製造プロセスは、液体やガスである化学品のプロセスとは大きく異なる。原料である液状或いはガス状のプロピレンは反応器に供給されて固体である PP 粒子に変換され、キャリアガスの流れに乗っていくつかの配管を通り押出機まで移送される。仮に、製品粒子の流動性が乏しい場合は配管閉塞のような重大な制御トラブルが発生する可能性がある。それゆえ、ポリマー粒子の物理的性質は安定なプラント制御のために重要な因子である。一方、PP 重合触媒とポリマー粒子との間には、レプリカ則が成り立つことがよく知られている[1,2]。重合の間、ポリマー粒子は触媒粒子のレプリカとして成長する。ここで、触媒粒子は微粒子に分裂し、ポリマー層のなかに分散してゆく。そのため、形、大きさ、強度のようなポリマー粒子の形態は、一般的に触媒粒子形態の設計を通して制御される。プロセス内での円滑な移動のために、球状のポリマー粒子が必要である。また、通常の PP 重合触媒としては、10～60μm の大きさを持つ触媒粒子が用いられている。そして、もっとも適する触媒の大きさは重合プロセスの特徴に合わせて選ばれる。例えば、小粒径側の触媒はプロピレンバルクプロセスに好適である。一方、大きな粒子の触媒は気相プロセスに使われる。さらに、触媒粒子に重要なことは、適度な強度を持つことである。例えば、その粒子は、重合反応の間、ポリマー粒子が成長するためには十分に弱く、しかし、反応器やポリマー粒子移送配管内での微粉発生を避けるには十分な強度をもつべきである。

このような背景から、多くの努力が、望まれる形状、粒径、強度を持つ触媒の創造に充てられてきた[3,4]。現在、結晶性の PP は不均一系の触媒によって製造されており[5]、従来型の ZN 触媒に於いては、触媒粒子の極めて高度な制御がソルベー触媒[6]と $MgCl_2$ 担持触媒[7]の両方で確立されている。

先にも示した様に、近年、メタロセンベースの新世代触媒は、オレフィン重合の分野において、大きな注目を集めている。それは、この触媒は従来の触媒に比べ、より精密なポリマー構造のデザインができるためである[8,9,10]。基本的な触媒の構成は、メタロセン錯体と MAO、ボラン、ボレート[11,12]のような溶媒可溶性の助触媒である。それゆえ、均一系触媒を形成し、得られる固体のポリオレフィン製品は不規則な形状を持つ。なぜなら、均一系溶液からの製品の析出物は不定形だからである[13,14]。従って、不均一系の工業プロセスにおいてメタロセン触媒を使用するためには、固体の担体が要求される。例えば、担体物質として球状のシリカゲルが使われている[15,16]。

また、オレフィン重合のためのメタロセン錯体の活性化剤として、よく知られている均一系の助触媒（MAO,ボラン、ボレート、アルキルアルミニウム）以外に固体の物質も提案されている。[17,18,19]　三菱化学と日本ポリケムのグループ会社は、メタロセン錯体のための活性化剤として粘土鉱物のポテンシャル検討を先導してきた[17.20,21]。ここで、粘土鉱物ベースのメタロセン触媒を工業的に、特に PP 重合プロセスで使用するために解決せねばならない課題は前述のプロセス要求に適した粘土粒子のデザインであった。ここで、粘土鉱物粒子の形態を適度に制御できれば、一つの固体物質でメタロセンの活性化と粒子形態の制御が達成できる[22]。これは、新しい活性化剤の考え方であり、“S-A”と呼ばれている。メタロセン錯体と“S-A”からなる触媒は、担持メタロセン触媒の分野において最先端といえる。なぜなら、シリカゲルのような化学的にイナートな担体を追加して使う必要がないからである。

この章における検討の目的は、MMT の粒子を PP 重合触媒として求められる範囲で形態制御

する方法を確立することにある。造粒方法としては、スプレードライ(SD)法を選択した。SD の条件によって変化する造粒粒子の挙動は、MMT の生来の性質と結びつけて議論した。また、ポリマー粒子形態への造粒の効果を確認するためには、粘土担持メタロセン触媒を用いたプロピレンの重合を実施した。

3－1－2 実験項

使用物質

担体原料

ベンクレイ SL と Purified Bentonite は水澤化学工業株式会社から購入した。これらは化学的に同じ物質であり、ベンクレイ SL は固体物質であり、Purified Bentonite は水分散体である。クニピア F はクニミネ工業株式会社から購入した。合成雲母（ME-100）はコープケミカル株式会社から、シリカゲル（SP9-261）はW.R.グレース社から購入した。

メタロセン化合物

rac-(ジメチルシリレン)ビス[1,1-{2-メチル-4-(4-クロロフェニル)-4-ヒドロアズレニル}] ジルコニウム ジクロリドは、2-1 章と同様に特許公報に記載の方法に基づいて合成・帰属を行った。

試薬

工業規格のヘプタンとトルエンはモレキュラシーブ(4A)で脱水し乾燥窒素でバブリングして脱気したものを用いた。有機溶剤で希釈したアルキルアルミニウム試薬は東ソーファインケム株式会社から購入し、特別は精製をせずにそのまま使用した。

造粒粘土、担体、触媒の合成

粘土鉱物のスプレードライ(SD)造粒

造粒は、SD 装置（LT-8：大川原化工機社製）を用いて行った。3L の粘土スラリーは5L の金属容器に導入し、IKA Labortechnik 社製の Ultra Turrax T25 によって均質化した。粘土鉱物の造粒は以下の条件によって行った。スラリー供給速度（Q）：0.6 or 1.5 kg/h, ディスク回転速度（N）：7000-30000 rpm, 導入乾燥空気温度：130-230 ℃。

ベンクレイ SL の粉砕

ベンクレイ SL はカウンタージェットミル（細川ミクロン株式会社製、グラインダー：100 AFG と分級機：50 ATP からなる）によって粉砕した。粉砕は二つの異なる条件下で実施した。M-2 サンプルの製造条件は、空気圧：0.6 MPa, 粘土供給速度：0.5 kg/h, ローター回転数：1500 rpm。M-3 サンプルの製造条件は、空気圧：0.6 MPa, 粘土供給速度：0.7 kg/h, ローター回転数：11500 rpm。

メタロセン触媒のための酸処理 MMT"S-A"合成[24]

機械的撹拌装置、水凝縮器、温度計を組み込んだ2Lの四つ口フラスコへ 1130 ml の蒸留水と 332 ml の濃硫酸を導入した。この混合物をオイルバスで 90℃に昇温し、SDによって造粒された粘土鉱物を 200g添加した。これを 90℃で 3 時間撹拌した後、室温で冷却した。固体部分をろ過によって採取し、2000 ml の冷蒸留水で4回洗浄した。洗浄されたケーキを 450 ml の水で再分散させ、450 ml の硫酸リチウム（226 g）水溶液と混合し室温で2時間撹拌した。その後、固体部分をろ過によって採取し 2000 ml の冷蒸留水で4回洗浄した。得られた粘土鉱物のケーキは終夜、120℃で乾燥した。この乾燥によって湿ったケーキは非常に流動性の良い粉体になった。乾燥粒子中の凝集部分を取り除いたあと、残った粉体は 200℃、減圧の条件下、2時間乾燥した。得られた造粒粘土鉱物は乾燥窒素雰囲気下で担体として保存した。

メタロセン担持触媒の合成

全ての操作はシュレンク技術を使って乾燥窒素雰囲気下で行った。機械的撹拌装置を組み込んだ1Lの三つ口フラスコに、先に合成した担体 20 g と 73 ml の乾燥ヘプタンを導入した。この分散液にトリ-n-オクチルアルミニウム（TnOA）のヘプタン溶液（50.0 mmol）を添加し、この混合物を

25℃で1時間撹拌した。デカンテーションによって上澄み液を除去した後、固体物質を 900 ml のヘプタンで2回洗浄した。その後、全量が 100 ml となるようにヘプタンの添加で調整し、さらに TiBA (2.40 mmol)を添加した。5 分撹拌した後、86 ml のヘプタンを用い、600 μ mol の Azu-Zr-Cl_2 を導入した。この混合物を室温で1時間撹拌した。その後、分散液の全量が 500 ml となるようにヘプタンの添加で調整し、分散液を機械的撹拌装置と温度冷却装置の付いた1Lのオートクレーブに移送した。

予備重合は、プロピレンを 40℃で 4 時間、オートクレーブに連続的(導入速度:10 g/h)に導入することによって実施した。プロピレン供給を停止した後、未反応のプロピレンを反応させるために重合反応を1時間続けた。ここで、反応混合物を 1 L フラスコに移送しサイフォン管で液相を除去した。その後、TiBA(12.0 mmol)のヘプタン溶液を機械的撹拌下の触媒被毒の防止剤として濃厚スラリーに添加した。ここで、この混合物を真空下、40℃で乾燥した。得られたメタロセン担持触媒の粉体は乾燥窒素雰囲気で貯蔵した。

分析

粘度

粘土鉱物スラリーの粘度は、スラリーを 25℃で 3 時間撹拌した後、B 型粘度計(LVDV-1 viscometer of Brookfield engineering)によって 12 回転で測定した。

化学組成

粘土鉱物の Al, Si, Mg, Fe and Na 含有量は、2-1 章に示した方法で、蛍光 X 線装置(RigakuZNX-100e XRF スペクトロメーター、リガク社製)によって決定した。

ゼータ電位ポテンシャル

MMT のゼータ電位ポテンシャルは、Zetasizer Nano ZS90 (Malvern 社製)によって測定した。MMT スラリーの濃度は 0.01 wt%とした。

細孔容積と表面積

-196℃における窒素の吸着-脱離曲線は、2-1 章に示した方法で Quantachrome Autosorb 3B instrument によって得た。吸着の前に、資料は 200℃、2 時間、真空(<1.3 Pa)の条件下で脱気した。細孔容積は BJH 法によって決定した。

XRD(X 線回折)

MMT の XRD スペクトルは、単色化 CuKα の反射 Rigaku diffractometer(RAD Ⅱ B、リガク社製)によって得た。走査速度:1 ° /min, 走査幅:3° -40° (2θ)。

粒子径と粒子径分布

粘土鉱物粒子と造粒体の粒子径と粒子径分布は、水或いはエタノール分散体中で、laser diffraction particle size analyzer(LA-920 堀場製作所社製)。MMT 粒子は、撹拌下、分析器のセルを溶媒で満たす様に導入して測定した。分散液は測定の前に5分間超音波処理をした。

造粒体の粒子強度の決定

SD法による粘土造粒体の粒子強度は、micro compression tester(MCTM-500、島津製作所社製)によって決定した。強度は、10 個以上の造粒体の平均値を採用した。

SEM(走査型電子顕微鏡)

SD法による粘土造粒体の粒子形態は、Real Surface View Microscope(VE-7800 キーエンス社製)によって観察した。

AFM(原子間力顕微鏡)

一次粒径は、nanoscale hybrid microscope(VN-8000 キーエンス社製)によって観察した。試料は次のように調整した。20 mg/L の MMT 水分散体を雲母上に滴下し空気下室温で乾燥させた。粒子の特性はAFM視野中の 100 粒子をランダムに選択して測定して決定した。粒子の周囲長、底面積、厚みはDFMモードによって決定した。アスペクト比は、底面積に基づく等価円直径を厚み

で割ることによって算出した。

酸滴定

MMT の表面水酸基の量は酸滴定[25,26]によって決定した。MMT(1g)を 0.1 モルの塩化ナトリウム水溶液中に分散させ、その pH の値が一定になるまで(約 2 時間)高純度窒素をバブリングさせた。スラリーの pH は 0.1 モルの塩酸水溶液による滴定の間連続的に測定した。

触媒性能試験

プロピレンとエチレンの共重合

重合は機械的撹拌装置と温度冷却装置の付いた3Lのオートクレーブで実施した。オートクレーブに、750 g のプロピレン、17 g のエチレン、4.04 mmol の TiBA ヘプタン溶液を導入した。ポリマーの分子量を調整するために、100Nml の水素をオートクレーブに添加した。温度を 70 ℃に昇温し 10 ml のヘプタンに分散させた 20 mg の触媒を重合をスタートさせるために、アルゴンガスの圧力を用いてオートクレーブに導入した。1 時間後、重合は 5 ml のエタノールの添加によって停止した。残存するモノマーはパージし窒素で置き換えた。得られたプロピレンーエチレンランダム共重合体はオートクレーブから回収し、70℃で 1 時間乾燥した。

ポリマー解析

メルトフローレート(MFR)とポリマー粒子の嵩密度(BD)は、それぞれ、JIS-6758[27]、ASTMD1895-69[28]に記載された工業規格に基づいて測定した。

ポリマー粒子の粒子径及びその分布は、CAMSIZER (Retsch 社製)によって決定した。

微粉含有量は以下の方法で決定した。重合によって得られたポリマー全量を篩(目開き:212μm)に注ぎ、10 分間振動させた。ここで、篩を通過したフラクションの重量パーセントを微粉含有量と定義した。

コポリマー中のコモノマー含有量とポリマーの立体規則性は、^{13}C-NMR で決定した[29,30]。コモノマー溶液は、オルトジクロロベンゼンを溶媒とし、ベンゼン-d6 を内部ロックとして 10 mm 径の試料チューブ内で調整した。^{13}C-NMR は JEOL GSX-400 FT-NMR スペクトルメーター(日本電子社製)を使用して測定した。スペクトルは、パルス角度:90° 、パルス緩和時間:15 秒、走査回数:6000 回を 130℃の温度で実施した。

3－1－3 実験結果と考察

3-1-3-1 SD 法による MMT の造粒

PP 重合プロセスに好適な MMT 担体粒子を作製するために、造粒方法として SD 法を採用し造粒の検討を行った。本検討に用いた粘土鉱物の基本性質を(表 3-1-1)に示した。示された粒子径は水中、レーザー回折法によって測定されたメジアン径である。Purified Bentonite とクニピア F は MMT を主成分とする粘土鉱物であり ME-100 は合成雲母である。そのために、前の2者と後者では大きな化学組成の差が見られた。また、それぞれの粘土鉱物は異なる一次粒子径を示した。

SD の実験装置の実質的な検討限界を見積もるために、特に、粘度の上限値と標準のスラリー濃度を決めるために、Purified Bentonite での造粒実験を行った。(図 3-1-1)には粘土鉱物とシリカの濃度と粘度の比較を示した。Purified Bentonite の粘度はシリカの粘度に比べ強い濃度依存性を示した。例えば、スラリー濃度が 5wt%の時、Purified Bentonite とシリカの粘度は、それぞれ、5.9 と 0.8 mPs・s であった。濃度が増加すると、Purified Bentonite スラリーの粘度は、シリカスラリーより急激に上昇した。濃度が 6wt%より高い時でもシリカスラリーは比較的低い粘度を示すが、Purified Bentonite スラリーはもはや流動を示さなくなった。このように Purified Bentonite は非常に狭い粘度範囲でのみ、SD 造粒が可能である。そのため、MMT の SD 造粒研究の標準条件として 4wt%の濃度を採用した。SD 造粒の検討結果は、得られた造粒粒子の粒子サイズ(Dp)(Dp は EtOH 中で測定したメジアン径)をディスク回転数(N)に対するプロットとして(図 3-1-2)に示した。

スラリー供給速度（Q=0.6kg/h）を一定にすると、Dp は N が（7000rpm≦N≦30000rpm）の範囲で −0.7 乗に比例し、Dp は 13～38μm の範囲で調整できた。

表 3-1-1. Chemical composition and particle size of the clay-minerals used.

Clay-mineral	SiO_2 wt%	Al_2O_3 wt%	MgO wt%	Fe_2O_3 wt%	Na wt%	Dp50(H_2O)[a] μm
Purified Bentonite	72.0	16.8	3.4	2.9	2.6	0.6
Kunipia-F	66.6	23.1	3.5	2.1	2.7	1.6
ME-100	61.6	<3.8	28.2	<0.7	3.5	6.4

[a] Average particle size (median size) measured in water.

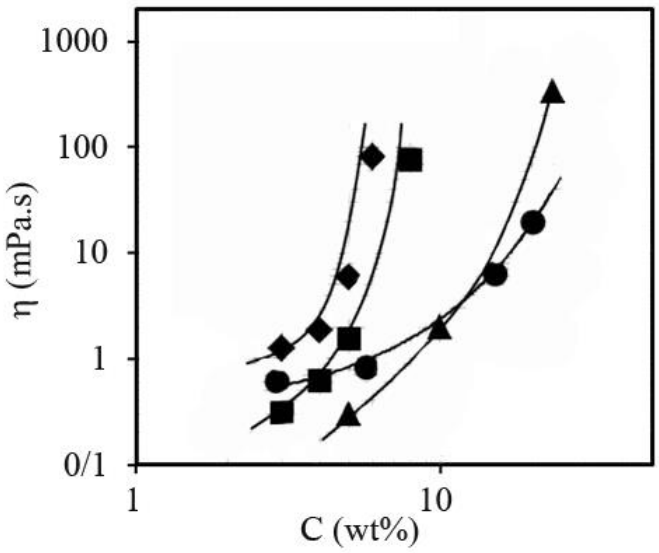


図 3-1-1. Correlations between viscosity and concentration of (♦) Purified Bentonite, (■) Kunipia-F, (▲) ME-100 and (●) silica.

同様の関係は、同じディスク回転数（N）範囲のより高いスラリー供給速度（Q = 1.5 kg/h）でも観察された。また、N 一定での Dp と Q の間の関係は、（図 3-1-2）に示したように、同じ N の値における異なる Dp と Q の組合せを使って調べた。得られた造粒粒子の粒径は、スラリー供給速度が大きい場合、小さいときに比べより大きく（18～41μm）なった。これを数値化すると、Dp は $Q^{0.2}$ に比例するといえる。

全体として、4wt%の Purified Bentonite スラリーを使った場合、造粒粒子の粒径は 12～40μm の範囲内で制御できた。大きな粒子は低いディスク回転数かスラリー供給速度が速い時に形成されることが観察された。この結果から、スラリー液滴の大きさは N と Q に影響されるといえる。また、Purified Bentonite の SD は一般的な SD 造粒の規則に従うことも分かった[31]。 結論として、Purified Bentonite の造粒粒子サイズは SD 法工程中のディスク回転速度とスラリーフィード速度によって制御できた。

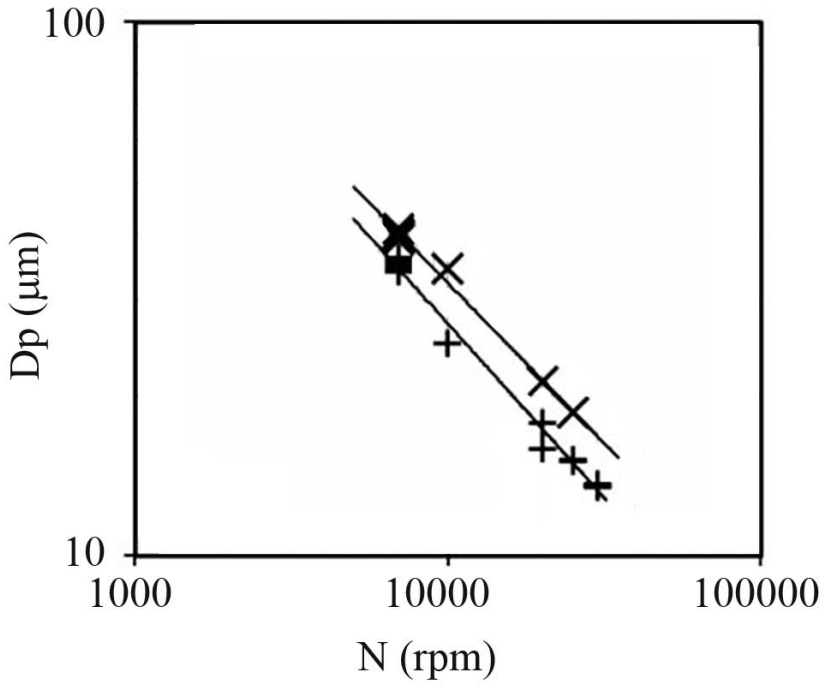


図 3-1-2. Correlations between particle size (Dp) and disk rotation speed (N). (×) slurry feed rate 1.5 kg/h, (+) slurry feed rate 0.6kg/h.

表 3-1-2. Preparation conditions and characteristics of granulated Purified Bentonite.

Granule sample	Spray dry conditions[a]		Characterization of granules		
	Q[b] kg/h	N[c] rpm	Shape	Dp50(EtOH)[d] μm	St[e] MPa
S-1	0.6	7000	Irregular	35	15
S-2	0.6	15000	Spherical	26	17
S-3	0.6	20000	Spherical	16	17
S-4	1.5	7000	Irregular	39	14
S-5	1.5	20000	Spherical	21	16

[a] Concentration of slurry = 5wt%. [b] Slurry feed rate. [c] Disk rotation speed.
[d] Average particle size (median size) measured in EtOH. [e] Particle strength.

典型的な造粒粒子形態の SEM 写真を(図 3-1-3)の上の部分に示した。左の S-3 は球状で右の S-1 は不規則形であった。SD 時の条件と得られた造粒粒子の物性は(表 3-1-2)の上の部分に示した。EtOH 中で測定したメジアン径で 16～26μm の小粒子は(図 3-1-3)の S-3 のような球状の形態を示した。一方、30μm 以上のメジアン径を持つ大きな造粒粒子は(図 3-1-3)の S-1 のような不規則な形態となった。造粒粒子の形態は SD 造粒条件に大きく影響を受けた。球状の造粒粒子は小さな造粒粒子を製造するための条件においてのみ得られた。

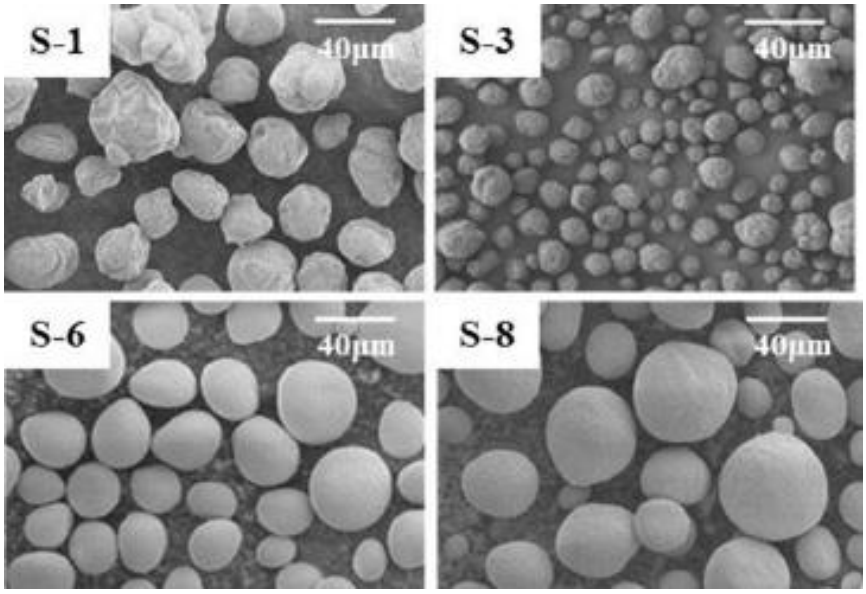


図 3-1-3. SEM images of spray-dried particles using Purified Bentonite and milled Benclay SL. Upper part: Granulated particles of Purified Bentonite, Left: (S-1) Larger but irregular, Right: (S-3) Smaller and spherical, Lower part: Granulated particles of milled Benclay SL as larger and spherical examples, Left: (S-6) Granulated M-2, Right: (S-8) Granulated M-3.

以上の結果から推測される SD の乾燥メカニズムを（図 3-1-4）に示した。スラリーの液滴は「コアシェル」構造となる工程を通り抜ける。この工程において表面（シェル）は乾燥する、しかし、内部（コア）は湿ったまま残る。小さなスラリー液滴の場合、水の蒸発は素早く終了する、なぜなら、少量の水だけが内部に含まれる為、乾燥は均一に起こり、結果として球形粒子になる。一方、大きなスラリー液滴の場合、シェルが形成された後でさえコアの中に多くの水が残る。温度は水の沸点より高くなるので、水は粒子の内部から蒸発する。この蒸発は、粒子内部の圧力の増加を誘発する。先に形成されたシェルは圧力の増大に耐えることができず、蒸気の吹き出しのために壊れ、不規則な形態の造粒粒子が製造されると考える[32]。

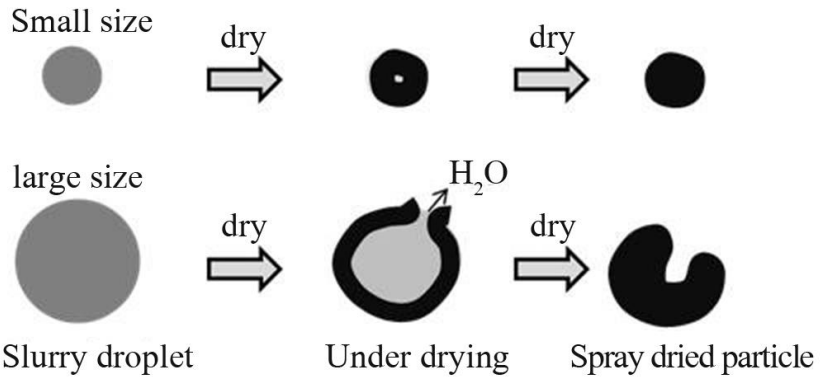


図 3-1-4. A plausible drying mechanism in spray drying.

このような現象を避けるために、ゆっくりとした乾燥を行うか、より高濃度のスラリー液滴を利用することは大きくて球状の粒子の製造には効果的と思われる。しかしながら、（図 3-1-3）の S-1 に

示された粒子には、粒子が凝集したような構造を持ついくつかの不規則形態の大粒子が観察された。このような凝集粒子は完全に乾燥する前に湿った粒子同士が凝固することによって作られたと考えられる。この結果から、これ以上乾燥速度を落とすことは得策ではない。そこで、凝集を避けるため、液滴からの水の蒸発を素早く完結させるべきである。この目的のためには、少量の水を除去すれば良いので、より高濃度のスラリーが適しているはずである。

また、Purified Bentonite の造粒粒子の粒子強度は、(表 3-1-2)に示した様に、SD 条件には依存しなかったといえる。

結論として、通常の SD 法によって、10～30μm の粒径範囲の MMT の球状粒子を製造することに成功した。しかしながら、この方法による大きな球状粒子(>30μm)の調整は、求められた高濃度スラリーではその高い粘度のために噴霧が困難となり成功しなかった。スラリー濃度が高くなると MMT のスラリー粘度は大幅に高くなった。これは、使用した Purified Bentonite の系の特定な挙動ではなく、MMT の水に対する膨潤性からくる典型的な挙動といえる。しかし、気相反応器による PP 重合のための触媒系が要求する大きな球状造粒体のためには、これは、乗り越えねばならない課題である。

3-1-3-2 MMT 水スラリーの粘度を低下させる方法の検討

先に示した様に、SD 法によって大粒径で球形の造粒粒子を得るためには、濃度は高いが粘度は低い MMT 水スラリーが求められる。この課題を克服するために、粘土の粒子-粒子間相互作用を改良することによって、粒子-水相互作用の低下を試みた。そのため、次のことを検討した。

-粘土鉱物表面の電気化学特性の変更
-電解質の添加による溶媒中での電子密度の変更
-MMT の形態の変更

<u>粘土鉱物表面の電気化学特性の変更による粒子と水の間の相互作用の削減</u>

最初に、粘土表面の性質がスラリー粘度に与える影響を調べるため、MMT と表面特性の異なる材料として合成雲母(ME100)を用いた。ME100 はマグネシアとシリカから構成されている。また、Si 種の表面の全ての水酸基は F 原子で置換されている。それゆえ、表面の性質は、MMT のそれとは大きく違っており、スラリー濃度と表面の化学的性質の間の関係を知るために良い対照になると考えた。

(図 3-1-1)に、Purified Bentonite、Kunipia F、ME100 の水スラリー濃度とスラリー粘度の間の関係を示した。ME100 スラリーは他の物質より、すべての濃度範囲でより低い粘度を示した。F 原子の使用による表面性質の変化はスラリー粘度の低減に効果的なアプローチであると言える。

ここで、ME100 の高濃度水スラリー(18 wt%)で SD 造粒を試みた。このスラリー粘度はまだ SD 機器の上限粘度(10mPa・s)を下回る値であった。結果、メジアン径 Dp=59μm の球状造粒体がディスク回転数 15000rpm で得られた。期待した様に、高濃度スラリーは大きく、丸い造粒体を与えた。しかしながら、得られた粒子の強度は極めて低く(3MPa)、それは、PP 重合触媒の担体として使うには、あまりにも弱いものであった。

この低い粒子強度は二つの要因によると思われる。第一に、造粒 ME100 は、構成粒子の接触点が少ないといえる。なぜなら、ME100 の水中における粒子サイズは先に使った MMT の粒径に比べてかなり大きなものだから。第二に、それぞれの接触点の剥離強度が弱いと考えられる。なぜなら、ME100 の表面には MMT のような水酸基が F 原子に置換されていて存在しない。

しかし、ME100 を使ったモデル実験から、大きくて丸い造粒体を得るためには、SD 造粒のために高濃度で低粘度のスラリーを使うことが非常に効果的であると強く示唆されたといえる。

電解質の添加による溶媒の電子密度の変更による粒子と水の間の相互作用の削減

通常、MMT の分散媒としては水が使われる。興味深いことに、MMT の水分散体への電解質の添加は、スラリー粘度に影響を与えることが知られている[33,34]。この挙動は MMT の凝集と膨潤によって説明されている。それゆえ、電解質を含む MMT の水スラリーの粘度が純粋な水の MMT スラリーより低い粘度を示すことを期待した。本検討で NaCl を電解質として使用した。

電解質を含む MMT スラリーサンプル（5wt%）は、0.4、0.8、1.2mM の異なる NaCl 含量で作成した。これらのサンプルのスラリー粘度はそれぞれ 6.5、6.6、7.1mPa・s であった。これらの値は、電解質を添加せずに作製したサンプルの粘度（5.9 mPa・s）より高かった。予測した様に、MMT スラリーの性質は水中の NaCl によって影響を受けた、しかし、本検討においては、不幸にも結果は望まない方向に変化するものであった。

モンモリロナイトの形態の変更による粒子と水の間の相互作用の削減

水簸によって集められた大きな MMT 粒子は、より低い粘度を示すことが以前に報告されている[35,36]。天然の粒子サイズがより大きな MMT は水の中でお互いの相互作用が弱くなり、より低いスラリー粘度を示すことを期待した。

そこで、クニピア F を用いて濃度と粘度との関係を測定した。なぜなら、クニピア F の水中での粒子径は（表 3-1-1）で示した様に、Purified Bentonite（0.6μm）より大きいためである。（図 3-1-1）をみると、確かに、クニピア F の粘度は Purified Bentonite の粘度より若干低い。しかしながら、この粘度は、Purified Bentonite の場合と同じようにスラリー濃度の増加に伴って劇的に増大した（図 3-1-1）。さらに、粘度低下の程度は、1-2wt%の濃度増加と等しいレベルであり、大きな球形粒子を得るに十分大きなものではなかった。大きな球形粒子の製造のために、MMT としてクニピア F 利用することはあきらめた。

次に、アスペクト比を下げるために MMT の粉砕を試みた。なぜなら、鈴木らは低アスペクト比の MMT のスラリーは低い粘度を示すと報告していたからである[37]。ここで、MMT としては、ベンクレイ SL を採用した。ベンクレイ SL は、ジェットミルとロータータイプの分級機からなる、カウンタージェットミル（JM）によって粉砕した。この装置ではこれら二つのパーツの運転条件の調整によって、粉砕の程度が制御できる。本検討では、粉砕の程度の違う、二つのサンプル(M-2、M-3)を作製した。

（図 3-1-5）において、粉砕物のスラリー濃度と粘度の関係を示した。M-1 は未粉砕の対照品である。M-2 や M-3 の粉砕物の場合でも、水中のスラリー濃度上昇により粘度は増加する。しかし、粉砕物のスラリー粘度は、高濃度時（＞5wt%）に未粉砕物の粘度よりかなり低い値となった。また、M-3 のスラリー粘度は、すべての濃度範囲において、M-2 より低い値を示した。[38]

これらの結果に基づいて、3.1 の項で記載した未粉砕サンプルより高い濃度である 10wt%の M-2 と 12wt%の M-3 を含有する二つのスラリーサンプルを調整した。また、大、小の造粒粒子はそれぞれ、7000 と 20000rpm の回転スピードで作製した。

結果は、（表 3-1-3）に示す。すべての造粒サンプル（S-6～S-9）は、（図 3-1-5）の下部に示されたように球状であった。S-6 と S-8 は未粉砕 MMT と比較して、良好な球状形態でとても滑らかな表面を持っていた。粒子強度（St）は 10～17MPa の範囲で未粉砕物より若干低かったが、実用上大きな問題をおこすレベルではなかった。したがって、MMT の粉砕は、50μm までの大きさで、適度な強度をもち、球形の MMT 造粒体を製造するために非常に効果的な方法であるといえる。

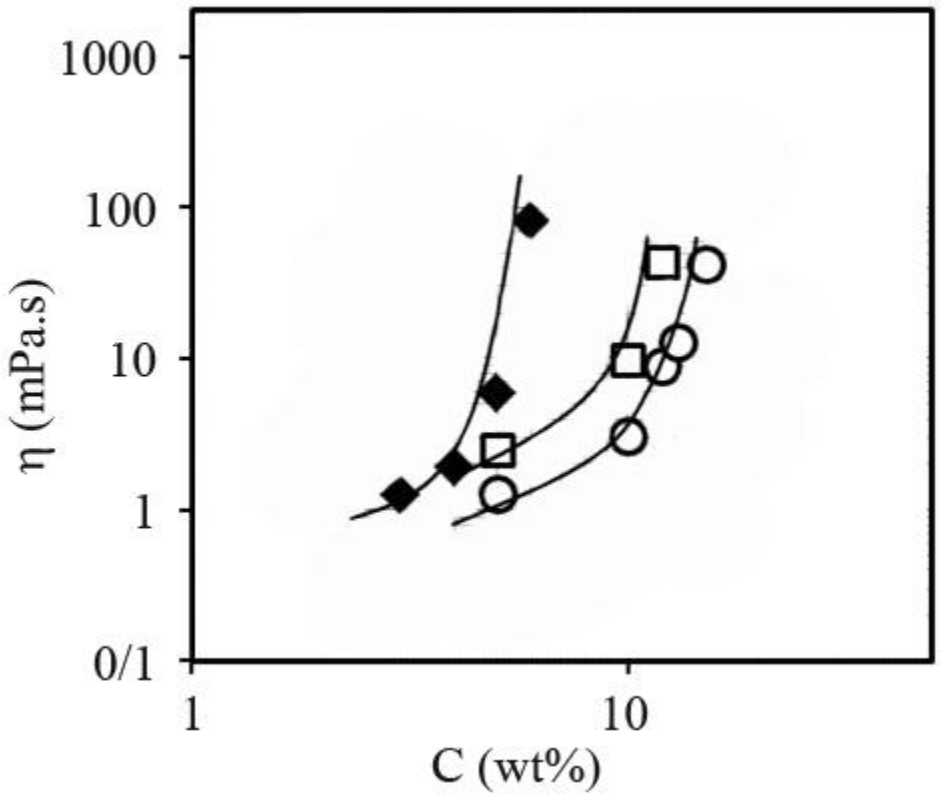


図 3-1-5. Correlations between viscosity and concentration of (♦) Purified Bentonite, (□) M-2; milled Benclay SL, (○) M-3; milled Benclay SL.

表 3-1-3. Preparation conditions and characteristics of granulated Benclay SL.

Granule sample	Milled sample	Spray dry conditions[a]		Characterization of granules		
		C[b] wt%	N[c] rpm	Shape	Dp50(EtOH)[d] μm	St[e] MPa
S-6	M-2	10	7000	Spherical	48	10
S-7	M-2	10	20000	Spherical	19	17
S-8	M-3	12	7000	Spherical	49	12
S-9	M-3	12	20000	Spherical	22	16

[a] Slurry feed rate = 1.0kg/h. [b] Concentration of Slurry. [c] Disk rotation speed.
[c] Average particle size (median size) measured in EtOH. [e] Particle strength.

ここで、なぜ、粉砕は MMT のスラリー粘度を下げるのかを理解するために、(表 3-1-4)に示したような、物理的性質を調べた。MMT の表面積と細孔容積の両方は、粉砕の結果として増加した。M-1 の EtOH 中に分散させた粒子径は 17.8μm で、M-2、M-3 の EtOH 中での粒子径は、それぞれ、3.7μmと2.6μmであった。粒子径は、粉砕の結果減少した。文献[39]によると、粘土鉱物は、EtOH 中では膨潤や分散しない。それゆえ、EtOH 中での粒子サイズは粘土鉱物が生来持つサイズと一致する。これが、一次粒子径である。

表 3-1-4. Physical properties of Benclay SL samples milled by JM.

Sample	Mill	BET		Particle Size		AFM		
		PV cm^3/g	SA m^2/g	Dp50 (EtOH)[a] μm	Dp50 (H_2O)[b] μm	Perimeter μm	BA[c] μm^2	Aspect ratio
M-1	No	0.215	74	17.8	0.6	0.578	2.17×10^{-2}	222.4
M-2	Yes	0.406	97	3.7	0.9	0.571	2.10×10^{-2}	216.4
M-3	Yes	0.428	90	2.6	0.9	0.544	1.98×10^{-2}	197.5

[a] Average particle size (median size) measured in EtOH. [b] Average particle size (median size) measured in water. [c] Basal area.

一方、MMT は水中で膨潤や分散するから、水中で測定した粒子径は、これらの挙動に影響される[39]。(表 3-1-4)に示したように、M-2 と M-3 の水中での粒子径は、ともに 0.9μm である。これは、M-1(0.6μm)より大きい。本来、M-2 と M-3 は粉砕によって原料の M-1 より小さくなっているはずである。しかし、上の様に、これらの粒子の水中の粒子サイズは増加しており、粉砕は水中での分散特性を変えることを強く示唆している。結論として、粉砕は、形態を変えるだけでなく、スラリー粘度の低下に寄与する粘土表面の化学的性質も変えているといえる。

この項では、多様な手法を用いて、SD に求められる高濃度であっても低い粘度の水系 MMT スラリーを得るための検討を実施した。その結果、MMT の粉砕がこれらの目的を満足する方法であることを見出した。

3-1-3-3 粉砕が粘土物性へ与える影響の検討

粉砕 MMT の水中での膨潤特性を確認するために、形態と化学的性質の両方で更なる検討を行った。粉砕によって生じた形態変化の観察は、XRD と AFM 測定を使って行った。(図 3-1-6)に、エチレングリコールで予め処理された M-1、M-2、M-3 の XRD チャートを示した。

エチレングリコールによる処理は、グリコール分子の MMT 層間へのインターカレーションを引き起こす[40]ようであり、2θ=7° での強いシグナルは MMT 構造の d(001)の底面反射として帰属された。粉砕すると、M-2、M-3 のチャートのように、このシグナルの強度のみが弱くなった。 一方、オパールのシグナルを含む他のシグナルの強度は変化が観察されなかった。それゆえ、粉砕によって引き起こされる MMT の主な構造変化は劈開ということができ、結果として、MMT 一次粒子における積層の数(底面反射の強度)が低下した。

(図 3-1-6)は M-1、M-2、M-3 の AFM 写真を示す。それぞれの粒子の周囲長、底面積、アスペクト比は、文献[40]に記載された方法を用いて AFM によって決定した。その結果は(表 3-1-4)に載せた。M-2、M-3 の周囲長、底面積、アスペクト比は、10%以内で、未粉砕サンプルの値より少し小さかった。

XRD と AFM の結果より、粉砕は MMT 粒子において層の劈開と端面の小さな欠けが生じたことが見いだされた。しかしながら、欠けによって生じた底面のアスペクト比の低下は 10%以内である。このような小さな変化は、粉砕 MMT 分散体のスラリー粘度が低下した原因としては考え難い[37]。結果、XRD と AFM によって観察された MMT の物理的構造変化から、スラリー粘度が低下した理由は、粉砕によるものではないと考えられる。それなら、粉砕によって生じた MMT 表面の化学的構造変化がスラリー粘度の低下に関係していると疑われる。そこで、粉砕によって生じた化学的性質の変化を調べるために、粉砕、未粉砕 MMT 試料の表面水酸基の量を実験項で記載した様に酸滴定によって測定した。

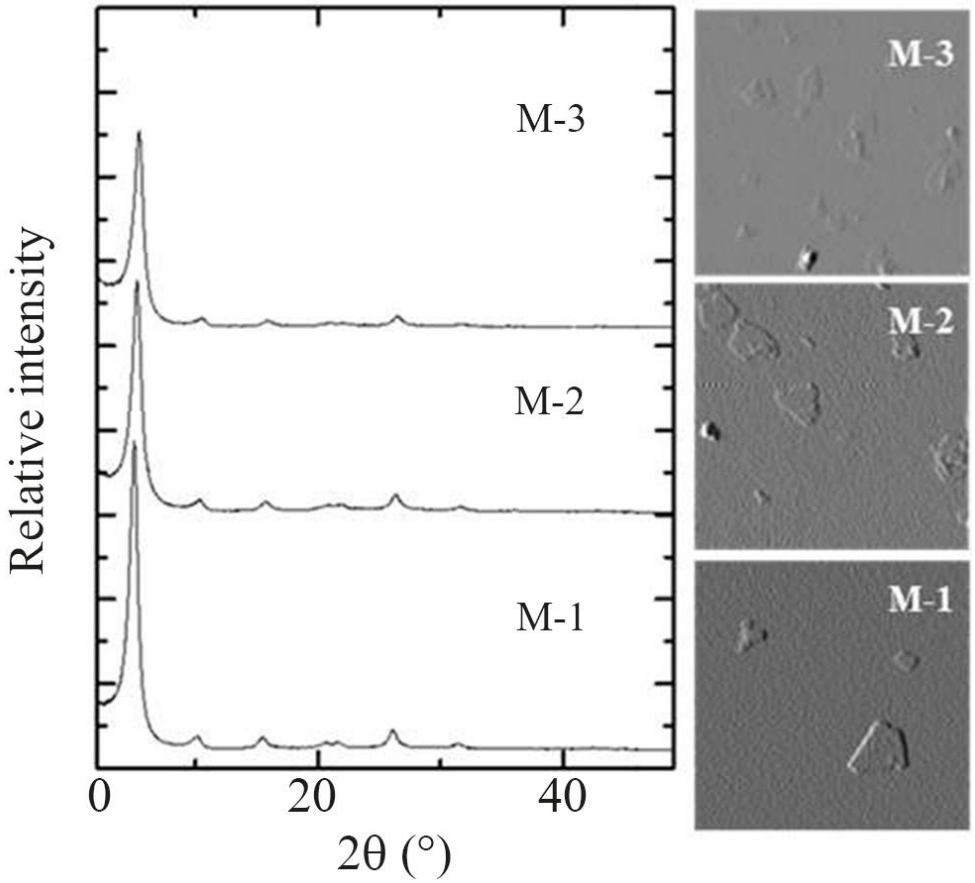


図 3-1-6. XRD profile and AFM images of Benclay SL milled by JM.

（図 3-1-7）に未粉砕（M-1）と粉砕（M-3）MMT の酸滴定結果を示した。pH が 7 以上の範囲では、M-1 と M-3 の滴定曲線は同じであった。pH=7 で二つの曲線は離れ始め、pH が7以下の範囲で離れ続けた。これらは、M-3 が M-1 より多くの表面水酸基を持つことを示している。MMT の表面水酸基は、端面に位置するシラノール（SiOH）とアルミノール（AlOH）からなる。滴定曲線は解離速度定数に依存する[42]。滴定試薬の量は表面水酸基の量に比例する。粉砕 MMT（M-3）は、M-1 より多くの表面水酸基を持つ、この結果は、粉砕によって形成された新しい端面が形成されたことを示した。

さらに、粉砕が MMT 物性に与える影響を明らかにするために、ゼータ電位を測定した。この結果から凝集粒子サイズを計算し、（図 3-1-7）においてスラリーpH に対してプロットした。未粉砕 M-1 の凝集粒子サイズは、pH に関係なく、いつも 0.6～1.1 μm の狭い範囲にあった。一方、M-2 と M-3 の場合には、凝集粒子のサイズは pH の値によって変化した。pH の低い領域（pH=4 以下）では、凝集粒子サイズは大きい、そして、すべて領域で、M-3 は M-2 より大きな粒子サイズを示した。pH が 6 より大きな領域では、凝集粒子サイズは、小さく（2.5～4.0 μm）なった。

上に示した様に、粉砕は、水中で MMT の凝集を引き起こす。この凝集は、たぶん粉砕物のスラリー粘度が未粉砕物より低いことの理由である。

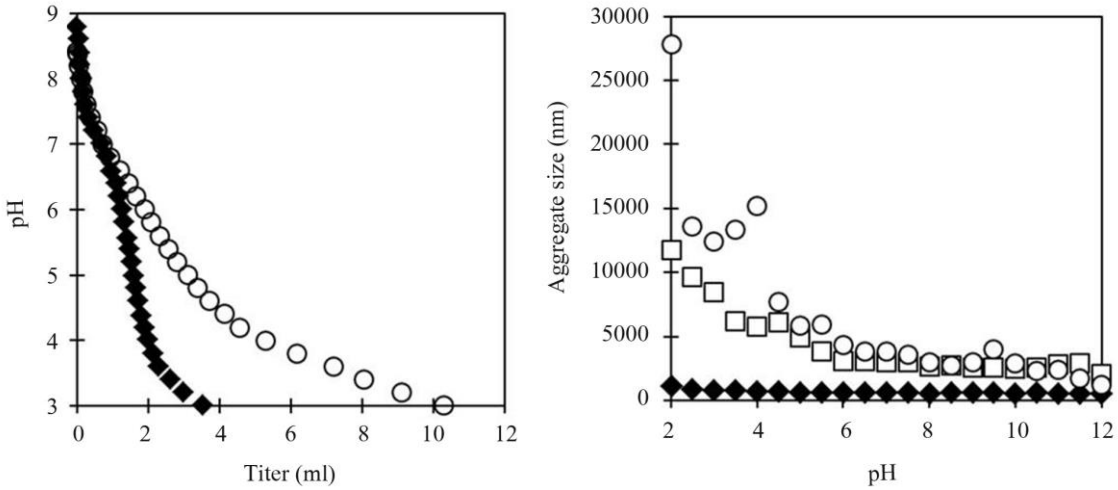


図 3-1-7. Evaluation results of Zeta electric potential measurement. Left: Slurry pH changes by acid titration, Right: Correlations between aggregate size and pH, (♦) Purified Bentonite, (□) M-2: milled Benclay SL, (○) M-3: milled Benclay SL.

粉砕による MMT の構造変化のイメージを(図 3-1-8)に示した。粒子径やアスペクト比は小さな変化であるが、端面上の表面水酸基の数は粉砕工程を通して端面の欠けや擦れによって大きく増加する。未粉砕 MMT は水中で高く分散する。一方、粉砕 MMT は多数の水酸基が端面と底面の間の強い静電相互作用を誘発するから水の中で凝集する[34]。結果として、この粉砕による凝集は MMT の膨潤を抑制し、MMT のスラリー粘度を低下させたと考える。

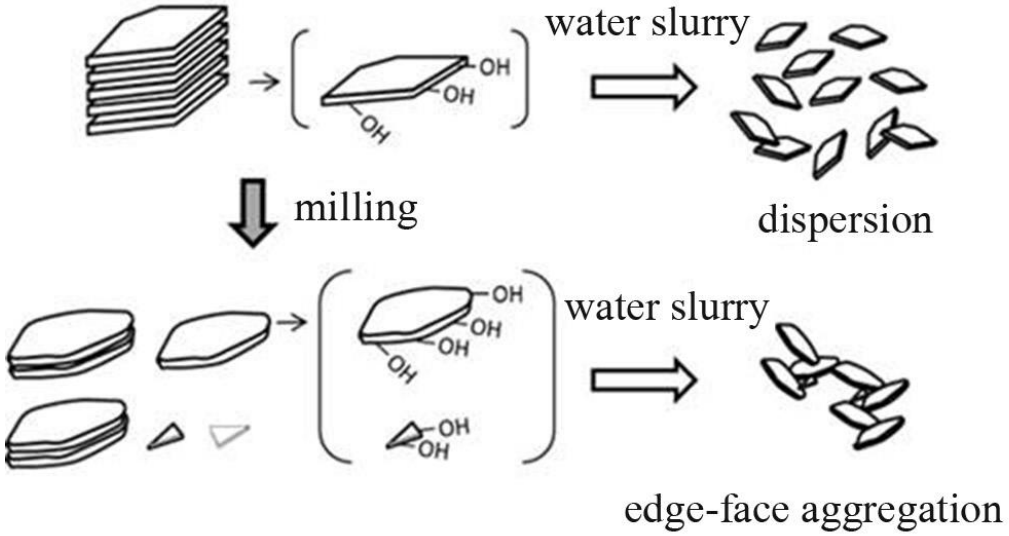


図 3-1-8. Schematic aggregation mechanism of montmorillonite by milling.

3-1-3-4 MMT 造粒粒子で作製した触媒による PP 重合

ここで、粉砕 MMT 造粒粒子を用いた触媒の触媒性能を検討した。触媒は多くのタイプの造粒 MMT を担体として用いて調整し、PP 重合を行って性能評価した。全て結果を(表 3-1-5)に記載した。また、二種類の典型的な重合粒子の光学顕微鏡写真を(図 3-1-9)に示した。

表 3-1-5. Results of propylene polymerization using metallocene catalysts.[a]

Run	Granule sample	Mill	Powder shape	Activity g-PP/g-cat	Mw $\times 10^4$	Mw/Mn	[mm] %	[C2][b] wt%	BD[c] g/cm^3	Fine ratio wt%
P-1	S-1	No	Irregular	27000	28.4	2.45	98.0	2.0	0.36	0.33
P-2	S-3	No	Spherical	34000	32.9	2.37	No data	1.9	0.46	0.01
P-3	S-6	Yes	Spherical	26000	32.8	2.42	No data	1.9	0.47	0.12
P-4	S-7	Yes	Spherical	28000	29.9	2.43	No data	1.9	0.49	0.03
P-5	S-8	Yes	Spherical	24000	27.3	2.34	No data	1.9	0.44	0.10

[a] Propylene and ethylene co-polymerization. [b] [C2] is ethylene content in propylene and ethylene copolymer. [c] Bulk density

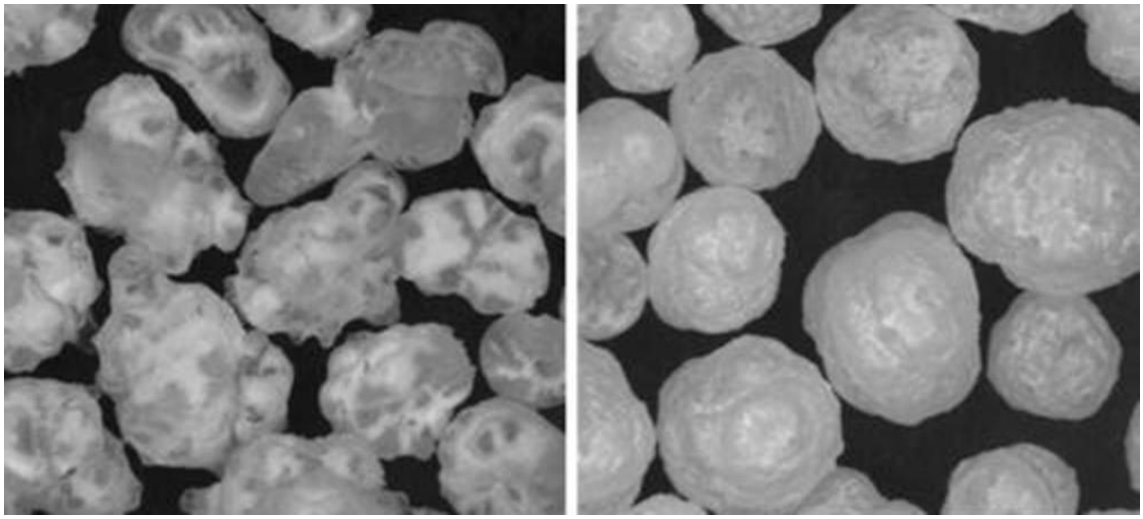


図3-1-9. Optical microscope images of PP powder
Left: P-1 powder obtained from S-1 support, Right: P-3 powder obtained from S-6 support.

未粉砕 MMT からなる典型的担体として（図 3-1-3）の S-1 と S-3 を用いて調整した触媒は、それぞれ（表 3-1-5）の Run No P-1、P-2 として重合検討に使われた。得られた重合粒子の形態は、担体の形態を明確に反映した。例えば、S-1 は不規則性な形態を持ち、そして、対応する重合粒子は低い嵩密度と同様に不規則な表面を示した。一方、球状の S-3 が使われた Run No P-2 で得られる粒子は、きれいな球状の粒子で高い嵩密度を持っていた。ところで、（表 3-1-5）からは、製品の微粉含量は不規則性粒子に多いことが分かる。これは、重合の間、粒子が互いに擦られる際に発生する摩擦力で、不規則性粒子の場合は多くの微粉が生じているといえる。それゆえ、PP 重合触媒のためには、球状の形態を持つことが非常に重要なこととなる。

実験 P-3～P-5 は粉砕 MMT の造粒担体で調整された触媒を使って行った。造粒担体粒子のサイズに関わりなく、球状担体を用いた触媒によるポリマー粒子は、すべての製品できれいな粒子

形態を示した。これは、汎用で使用されている ZN 触媒と同様に、形態が制御された MMT に担持されたメタロセン触媒のポリマー粒子成長も基本的にレプリカ則に従うことを示している。

ところで、MMT 造粒粒子には触媒製造工程で酸処理が行われている。しかしながら、ここまでみてきたマクロな粒子形態変化の観点からは、(表 3-1-5)と(図 3-1-9)のように、SD による MMT 造粒体が酸処理の後でも粒子の崩壊等をおこすことなく球状の形態を保っていることが明確に示された。このことからも、SD 造粒は、工業的に適用可能なメタロセン担持オレフィン重合触媒の担体粒子を製造するために有用な方法であるといえる。

3－1－4 結論

MMT を PP 重合触媒の"S-A"として利用するために、SD 法を用いた MMT の粒子形態の制御を検討した。その結果、粉砕を組合せた SD 法が、球形で、大きく、適度な強度を持つ担体の製造に極めて有用であることを発見した。本章の検討で得られた SD 造粒挙動と重合(担体)粒子との関係は以下に示すものである。

①典型的な SD 法を使った合成法では、EtOH 中で測定した 10～30μm の小粒径の粒子のみが球形粒子となった。また、30μm 以上の大きな球形粒子の合成のためには、高濃度の水スラリーによる造粒が必要であることが確認された。

②粉砕 MMT の水スラリーは、未粉砕粒子のそれより低い粘度を示した。MMT の粉砕は、球形で、大きく(>50μm)、適度な強度を持つ造粒粒子の製造に効果的であった。

③粉砕がスラリー粘度を低下させるメカニズムの調査から、モンモリロナイトの表面水酸基は、端面と底面の相互作用において重要な役割を演じているようである。この相互作用は、スラリー粘度の低下を誘導する要因と考えられる粉砕 MMT の粒子凝集を加速する。

④各種 MMT 造粒粒子から調製された PP 重合触媒の重合評価を行った。その結果、SD 法と粉砕を組合せて造粒した MMT 粒子は、重合触媒のための優秀な担体材料であった。

Reference

[1] S. Floyd, T. Heiskane, T. W. Taylor, G. E. Mann, W. H. Ray, *J. Appl. Polym. Sci.* **1987**, *33*, 1021- 1065.

[2] R. A. Hutchinson, C. M. Chen, W. H. Ray, *J. Appl. Polym. Sci.* **1992**, *44*, 1389-1414.

[3] M. Kakugo, H. Sadatoshi, J. Sakai, M. Yokoyama, *Macromolecules* **1989**, *22*, 3172-3177.

[4] P. Galli, J. C. Haylock, *Prog. Polym. Sci.* **1991**, *16*, 443-462.

[5] Edward P, Moore JR (**1996**) *Catalysts and polymerizations.* In: Polypropylene handbook, Hanser/Grandner publications, Inc., Cincinnati, Pp.11-45

[6] A. Bernard, P. Fiasse, (**1990**) *Catalytic olefin polymerization.* Kodansha Ltd., Pp.405-423

[7] I. Pasquon, U. Giannini, (**1984**) *Catalysis science and technology Vol.6, Chapter 2*, Springer Verlag, New York, Tokyo

[8] J. A. Ewen, R. L. Johnes, A. Razavi, J. D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc*. **1988,** *110*, 6255-6256.

[9] T. Sugano, T. Tayano, H. Uchino, A. Ioku, N. Iwama, J. Endo, Y. Osano, **1999**, *Novel metallocene catalyst for propylene polymerization.* In: SPO99. Houston, USA

[10] Z. Cai, Y. Nakayama, T. Shiono, *Macromolecules* **2006**, *39*, 2031-2033.

[11] G. G. Hlatky, H. W. Turner, R. R. Eckman, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2728-2729.

[12] X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3623-3625.

[13] M. Kioka, A. Toyota, N. Kashiwa, T. Tsutsui, *US Patent 6,063,726,* (**2000)**

[14] J. A. Ewen, H. C. J. R. Welborn, *US Patent 4,530,914* (**1985**)

[15] J. C. W. Chien, D. He, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **1991**, *29*, 1603-1607.

[16] W. Kaminsky, *Macromol. Symp. 97* **1995**, 79-89.

[17] Y. Suga, Y. Maruyama, E. Isobe, T. Suzuki, F. Shimizu, *US Patent 5,308,811* (**1994**)
[18] K. Weiss, C. Wirth-Pfeifer, M. Hoffmann, S. Botzenhardt, H. Lang, K. Bruning, E. Meichel, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *182-183*, 143-149.
[19] T. Sano, T. Niimi, T. Miyazaki, S. Tsubaki, Y. Oumi, T. Uozumi, *Catal. Lett.* **2001**, *71*, 105-110.
[20] T. Takahashi, H. Nakano, H. Uchino, T. Tayano, *Poym. Prep.* **2002**, *43*, 1259.
[21] Y. Suga, E. Isobe, T. Suzuki, K. Fujioka, Y. Ishihama, T. Sagae, S. Go, Y. Uehara, (**1999**) *Novel clay mineral-supported metallocene catalysts for olefin polymerization.* In: MetCon'99 polymers in transition, Houston, USA
[22] T. Tayano, M. Sugawara, (**2000**) *Advanced metallocene technology for propylene random copolymer*. In: MetCon'2000 Polymers in transition, Houston, USA
[23] T. Sugano, N. Iwama, E. Isobe, T. Suzuki, Y. Maruyama, A. Hayakawa, H. Shoda, M. Kashimoto, T. Kato, T. Aoshima, A. Nishimura, Y. Suga, S. Sieber, *US Patent Appl. No. 09/315,131* (**1999**)
[24] H. Uchino, M. Itoh, Y. Ishihama, M. Nakano, *JP Patent 4,558,066* (**2010**)
[25] K. Fukushi, M. Suzuki, *J. Clay Sci. Soc.* **2004**, *43*, 180-185.
[26] M. Rozalen, P. V. Brady, F. J. Huertas, *J. Colloid Interf. Sci.* **2009**, 333, 474-484.
[27] Japan Industrial Standard (**2010**) Plastics-polypropylene (PP) molding and extrusion materials-Part 2: Preparation of test specimens and determination of properties. JIS K6921-2
[28] American society for testing and materials (**2010**) Standard test methods for apparent density, bulk factor, and pourability of plastic materials. ASTM D1895-96
[29] T. Tsutsui, N. Ishimaru, A. Mizuno, A. Toyota, N. Kashiwa, *Polymer* **1989**, *30*, 1350-1356.
[30] G. J. Ray, P. E. Johnson, J. R. Knox, *Macromolecules* **1977**, *10*, 773-778.
[31] R. P. Fraser, N. Dombrowski, J. H. Routley, *Chem. Eng. Sci.* **1963**, *18*, 339-353.
[32] D. H. Charlesworth, W. R. J. R. Marshall, *AIChE J.* **1969**, *6*, 9-23.
[33] S. Abend, G. Lagaly, *Applied Clay Science* **2000,** *16*, 201-227.
[34] G. R. Armando, L. Torre, L. A. Garcia-Serrano, A. Aguilar-92 Elguezbal, *J. Colloid Interf. Sci.* **2004**, *274*, 550-554.
[35] K. Allan, *J. Colloid Sci.* **1958**, *13*, 51-60.
[36] U. Brandenburg, G. Lagaly, *Appl. Clay Sci.* **1988**, *3*, 263-279.
[37] K. Suzuki, T. Sato, T. Yoneda, *J. Clay Sci. Soc.* **2012**, *50*, 162-174.
[38] T. Sagae, T. Atsumi, H. Uchino, M. Murata, T. Tayano, T. Satou, (**2014**) *Morphology control of clay-mineral particles as supports for metallocene catalysts in propylene polymerization.* In: 58th Clay Science Forum. Fukushima, Japan
[39] T. Watanabe, **2009,** Particle size distribution measurement Pp.395-401. in: *Handbook of Clays and Clay Minerals, 3rd ed*. (The Clay Science Society of Japan, editor). Gihodobooks, Tokyo.
[40] T. Watanabe, **2009,** XRD measurement Pp.373-376. in: *Handbook of Clays and Clay Minerals, 3rd ed*. (The Clay Science Society of Japan, editor). Gihodobooks, Tokyo.
[41] S. Yokoyama, M. Kuroda, T. Sato, *Clays Clay Miner.* **2005**, *53*, 147-154.
[42] M. Rozalen, P. V. Brady, F. J. Huertas, *J. Colloid. Interf. Sci.* **2009**, *333*, 474-484.

３－２．”S-A”へのメタロセン錯体の担持法の検討

３－２－１　序論（背景と目的）

本章では、3-1 章で得られた MMT 造粒粒子に 2-1 章、2-2 章で示したような化学処理を行って得られた酸処理 MMT にメタロセン錯体を担持させ、高性能な PP 重合用触媒とするための検討について報告する。

造粒 MMT 担体は水を媒体とする SD 法によって造粒される[1]。また、水系での MMT の酸処理は MMT 酸点の効果的な形成のために工業的には広く行われている[2-5]。この様な、水相での取り扱いと MMT の特異的な層構造のために、酸処理 MMT 担体は層間水と同様に多くの量の物理吸着水を含む。一方、水やアルコールのように分子内に活性水素原子を持つ物質は通常オレフィン重合の触媒毒として作用する。高活性な担持触媒を得るためには、酸処理 MMT 担体に含まれる水分子を無害化する方法の確立は極めて重要である。

最初に、酸処理 MMT が含有する水分子の特定を行った。次に、酸処理 MMT 中の水の挙動を確認する目的も含め、乾燥と有機金属処理を実施して含有水の無害化方法を検討した。

次に、酸処理 MMT”S-A”を用いて、メタロセン錯体の最適活性化法の検討を行った。メタロセン触媒に用いられる錯体としては、合成の簡便性や不純物に対する耐性から、ジクロロ錯体が使用されることが多い。このことから、メタロセンの活性化を考える際には、ジクロロ錯体のアルキル化とそれに続くカチオン化の反応全体を考える必要がある。ここで、ジクロロ錯体のアルキル化反応について過去の検討を紹介する。アルキル化反応は、文献[6,7]の様に MAO を使用した触媒の報告では、アルキル化の作用が MAO によるものか、残留している TMA によるものか判断が難しい。それに対して、Brintzinger らは、ジルコノセンジクロリドとトリアルキルアルミニウムの 2 成分系の反応を報告している。これには、メタロセン錯体の置換基構造に由来する錯体電子密度の違いによって反応性が異なること、有機アルミの種類によって反応性が異なることが示されている。例えば、TMA との反応ではモノメチル体が、TEA、TiBA では、場合によりモノアルキル体の形成に加えて、アルキル基が二つ取り込まれ直ぐにアルカンが抜ける反応が進行することを示した[8]。以上のように、アルキル化反応の進行は錯体種や有機アルミニウム種やその反応条件により大きく異なり、メタロセンジクロリドと有機アルミアルミニウムとの反応は単純にジアルキル化が進行する訳ではないことが分かる。また別の報告[9-11]では、アルキル化とカチオン化の関係が検討されている。ここでは、架橋型 C1、C2 対称メタロセン錯体と TiBA の反応はモノイソブチル化までしか反応が進行しないが、この系にボレートを添加するとカチオン種が生成すると報告されている。この結果からは、ボレートの様な活性化剤(カチオン化剤)の共存はメタロセン錯体のアルキル化を促進させるとも解釈できる。

ここで、粘土担持触媒もメタロセン錯体としてはジクロロ錯体を使用している。また、触媒調製、重合過程の多くの段階でアルキルアルミニウムを使用している。ジルコノセンジクロリドの活性化メカニズムの観点から、酸処理 MMT “S-A”に於けるアルキルアルミニウムの役割を調べた。これは、MMT 固体上で、アルキルアルミニウムはジルコノセンジクロリドとどの様な相互作用をし、どの様にアルキル化反応やカチオン化反応が進行するのかを確認するためである。この解析には、2-3 章で紹介した固体 UV-vis 吸収スペクトル法も用いた。

更に、触媒調製の工程で行うプロピレンを用いた予備重合の錯体活性化や PP 重合活性に与える影響も確認した。この解析にも固体 UV-vis 吸収スペクトル法も用いた。

３－２－２ 実験項

物質

粘土鉱物

ベンクレイ SL、KK(水澤化学工業社製：造粒品)、クニピア F(クニミネ工業製)を MMT の原料として用いた。

メタロセン錯体

rac-(ジメチルシリレン)ビス[1,1-{2-メチル-4-(4-クロロフェニル)-4-ヒドロアズレニル}]ジルコニウム ジクロリドは、2-1 章と同様に特許公報に記載の方法に基づいて合成・帰属を行った。

rac-ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド（M-1）は、2-3 章と同様に特許公報に記載の方法に基づいて合成を行った。

その他の試薬

本章で使用するその他の試薬は、2-1 章で記載したものを用いた

酸処理 MMT

各章で記載してきたが、典型的な MMT の酸処理方法は以下である。機械式撹拌装置、水冷却器、温度計を組み込んだ2Lの四つ口セパラブルフラスコを硫酸処理に使用した。硫酸濃度が 40wt%となるように、蒸留水(1130 ml)と濃硫酸 483mL(890 g)をフラスコに導入し、オイルバスを用いて 90℃に加熱した。続いて、この酸溶液に、未乾燥のモンモリロナイト(200 g)を添加して撹拌下反応を開始した。既定の時間反応をさせた後、硫酸処理固体をろ過によって採取し、2000 ml の冷蒸留水で 4 回洗浄した。得られた粘土鉱物のケーキは 200℃、2 時間、真空下で乾燥した。ところで、20wt%の硫酸溶液で処理する場合に於いては、濃硫酸の量のみを変更した。

酸処理 MMT-A の作製

酸処理 MMT-A はベンクレイ SL を酸処理して得た。酸処理は、硫酸濃度が 40wt%、90℃、5 時間行った。

酸処理 MMT-B の作製

酸処理 MMT-B はクニピア F を酸処理の替りに酸・塩処理して得た。硫酸と硫酸マグネシウムをクニピア F の水スラリーに導入し、2 時間還流下で反応させた。硫酸と硫酸マグネシウムの濃度は、反応のあいだ、それぞれ 17 wt%、21 wt%とした。蒸留水で数回洗浄したのち、固体は真空・加熱下で乾燥した。乾燥温度は実験の目的によって変更した。

酸処理 MMT“S-A”の作製：有機金属化合物による処理

酸処理 MMT-A の有機アルミニウム処理。窒素雰囲気下、機械式撹拌装置、水冷却器、温度計を組み込んだ、1Lの四つ口セパラブルフラスコ内で 73 mL のヘプタンに 20 g の酸処理 MMT を分散させた。50 mmol の TiBA(2.5 mmol/g-酸処理 MMT)ヘプタン溶液を添加し、室温で 1 時間撹拌し、反応を完結させた。その後、デカンテーションによって液相を分離し、残った固体成分は 900 mL の脱水ヘプタンで 2 回洗浄した。ここで、乾燥した”S-A”パウダーが必要な際には、残存するヘプタンを減圧で除去した。

酸処理 MMT-B の有機金属処理（for 表 3-2-1）

酸処理 MMT-B の処理は上記と同様の装置を用いて行った。ヘプタンに TEA(6 mmol/g-酸処理 MMT)を添加した後、室温(20℃)、1 時間で反応を行った。TEA を使用する替りに、酸処理 MMT-B の TiBA 処理も行った。Et_3SiH(0.9 mmol/g-酸処理 MMT)もアルキルアルミニウムの替りに有機金属源として使用した。Et_3SiH の場合、反応は 110℃のトルエン中、1 時間で行った。

酸処理 MMT-A の有機金属処理（for 表 3-2-2）

酸処理 MMT-A はアルキルアルミニウムの種類を替えて処理した。上に示した 2.5 mmol/g-酸処理 MMT の TiBA 処理の手法で、TMA、TEA、TnOA の処理を実施した。また、更に三種の

TnOA 処理を TnOA 量(0.5、1、5 mmol/g-酸処理 MMT)を替えて実施した。

触媒調整

20 g の酸処理 MMT 或いは酸処理 MMT"S-A"を 100 mL のヘプタンに分散させた。これとは別に、300 μmol の Azu-Zr-Cl_2 と所定量の TiBA を含む 85 mL のヘプタンを含有する溶液を調整した。酸処理 MMT 或いは酸処理 MMT"S-A"は、Azu-Zr-Cl_2/TiBA 溶液で 20℃、1 時間処理した。これは、予備重合しない触媒としてこのまま重合検討に使用した。

また、予備重合触媒を製造するためには、所定量のメタロセン溶液を粘土スラリーに導入し、20℃、1 時間で反応させた。スラリーは 1L のオートクレーブに移送し、40℃に加熱した。予備重合は、プロピレンを 40℃で 4 時間、オートクレーブに連続的(導入速度:10 g/h)に導入することによって実施した。プロピレン供給を停止した後、未反応のプロピレンを反応させるために重合反応を1時間続けた。ここで、反応混合物を 1 L フラスコに移送し、サイフォン管で液相を除去した。その後、TiBA(12.0 mmol)のヘプタン溶液を機械的撹拌下の触媒被毒の防止剤として濃厚スラリーに添加した。最後に、この混合物は真空下 40℃で溶媒を除去し、乾燥予備重合触媒を得た。

プロピレンの重合

プロピレンのバルク重合は、3 L のオートクレーブに 750 g の液体プロピレン、スカベンジャーとして 2 mmol の TiBA を導入し、70℃、1 時間重合させて行った。製品収量が約 200g となるように、反応器に供給する触媒量を調整した。ポリマーの分子量制御のためには水素を使用した。ランダム共重合は、少量のエチレンを液体プロピレンに共存させて実施した。得られたポリプロピレンは常圧下、70℃、1 時間で乾燥した。

分析

化学組成

粘土中の元素分析は 2-1 章に記載の方法で測定した。また、担持触媒の Zr 含有量は 2-2 章に記載の方法で測定した。

XRD(X線回折:X-ray Diffraction)

粘土の結晶構造は、2-1 章に記載の方法により、XRD で測定した。

細孔容積と表面積

細孔容積と表面積は、2-1 章に記載の方法により、BET により測定した。

TPD(昇温脱離法:Temperature-Programmed Desorption)

原料、酸処理 MMT、酸処理 MMT"S-A"の TPD 測定はヘリウムキャリアガスを使い、10℃/min の加熱速度で 100℃から 750℃の間の温度範囲で実施した。装置は、TPD-1-ATw(ベルジャパン製)を使用した。脱離水は TPD 装置に質量分析器を取り付けて測定した。

TEA との反応による酸処理 MMT の水分含有量の測定

酸処理 MMT-B(2 g)へ TEA(12 mmol)のヘプタン溶液を窒素雰囲気下で添加した。この処理によって、TEA と水含有酸処理 MMT-B の反応によってエタンガスが発生した。発生ガスの体積はビュレット法により測定した。

^{1}H-NMR

^{1}H-NMR スペクトルは 400 MHz NMR(JNM-ECS400、日本電子社製)を用い、C_6D_6(0.03 vol%のテトラメチルシランを内部標準として含有)を溶媒とし 25℃で測定した。他の運転条件は、走査回数:8 回、繰り返し:7.75906 秒、緩和時間:5 秒、フリップアングル:45°

資料の調整は、窒素雰囲気下で実施した。C_6D_6(0.5 ml)と 0.1 ml のアルキルアルミニウム(10 wt%ヘプタン溶液として)を 5mm 径の NMR チューブに導入し、測定時はセプタムでタイトシールした。

Azu-Zr-Cl_2とアルキルアルミニウムの混合試料を調整するために、0.1 mmol の Azu-Zr-Cl_2と30 mL のトルエンを 100 mL のフラスコに導入した。その後、アルキルアルミニウム(Al/Zr=5 mol/mol)のヘプタン溶液を添加し室温で 1 時間撹拌した。この溶液(3 mL)を 100 mL のシュレンクチューブに移送し、真空下溶媒が見えなくなるまで乾燥を行った。ここに、C_6D_6(0.6 ml)を加え NMR チューブに移送した。

ところで、M-1 錯体に関する分析に関しては、2-3 章に記載の方法により、^{1}H-NMR で測定・解析を行った。

固体 UV-vis 吸収スペクトル測定

2-3 章に記載の方法により、固体 UV-vis 吸収スペクトル測定を行った。

触媒調整

7.9 mL のヘプタンに分散させた粘土鉱物(600 mg)へ、TiBA のヘプタン溶液(2.5 mmol/g clay-mineral)を添加した。室温で1時間反応させた後、液相をサイフォン管で除去した。その後、固体は 10 mL のヘプタンで 2 回洗浄しヘプタンで再分散した。18 μmol の Azu-Zr-Cl_2と 72 μmol の TiBA のヘプタン溶液でメタロセン含有溶液を作製し、粘土分散液に添加した。反応混合物は室温で 30 分間撹拌した。得られたスラリーは洗浄なしに触媒として使用した。

さらに、M-1 錯体を用いた触媒の調製に関しては、2-3 章に記載の方法により、^{1}H-NMR で測定・解析を行った。

重合

プロピレンのバルク重合は、前に述べた 150 mg の Azu Zr-Cl_2を担持した触媒を用いて、3 L のオートクレーブに 750 g の液体プロピレンを導入し、70℃、1 時間重合させて行った。4 mmol の TiBA をスカベンジャーとして反応混合液に加えた。得られたポリプロピレンは常圧下、70℃、1 時間で乾燥した。

3－2－3 実験結果と考察

3-2-3-1 粘土鉱物"S-A"から高性能重合触媒を得るための担持技術検討

粘土鉱物"S-A"に好適な MMT は酸処理によって強酸点が付与され、メタロセン錯体をカチオン化する活性化剤の性能を得た。また、粉砕と SD 法の組合せにより、幅広い重合プロセスに適用可能な担体としての性能も付与された。ここでは、粘土鉱物"S-A"を用いて高性能な担持触媒を調製するためにメタロセン錯体を担持する際の条件の検討を行った。

最初に、酸処理工程や造粒工程で使用される水のために、粘土鉱物"S-A"は多くの水を含有している。この水への対応を論じる。

酸処理 MMT 上の水の分析と同定

粘土鉱物"S-A"が含有する水とはどの様な物なのかを解析した。酸処理 MMT の合成は2種の原料 MMT(Benclay SL、Kunipia F)を水系で硫酸処理して行った。最初に原料 MMT 内の水分子を TPD によって解析した。(図 3-2-1)は2種の原料 MMT における水のプロファイルを示した。

粘土の種類に関係なく、200℃以下、200～500℃、500℃以上の異なる温度レンジにおいて、3つの脱水工程があることを観察した。MMT のような層状粘土は、通常、その中に、顕在的或いは潜在的な形で三種の水分子を含むことが良く知られている。文献から、それらは、物理吸着水、層間水、表面水酸基の縮合反応によって形成される水に帰属される[12]。

温度から判断すると、200℃以下での脱離は実験項に記載したように真空下、200℃、2 時間の乾燥でも除去できなかった物理吸着水と考えられる。層間水の脱離は、主に中間の範囲(200～500℃)で起こるようである。しかし、物理吸着水と層間水の脱離温度の範囲は重複しているようで

ある。500℃以上の高温領域での脱離は、次のスキームに記した様な表面水酸基の縮合反応によって形成される水であるといえる。



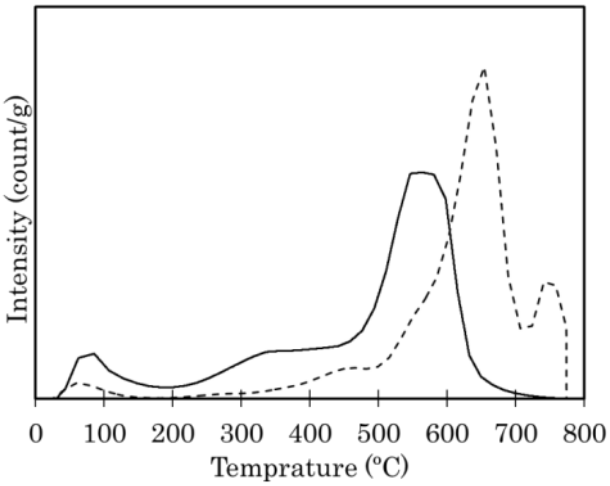


図 3-2-1. Water molecule desorption of raw materials measured by TPD
Benclay SL (ー) and Kunipia F (---)

酸処理 MMT からの水分除去の検討（乾燥）

原料 MMT の TPD 観測結果から、酸処理 MMT が多量の水を含有することを確認した。酸処理 MMT 中の水を定量的に計測するため、酸処理 MMT の TEA 処理を実施して、TEA と水や表面水酸基との反応によって発生するエタンガスを測定した。

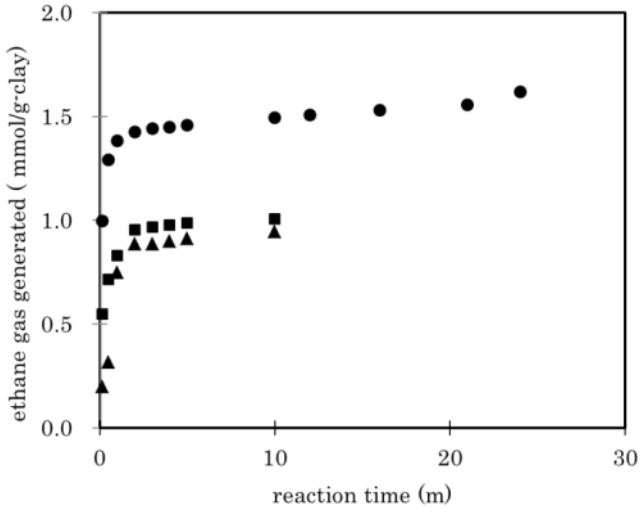


図 3-2-2. Reaction time dependence of ethane gas generation by the reaction of MMT-B with TEA. Drying temperature is as follows: D100 at 100 ºC (●), D200 at 200 ºC (▲), D240 at 240 ºC (■).

3種の試験サンプル(D100、D200、D240)は、酸処理 MMT-B を(それぞれ、100、200、240℃という)異なる温度で真空乾燥することで調製した。TEA と酸処理 MMT サンプルの反応によって生成したエタンガスの総量は(図 3-2-2)に反応時間に対してプロットした。エタンガス生成反応は基本的に非常に早く、数分で完結する。D100 からのエタンガスの総量は D200 や D240 より多かった。D100とD200によって生成したエタンガス量の相違は、乾燥が不十分な時に大量の物理吸着水が残存することを示している。

一方、D200 と D240 の間の発生エタンガス量には大きな差はなかった。物理吸着水が 200℃の乾燥でほとんど除去されると仮定すると、D200 と D240 サンプルで観測されたエタンガス生成は、TEA と層間水或いは表面水酸基との反応からと言える。(図 3-2-2)は、200℃以上で乾燥された酸処理 MMT1gを添加したときエタンが 1mmol 発生することを示している。これは層間水や表面水酸基の縮合反応によって形成される水を除去するために不可欠なアルキルアルミニウムの最低量を示していると言える。

(図 3-2-3)に示したように、TiBA 処理あり、なしの酸処理 MMT-A の脱水挙動も TPD を用いて検討した。先の TEA 処理の検討を考慮して、2.5mmol-TiBA/g-酸処理 MMT の量を使用した。この量は、水をクエンチするに十分な量である。(図 3-2-3)の TiBA 処理なしサンプルは、(図 3-2-1)に示されたそれよりも大きな量の物理吸着水を示している。これは、より大きな脱水ピークが 200℃以下に現れていることでわかる。これは、酸処理 MMT-A サンプルが十分に乾燥されていないからかもしれない。また、乾燥の効果は、粘土の種類や酸処理 MMT によって形成される"S-A"内の層間プロトンによる水との親和性の違いに依存するのかもしれない。しかしながら、280℃以下の脱水ピークは、TiBA 処理酸処理 MMT-A の場合には消えた。この結果は、この温度で脱離する水は層間水[13]であることが知られていることから、層間の水分子は TiBA によって除去されることを示している。反対に、粘土上の表面水酸基から生じる水と帰属された高温ピークは、TiBA 処理の後でも残る。MMT 上の水酸基の大部分は TiBA とは反応しないことは明確である。これは、水酸基は TiBA が近づいて反応することができないような MMT 構造に位置することを示している。この現象は、シリカゲル表面の水酸基の性質とは大きく異なっている。[14,15]

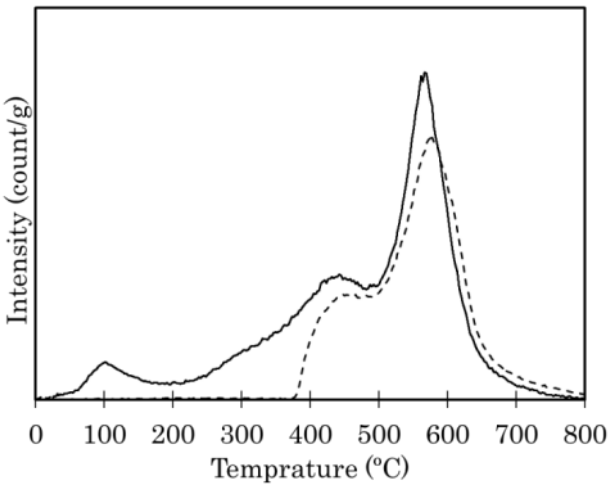


図 3-2-3. Water-TPD profiles of MMT-A without TiBA treatment (ー) and with TiBA treatment (---)

結論として、水相での MMT の酸処理は強酸点の形成とメタロセンの活性化剤として使用するために必要である。この避けられない水相反応段階のために、酸処理 MMT は多くの水を含む固体として得られる。約 200℃での乾燥は、MMT からの物理吸着水の除去に効果的であり、アルキル

アルミニウム処理は物理吸着水と層間水の無害化に有用である。しかしながら、アルキルアルミニウムとは反応しない水酸基が MMT に存在することも確認された。このような酸処理 MMT 上の水酸基はアルキルアルミニウムとは近づけず、反応できない粘土結晶シートの中に存在するのではないかと考えられる。

一般的に、高温での乾燥は層間水の除去にも効果的である。しかし、あまりにも高い乾燥温度(>500℃)は、表面水酸基の縮合反応によって、"S-A"としては好ましくない MMT 構造に変化させられる可能性がある[12]。

次の項において、酸処理 MMT 上の水分の触媒活性への影響を議論する。

酸処理 MMT からの水分除去の検討(有機金属処理)

ここでは、酸処理 MMT の水分無害化のために施した有機金属化合物の処理が触媒活性に与える影響を検討した。そのために、四つの触媒サンプル(Cat-A から Cat-D)を調製した。触媒製造の条件と PP 重合活性は(表 3-2-1)に示した。

これらシリーズの検討には、酸処理 MMT-B を用いた。酸処理 MMT-B は、Kunipia F と硫酸と硫酸マグネシウムとを一段階で反応させ、300℃で乾燥することで得た。このように作られた酸処理 MMT-B は、多くの層間水を含んでいたが、物理吸着水は乾燥によって除去されていた。Cat-A は更なる水除去の処理は行わずに合成された。Cat-A の活性は非常に低く、酸処理 MMT-B に残る水はメタロセン錯体を失活させたり、活性点の形成を阻害することが示された。Cat-B から Cat-D の場合には、酸処理 MMT-B をメタロセン錯体の担持前に有機金属化合物で処理した。

表 3-2-1. Propylene polymerization activities of the catalysts prepared from Kunipia F based "Support-Activator" whose dehydration methods are different.

Item	Unit	CAT A	CAT B	CAT C	CAT D
Catalyst Preparation					
metallocene complex	μmol/g-SAp	15	15	15	15
organometal treatment		non	TEA	TiBA	Et_3SiH
organometal amount	mmol/g-SAp		6	6	0.9
treatment temperature	°C		r.t.	r.t.	110
treatment time	h		1	1	1
Catalyst Activity*)	gPP/gCAT・h	36	865	853	479

*) Propylene homo polymerization

期待した様に、酸処理 MMT にアルキルアルミニウムを添加した際(Cat-B は TEA、Cat-C は TiBA)は高い触媒活性が観察された。TEA と TiBA の間には、大きな活性差は見られなかった。(図 3-2-2)に示したエタンガス発生量の検討から判断して、6 mmol-TiBA/g-酸処理 MMT のアルキルアルミニウムは水を除去するのに十分な量である。これらの結果は、酸処理 MMT からの水分の除去は触媒活性を高めるために効果がある。また水の除去効果は、(表 3-2-1)で示した Et_3SiH(Cat-D)でも同様に観察された。Cat-D の活性は、アルキルアルミニウムでスカベンジしたケースよりも低かった。多分、この系は Et_3SiH(Cat-D)がアルキルアルミニウムに比べ反応性が低

いためと考えられる。さらに、ここで使用した有機金属量が少なかったことも低活性の要因と考えられる。

これとは別のアルキルアルミニウム処理の検討を Benclay SL から調整した酸処理 MMT−A でも行った。触媒性能の評価には、プロピレン−エチレンランダム共重合を用いた。結果を（表 3−2−2）に示した。（表 3−2−1)の結果と同様に、アルキルアルミニウムによる水の無害化はより高い PP 重合活性を持つ触媒の調整のために効果的であった。活性レベルは用いたアルキルアルミニウムの種類によって影響された。TnOA はテストした4種のアルキルアルミニウムの中で、最も高い活性を与えた。一方、（表 3−2−1)の結果においては、クニピア F をベースとした酸処理 MMT の TEA、TiBA 処理が、同等レベルの PP ホモ重合の活性を与えることを示している。このギャップの原因は定かではない。しかし、酸処理 MMT は使用した粘土の種類に依存して異なる酸強度分布を持っている。この粘土種の違いやそれによって生じる酸強度分布の違いがアルキルアルミニウムとの相性に影響しているのかもしれない。[15−18]

表 3−2−2. Propylene-Ethylene co-polymerization activities of the catalysts prepared from Benclay SL base "Support-Activator" using different kinds of alkyl-aluminum compounds

Item	Unit	CAT E	CAT F	CAT G	CAT H
Alkyl-aluminum		TMA	TEA	TiBA	TnOA
Al content[1)]	mmol/g	0.97	0.82	0.64	0.88
Catalyst activity[2)]	gPP/gCAT・h	9010	11270	8530	12500

Alkyl-aluminum treatment conditions of 酸処理 MMT-A; Al = 2.5 mmol/g-酸処理 MMT-A, room temperature, 1 h. Amount of Azu-Zr-Cl_2 contacted with the prepared “S-A”s was 15 μmol/g-“S-A”

[1)] The amount of Al originated from alkyl-aluminum = total Al content in the solid after Alkyl-aluminum treatment (SA) – Al content in the solid before the treatment (酸処理 MMT-A)

[2)] Propylene-Ethylene co-polymerization

ところで、メチルアルモキサン（MAO）の使用は例外的に活性の高いメタロセン触媒を与えること、また、大きなアルキル基を持つアルモキサン（例えば、エチルアルモキサン）はメタロセンの活性化のための効果が明確に落ちることが知られている。しかしながら、（表 3−2−1）の結果では、TEA や TiBA のような大きなアルキル基を持ったアルキルアルミニウムが同等の高い活性を与えることが示された。また、（表 3−2−2）における結果は、TnOA で調整した”S−A”が TMA を使って作った触媒よりも高活性な触媒を製造することを示した。この結果から、TEA、TiBA、TnOA 処理による触媒活性の向上は粘土上の水分子とアルキルアルミニウムから in situ で生成するアルモキサンには起因しないと考えられる。したがって、酸処理 MMT の処理剤として使われるアルキルアルミニウムの主な役割は、MAO−like のアルミニウム化合物の生成ではなく、酸処理 MMT 水分子の無害化であるといえる。

加えて、少量の水のみを含む”S−A”から調整された PP 重合のための粘土担持メタロセン触媒は、多量の水を含有する”S−A”から調整された触媒よりも高い活性を示すという報告もある[19]。この結果からも、水とアルキルアルミニウムの反応によって形成される MAO−like のアルミニウム化合物は、MMT 担持メタロセン触媒においてメタロセン錯体を活性化するための主な要因ではないといえる。

3-2-3-2 粘土担持触媒の活性化工程におけるアルキルアルミニウム(R_3Al)の役割

先の検討でアルキルアルミニウム化合物は、酸処理 MMT が含有する水分の無害化に極めて有用であることが分かった。それに対して、ここではもう一つのアルキルアルミニウムの役割を議論したい。それは、ジルコノセンジクロライドのアルキル化反応への寄与である。広く認識されているように、ジルコニウムの活性カチオン種(Zr^+-R)は MAO やボラン/ボレート[20-22]のような活性化剤によるアルキルアニオン(R^-)の引き抜きにより作られる。粘土担持触媒においては、ジルコノセンジクロライドを出発物質として使っている。粘土担持触媒においても、これらの活性化剤と同様の活性点形成スキーム[23,24]が適用されるなら、金属-塩素結合はカチオン化の前にアルキル化されねばならない。ここで、担持時に使用している化学種は、ジルコノセンジクロリド、アルキルアルミニウム、粘土鉱物活性化剤であるため、アルキルアルミニウムはメタロセンのアルキル化剤の役割を持つといえる。

(表 3-2-1)の Cat-A と Cat-D の場合、TiBA は重合反応時に於いてアルキルアルミニウム源として使った。しかし、触媒調整の段階では全く使用していない。これは、重合反応時に添加された TiBA が活性 Zr 種形成に働くことを示したといえる。一方、Cat-B と Cat-C と(表 3-2-2)に示した触媒の場合、アルキルアルミニウムは、ジルコノセンジクロリドの担持の前にアルキルアルミニウム処理によって固定化される形で粘土に与えられている。ここで、これらの触媒調整時にアルキルアルミニウムを含んだ"S-A"は、Azu-Zr-Cl_2と接触すると MMT 固体の色が変化することが観察されている。この色の変化とこの触媒が高活性重合能力を持つことは、Zr のアルキル化とカチオン化が粘土表面のアルキルアルミニウムによって進行していることを強く支持している。それゆえ、重合段階で外部から添加される、或いは、"S-A"に内部的に与えられたアルキルアルミニウムのいずれかは、MMT 活性化剤が存在する限り、ジルコノセンジクロリドのアルキル化剤、カチオン化剤として働くと考えられる。

さらに、粘土鉱物の役割を理解するために、関連するモデル実験を本検討で用いたジルコノセンジクロリド(Azu-Zr-Cl_2)とアルキルアルミニウムからなる二成分系を使って行った。有機溶媒中の反応混合物をそれらの間の相互作用を調べるために ^{1}H-NMR を使って分析した。

(図 3-2-4)は、各種アルキルアルミニウムの ^{1}H-NMR チャートを示す。工業的アルキルアルミニウム溶液の希釈溶媒である n-ヘプタンのプロトンのシグナルは、NMR サンプル調整時に除去はしたが、結果が不十分なためチャート上に存在した。また、アルキルアルミニウムサンプルの全ては、0ppm 以下の高磁場でのシグナルを示さなかった。

(図 3-2-5a-d)は、未反応のジルコノセンジクロリド(Azu-Zr-Cl_2)とそれぞれ TEA、TiBA、TnOA との混合物の ^{1}H-NMR チャートである。反応は、Al/Zr = 5 mol/mol、室温、1時間の条件で行った。Azu-Zu-Cl_2とこのジクロリドとアルキルアルミニウムとの反応生成物の両者の ^{1}H-NMR チャートに於ける明確な違いは、3～5ppm の範囲の新しいシグナルの出現であった。シグナルのパターンは使用したアルキルアルミニウムの種類に依存した。ところで、以下の二つの現象が、Azu-Zr-Cl_2とアルキルアルミニウムを接触したときに外見から確認された。一つは色の変化であり、もう一つは、Azu-Zr-Cl_2 のトルエンへの溶解性が増すことである。これらの観察結果は、Azu-Zr-Cl_2 とアルキルアルミニウムとの間で、少なくとも何らかの付加体が形成されていることを推測させる。

Azu-Zu-Cl_2 の ^{1}H-NMR チャートは、5.2ppm にアズレニル基の 5 員環プロトンのシグナルを示す。(図 3-2-5b-d)に示すように、アルキルアルミニウムとの混合物は、アルキルアルミニウムの種類に関わりなく 5.2ppm のシグナルを持っていた。これからは、出発物質である Azu-Zr-Cl_2 がアルキルアルミニウムとの接触の後も残っていると考えることが妥当である。また、すべてのケースで -0.2ppm のシャープなシグナルがあった。文献によると[8,9,25-28]、Zr-アルキルや Zr-ハイドライドのような構造を含む化学種のプロトンの化学シフトが確認されている。これらは、高磁場にでるのが妥当である。例えば、Ph_2CCpFlu(Cl)iBu の Zr-iBu 構造のメチレンプロトンは C_6D_6 中で、-0.8ppm と-1.11ppm に化学シフトが示される[9,25]。さらに、Zr-H-Al 構造におけるプロトンは、

−0.88ppm[9,25]、−0.92ppm[9,25]、−0.92ppm[27]、或いは、−2.24ppm と−2.26ppm [28] に化学シフトが示されている。配位子の構造やアルキルアルミニウムのアルキル基によって値は変化するが、超高磁場のシグナルはメタロセンとアルキルアルミニウムの反応生成物によるシグナルと類似している。これらの化学シフトの値から、(図 3−2−5b−d)で示された−0.2ppm のシグナルは、Zr−アルキル種内のメチレンプロトンと考えることができる。もしそうなら、シグナルは、Zr−メチレン(或いはメチル、メチン、メチレン、それぞれ、TEA、TiBA、TnOA に対応)の周辺の炭素によって、違う形にピークが分裂するべきである。しかしながら、明確なシグナルパターンの違いは全てのチャートで観察されなかった。それゆえ、Azu−Zr−Cl_2 のアルキル化がアルキルアルミニウムから容易に進行しているとは信じ難い。

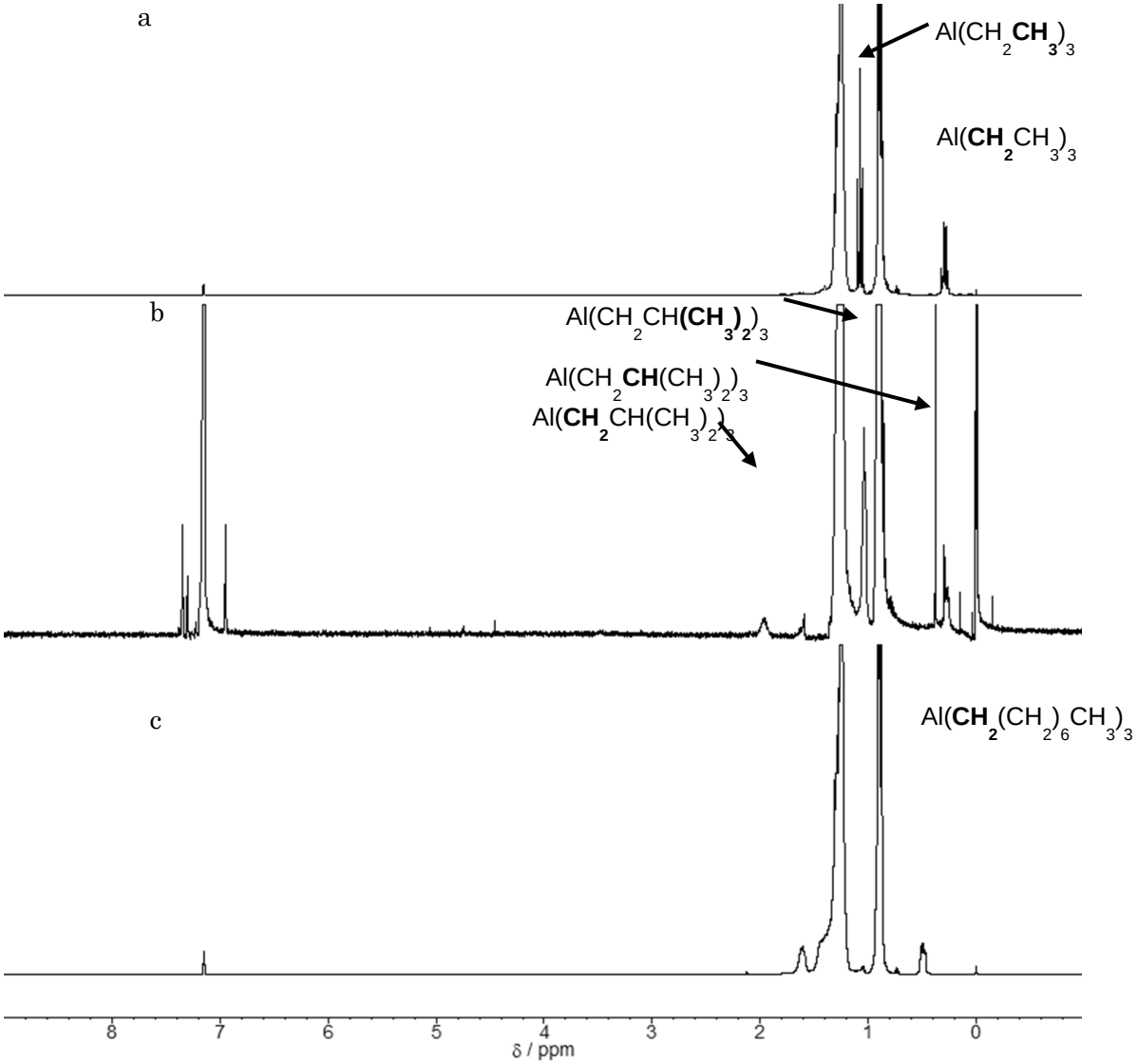


図 3−2−4. ^{1}H-NMRs of alkyl-aluminums measured in C_6D_6 at room temperature:
The samples were prepared from n-heptane solution of alkyl-aluminums purchased. Chemical shift was determined by TMS standard.
a: TEA b: TiBA c: TnOA

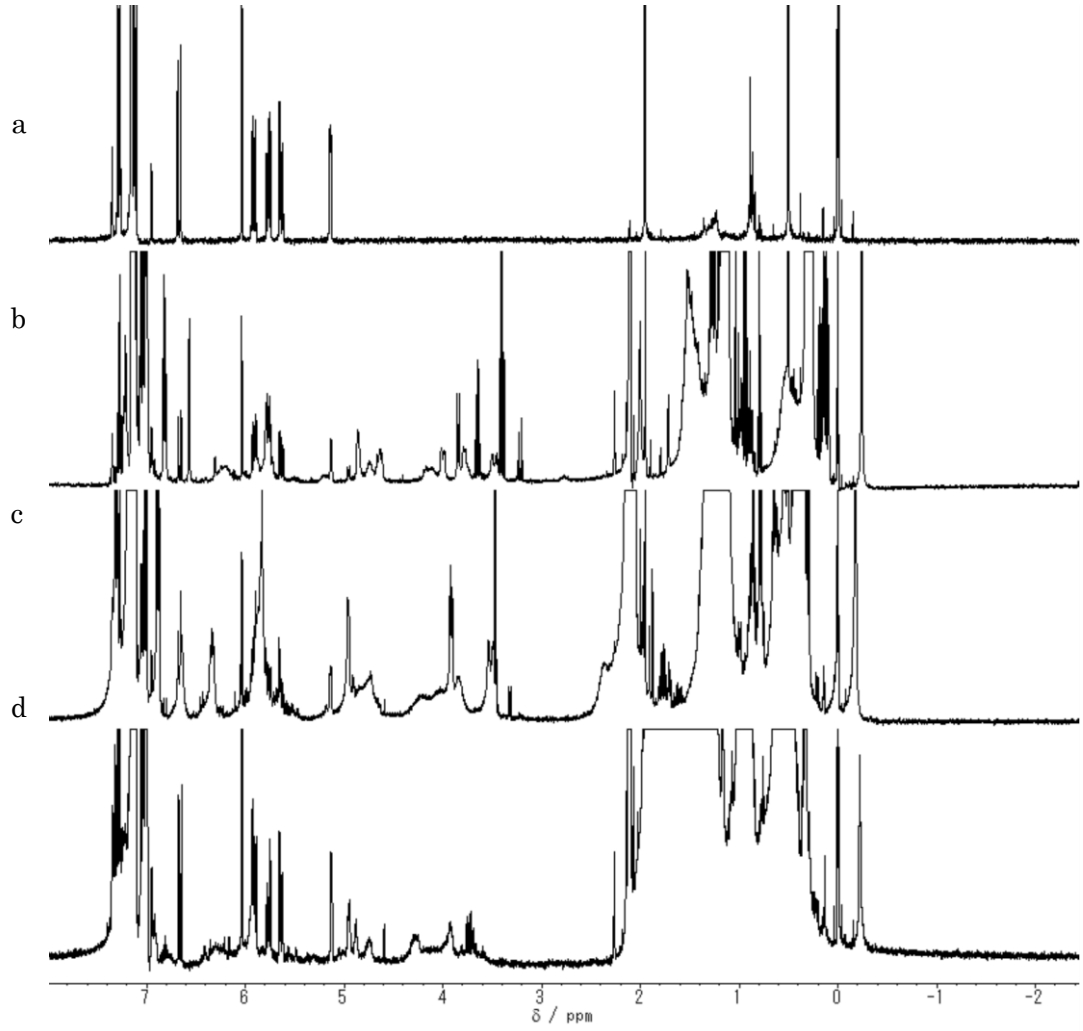


図 3-2-5. ^{1}H-NMRs of Azu-Zr-Cl_2 and its mixtures with alkyl-aluminums:
(Al/Zr = 5 mol/mol) in C_6D_6 at room temperature
Chemical shift was determined by TMS standard
a: Azu-Zr-Cl_2 b: with TEA c: with TiBA d: TnOA

^{1}H-NMR の検討を纏めると、Azu-Zr-Cl_2 はアルキルアルミニウムと何らかの付加体を形成すると言える。しかし、明確なアルキル化反応[(Zr(Cl)R かZrR2 の形成]は観察されなかった。或いは、進行が非常に遅いと言えるかもしれない。

アルキルアルミニウムによる Azu-Zr-Cl_2 の直接的なアルキル化は難しいようであるが、ジルコノセンジクロリドは MMT 活性化剤の存在で疑いなく活性種に変換されている、なぜなら、高い PP 重合活性は(表 3-2-2)に示されたような Azu-Zr-Cl_2 と"S-A"の組合せによって達成されている。したがって、粘土の表面は、たとえアルキルアルミニウムとの反応性が乏しいジルコノセンジクロリドのアルキル化反応であっても、それをプロモートすると結論される。メタロセン錯体の Zr-Cl 結合のアルキル化とカチオン化は負に帯電したメタロセンの置換基と MMT 酸点の静電気的相互作用によって加速されると推測される。もう一つの可能な反応経路はアルキルアルミニウムの Al-R

結合の活性化が酸性粘土表面で起こることである。このような活性化された Al–R 結合は活性 Zr–カチオン形成を加速させるのかもしれない。

固体 UV–vis 吸収スペクトル法を用いた、アルキル化、カチオン化の検討

ここで、アルキル化反応のメカニズムと MMT 表面上のメタロセン錯体のカチオン化の進行を、2–3 章で検討した固体 UV–vis 吸収スペクトル法を用いて検討した。この検討で使用したメタロセン錯体は、2–3 章で扱った M–1 錯体である。それは、この錯体はアルキル体やカチオン体まで含めて UV–vis 吸収スペクトルの帰属がなされているためである。本検討では、ジクロロ錯体から粘土鉱物上でのカチオン種形成までの反応を ^{1}H–NMR と固体 UV–vis 吸収スペクトルで検討した。

ジクロロ錯体(M–1)とアルキルアルミニウムとの反応混合物の ^{1}H–NMR による反応解析

先の Azu–Zr–Cl_2 と同様にジクロロ錯体(M–1)とアルキルアルミニウムの反応を ^{1}H–NMR で解析し、ジクロロ錯体はアルキルアルミニウムとの接触でどの様な化学種を形成するのかを検討した。M–1 錯体と接触させるアルキルアルミニウムは TiBA を使用した。M–1 の Zr に対する Al の使用量は、Al/Zr=2,5,10 のモル比とした。結果は、(図 3–2–6)のようになった。M–1 に対する TiBA のモル比を上げると、–1.1ppm 付近に Zr–CH_2CHMe$_2$ に由来する d–d のピークが現れた。C2 対称錯体である M–1 では単一ピークを示す Ind–Me ピーク(2.02ppm)が、TiBA との反応後は 1.98–2.12ppm 付近に二つのピークとして現れており、反応生成物が非対称な構造であることがわかる。これら二つの結果から、本反応の主生成物はモノイソブチル体であると考えている。今回、M–1 錯体は、この条件下の TiBA との接触で、TiBA の量を Al/Zr=10 まで増やしてもジアルキル体の生成は確認できなかった。その代わり、モノアルキル体は、Al/Zr=2 から形成されており、Al/Zr=2 のときモノアルキル体は 4%であるが、Al/Zr=5,10 ではそれぞれ 87%、ほぼ 100%となった。尚、モノアルキル体の生成比の算出は、モノイソブチル錯体の 2–Me に帰属される ^{1}H の積分値とジクロロ錯体の 2–Me に帰属される ^{1}H の積分値の和に対するモノイソブチル錯体の 2–Me に帰属される ^{1}H の積分値の比率から計算した。2–Me のケミカルシフトは、モノイソブチル体は 1.98 ppm と 2.11 ppm、ジクロロ体は 2.02ppm のピークを使用した。纏めると、M–1 錯体の場合、TiBA との接触では TiBA を過剰量添加してもジアルキル体は得られなかった。しかし、モノアルキル体は Al/Zr=2 から確認された。このモノアルキル体は、Al/Zr 比の増加とともに、Al/Zr=2,5,10 でそれぞれ、4%、87%、100%と大きな生成割合となることが確認された。ところで、同様の条件で、Azu–Zr–Cl_2 はアルキル基の導入が観察できなかったが、それ比べると M–1 錯体ではモノではあるがアルキル化の進行が確認できた。

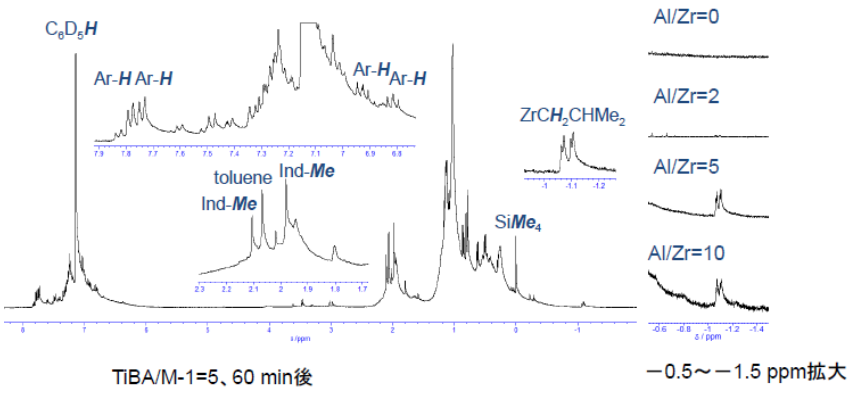


図 3–2–6. ^{1}HNMR spectra of rac-Me_2Si(2-Me-4-PhInd)$_2$ZrCl_2/TiBA(Al/Zr=0, 2, 5, 10).

ジクロロ錯体(M-1)、アルキルアルミニウム(TiBA)、粘土活性化剤の接触混合物の固体 UV-vis 吸収スペクトルの測定

次に、M-1 と TiBA の反応混合物を、TEA 処理 MMT と反応させた固体触媒(M-1-(a))の固体 UV-vis 吸収スペクトルの測定を行った。固体 UV-vis 吸収スペクトルの測定・解析は、2-3 章で論じたジメチル錯体の検討と同様の方法で行った。結果を(表 3-2-3)に示した。

表 3-2-3. Theoretical and experimental LMCT wave length of rac-Me_2Si(2-Me-4-PhInd)$_2ZrX_2$ (X=CH_3, Cl) compexes and cationic intermediates formed at interraction of zirconocene with borane or borate activators and experimental LMCT wave length of rac-Me_2Si(2-Me-4-PhInd)$_2ZrX_2$ (X=CH_3, Cl)/TiBA/montmorillonite

構造	計算	溶液実測 (*1)		粘土触媒 実測値 (M-1)	粘土触媒 実測値 (M-1-DM)
	(nm)	(nm)		(nm)	(nm)
粘土触媒 (メチルカチオン体)	-	-		655, 554	662, 552
M-1-DM+Borate (メチルカチオン体)	-	522		—	—
M-1-DM+Borane (メチルカチオン体)	481	495		-	-
ジクロロ体	459	467		465	—
ジメチル体	439	406			443

*1: C6D6溶液中で測定。

固体触媒(M-1-(a))の固体 UV 吸収スペクトルの実測値は、465nm、554nm、655nm の三種であり、2-3 章に示した、M-1-DM を担持した場合(443nm、552nm、662nm)と、ほぼ同様の吸収ピーク値を示した。465nm 付近のピークは、計算値や溶液系のデータから、カチオン化していない中性錯体(ジクロロ錯体)に対応すると推定され、ジメチル錯体の場合(443nm)と比較して若干高波長側に位置しているのはジクロロ錯体とジアルキル錯体の関係から妥当と思われる。しかし、本ジクロロ錯体は粘土に接触させる前に、TiBA/Zr=2 の調製条件で TiBA と接触されている。^{1}H-NMR の結果からは、モノイソブチル化さえも殆ど進行していないと考えられるが、その後の粘土との接触により、錯体のカチオン化が一部進行していることから、465nm 付近の中性錯体はモノアルキル化等の化学変化が進行したものも含まれていると考えられる。

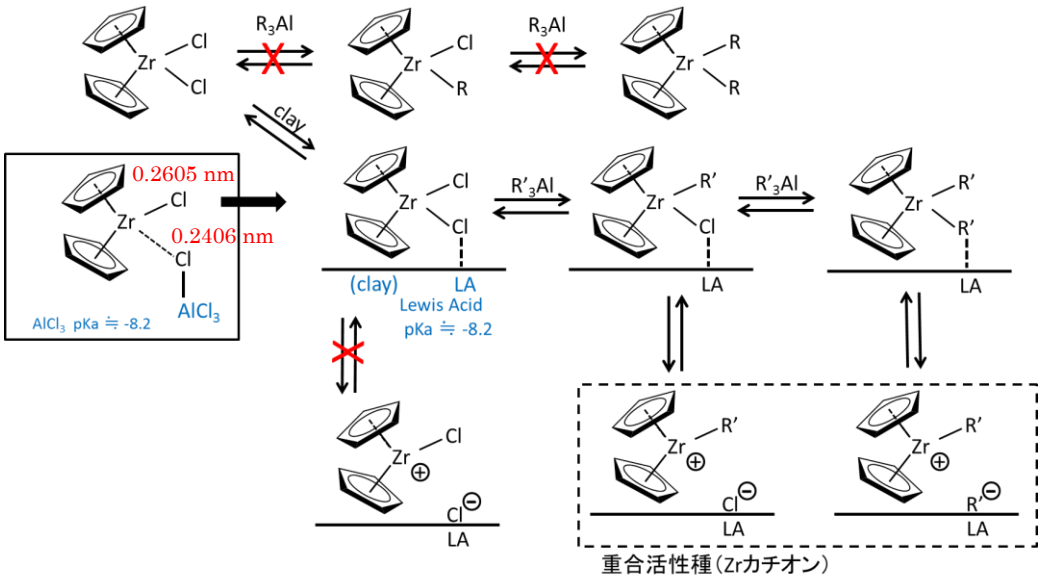
ここで、554nm、655nm の高波長のピークは先にカチオン錯体種と帰属したが、ジクロロ錯体を出発とした粘土担持触媒であっても、ほぼ同じ領域の波長に吸収が見られた。また、この触媒はプロピレンの重合能を持つことも確認されている。これらの結果から、この高波長ピークはカチオン錯体と帰属できると考える。

ジクロロ錯体(M-1)/有機 Al(TiBA)/粘土鉱物活性化剤の三者による反応解析の纏め

ここで結果を纏める。M-1 と TiBA の 2 成分系の反応について、M-1 のアルキル化反応の進行度は Al/Zr 量に依存し、本検討(M-1-(a))で実施している TiBA/Zr=2 では、モノイソブチル化さえも

殆ど進行していない。TiBA/Zr=5 以上では、モノイソブチル体が優先的に生成するが、未反応原料が消失する TiBA/Zr=10 の条件においても、ジイソブチル体の生成は確認できなかった。

ところで、TiBA/Zr=2 で実施した M-1 と TiBA の反応混合物を粘土活性化剤と接触させた触媒(M-1-(a))には、固体 UV-vis 吸収スペクトルを解析した結果、カチオン化種が存在していると言える。また、この触媒はプロピレンの重合活性を示すことからも、カチオン種が観察されることは支持される。これは、先に示した、Azu-Zr-Cl_2 の結果とも同様のものであった。



Scheme 3-2-1. Activation mechanism of clay supported metallocene catalyst.

Scheme 3-2-1 に粘土活性化剤を使用したメタロセンジクロリドの活性化スキームを示した。イントロの部分で述べたようにメタロセンジクロリドは有機アルミニウムと反応してアルキル化が進行し、続いてカチオン化が進行するのが一般的である。しかし、メタロセンジクロリドと有機アルミニウムによるアルキル化反応は、メタロセン錯体の種類、有機アルミニウムの種類、これらの反応量比、反応条件に応じて、モノアルキル化、さらに、ジアルキル化へと反応が進行するケースからアルキル化反応が進行しないケースまである。

ここで、今回触媒調製に用いた M-1 と TiBA との反応条件(Al/Zr=2)は、モノイソブチル化反応が微量進行したのみで、その他には M-1 と TiBA の相互作用も確認出来なかった。従って、Scheme3-2-1 に示した、R_3Al による単純なアルキル化の反応は殆ど反応していないと考えられる。また、ジクロロ体のまま、粘土鉱物活性化剤によってカチオン体ができるケースも考えられない。これは、ジクロロ体と粘土鉱物活性化剤のみの組合せでは、重合活性のある触媒ができないことからも確かめられている。これらの結果から、ジクロロ錯体は粘土鉱物活性化剤との接触により Zr-Cl の結合が活性化され、この状態であれば、R'_3Al によってアルキル化が進行するのではないかと考えた。これは、ジルコノセンに塩化アルミニウム($AlCl_3$)を作用させると Cl の脱離まではいかないが、$AlCl_3$ がジルコノセンの Cl に配位し、Zr-Cl 結合距離を伸ばすという文献があり[29]、$AlCl_3$ の酸性度pKa は-8.2 程度であることが分かっている。ここで、粘土鉱物活性化剤も先に示している様に、pKa=-8.2 程度の強酸点は持っていることから、この様な Zr-Cl 結合の活性化を行うことができ、アルキルアルミニウムによるアルキル化を促進すると考えた。また、続くカチオン化の反応について、引き抜かれる置換基が Cl^-か、R^-であるか、興味があるところであるが、今回の結果から判別できなかった。

以上、M-1 と TiBA の2成分では反応が進行しにくいアルキル化反応を粘土鉱物活性化剤が促進していると推測できる。なぜなら、このような活性化剤の挙動は、ボレートの系でも報告があり、Götz らは、$Ph_2C(CpFlu)ZrCl_2$/TiBA の 2 成分の反応は、モノイソブチル化までしか進行しないが、$[PhNMe_2H][B(C_6F_5)_4]$を追加すると Cl が脱離してカチオン種が生成すると報告している。[9] 現在、粘土鉱物"S-A"がメタロセン錯体のアルキル化反応を促進する挙動は成案を得ていないが、粘土鉱物の表面特性(強酸性)が、Zr 錯体の Cl 脱離性を向上させるのではないかと考えている。

3-2-3-3 粘土触媒の担持工程で使用するアルキルアルミニウム(R_3Al)量と触媒活性の関係検討

前項で指摘したように、Azu-Zr-Cl_2 へのアルキルアルミニウムの添加は、錯体のトルエン溶媒に対する溶解性を高める。これは、^{1}H-NMR の結果と目視観測(色の変化)の結果から考えられるように何らかの付加体を作っていることによるのかも知れない。この項では、Azu-Zr-Cl_2 の溶解性向上のために使われたアルキルアルミニウム量の影響を重合活性の観点から調査した。このアルキルアルミニウムは"S-A"製造のために使われたアルキルアルミニウムと区別するために、"premixing" アルキルアルミニウムと定義する。

この検討には、2.5 mmol/g-酸処置 MMT の TiBA で処理された酸処置 MMT-A が使われた。さらに、メタロセン錯体(15 μ mol/g-酸処置 MMT)の溶液が、ここで量を変化させて使う"premixing" TiBA とともに調整された。メタロセン錯体が"S-A"に担持された後、性能テストのための最終触媒を得るためプレ重合が施された。(図 3-2-7a)は触媒合成に使われるメタロセン錯体と"premixing" TiBA との比(Al/Zr)に対する Zr 含有量の変化を示した。"premixing" TiBA を多く使用した触媒は Zr 含有量が増加した。"premixing" TiBA によってメタロセン錯体の溶解性が増すことが触媒中の Zr 含有量の増加に寄与すると推測した。(図 3-2-7b)において、プロピレン-エチレンランダム共重合によって評価することにより、"premixing" TiBA 量の PP 重合活性への依存性を記した。PP 重合活性は、"premixing" TiBA/Zr 比が 5 に達するまでは安定して高い、しかし、その後、より高い比になると減少した。これらの結果は、高 Zr 含有量は高活性触媒のために必ずしも必要ではないことを示している。事実、少ない"premixing" TiBA の系が PP 重合触媒活性のために好ましい。以上にように、この触媒系では、過剰なアルキルアルミニウムは PP 重合活性に対しては好ましくない影響が観察された。これは、過剰のアルキルアルミニウムによる活性種の失活反応、或いは、MAO の系でおこるとされている Al-Zr の複核錯体の形成による不活性化と類似した反応が起こるのかもしれない[30]。

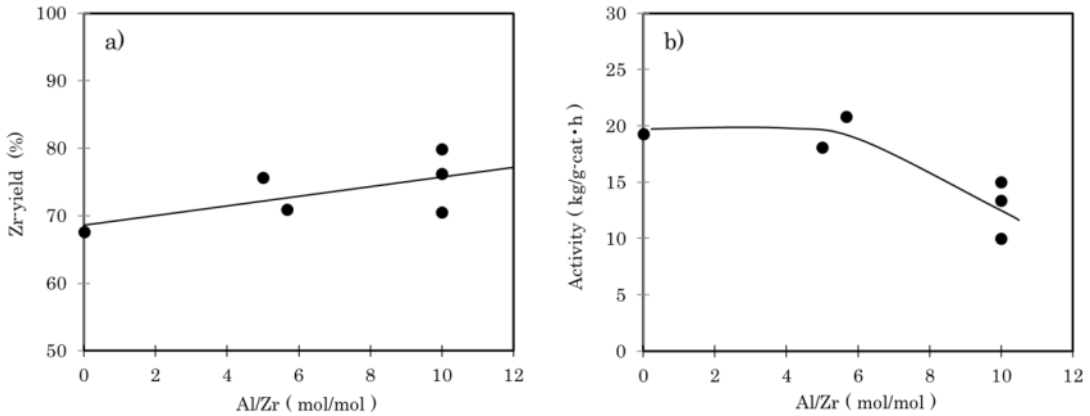


図 3-2-7. Effects of "pre-mixing" alkyl-aluminum on Zr content in catalyst (a) and propylene ethylene random copolymerization activity (b)

上の結果は、触媒合成や重合で使う望ましい量のアルキルアルミニウムはそれらが触媒性能

に負の影響を与えることを考慮して決定されなければならないことを示唆している。

アルキルアルミニウムのメタロセン錯体活性化へ与える負の効果の検証

先に示した”premixing”アルキルアルミニウムのメタロセン錯体活性化への負の効果を確認するために固体 UV-vis スペクトル法を用いて検討した。ここでは、通常に活性化させた触媒と活性化後に TiBA を添加した触媒系で比較して、カチオン種の量の変化を検討した。

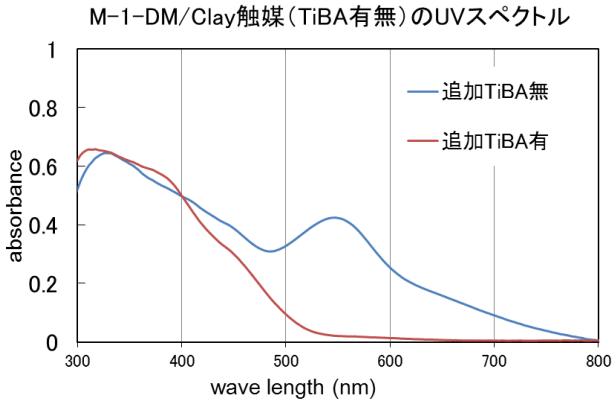


図 3-2-8. UV/vis spectra of rac-Me_2Si(2-Me-4-PhInd)$_2ZrMe_2$/TiBA/montmorillonite (1) and rac-Me_2Si(2-Me-4-PhInd)$_2ZrMe_2$/TiBA/montmorillonite + TiBA (2).

結果は、(図 3-2-8)に示した。重合活性の低下を支持する様に、TiBA の添加でカチオン種が大きく減少していることがわかる。TiBA アルキルアルミニウムの添加でカチオン種は別の化学種へ変化したと考えられる。

3-2-3-4 粘土担持触媒の活性化工程におけるプロピレン（予備重合）の影響

以前から、Scheme 3-2-1 のように、粘土鉱物担持触媒をプロピレンで予備重合すると重合活性が向上することが知られている[31]。また、先の項の検討とは異なり、予備重合後であれば、触媒系にアルキルアルミニウムを添加しても重合活性の低下は起こらないことも確認している。これらの二つの現象は、プロピレン（予備重合）がカチオン種の形成を有利にさせている、あるいは、活性点の披毒（変質）を防止していると考えられる。このプロピレンの働きを固体 UV-vis 吸収スペクトル法を用いて、カチオン種の変化という形で検討した。

そのため(図 3-2-9)には、予備重合前後の固体 UV-vis 吸収スペクトルを示す。465nm の中性領域ピークと 554nm、655nm のカチオン種領域ピークを比較すると、予備重合前に対して、予備重合後にカチオン種領域の比率が増加していることがわかる。この結果から、プロピレン（予備重合）には、メタロセンカチオン種形成を促進する働きがあると推測できる。

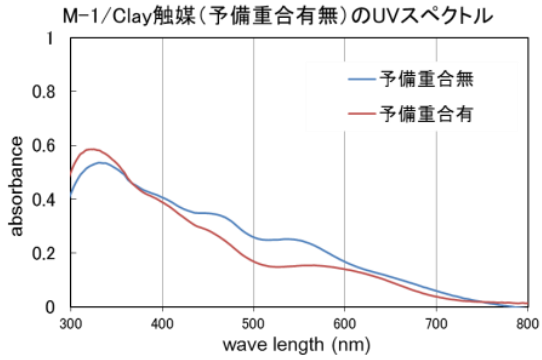


図 3-2-9. UV/vis spectra of non-prepolymerization catalyst and prepolymerization catalyst of rac-Me2Si(2-Me-4-PhInd)2ZrMe2/TiBA/montmorillonite.

また、(図 3-2-10)には、予備重合触媒へのアルキルアルミニウム添加前後の固体 UV-vis 吸収スペクトルを示す。予備重合前であれば、アルキルアルミニウム添加によって大きく減少する、550、650nm 付近のカチオンピークがほとんど変化しない。プロピレン(予備重合)には、メタロセンカチオン種をアルキルアルミニウムから保護する働きがあると推測できる。この保護効果に関しては定かではないが、プロピレンは、Zr カチオンと反応してπアリル型を取ることが知られている。[32,33] これらの結果から、プロピレンが Zr カチオンに対してドナー的な働きかけをすることにより、Zr カチオンの反応性を低下させ、アルキルアルミニウム等との反応による活性点の変質を防ぐのかも知れない。

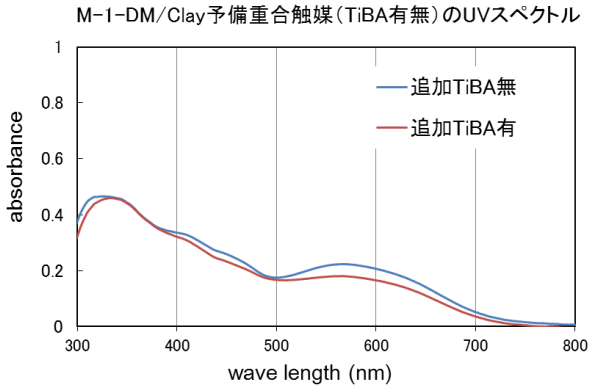


図 3-2-10. UV/vis spectra of prepolymerization catalyst of M-1-DM/MMT (1) and M-1-DM/MMT added TiBA after prepolymerization (2).

3－2－4 結論

①酸処理 MMT 担体の水分析およびその無害化

粘土鉱物上の酸点は、この触媒系のメタロセン錯体の活性化において重要な役割を果たす。また、水相での酸化合物による粘土の処理は、表面酸点を化学的に調整するために不可欠である。それゆえ、処理粘土に避けられず混入する水分子を無害化することは、この触媒の開発に於いてもっとも重要な課題の一つである。この目的のために、モンモリロナイト内の水分子を TPD によって分析・性格付けし、物理吸着水、層間水、縮合によって潜在的に形成される水の三つのタイプに分類した。アルキルアルミニウムのような有機金属化合物を用いた処理は縮合によって潜在的に形成される水以外には効果的な水の無害化法である。

②粘土鉱物上でのメタロセン錯体の活性化と担持時の条件との関係検討

ジクロロ錯体と粘土鉱物担体の活性化反応解析を実施。M-1 と TiBA の premixing 条件である TiBA/Zr=2 では、モノイソブチル化さえも殆ど進行していないが、TEA 処理モンモリロナイトと接触させた触媒の UV-vis 吸収スペクトルは、長波長側にシフトし、M-1-DM 錯体の検討からカチオン種と判断したものと殆ど同じスペクトルを確認した。また、この触媒はプロピレンの重合活性を示す。これらの結果より、カチオン種が形成されていると言える。

上述のように、粘土鉱物活性化剤はアルキル化やカチオン化の反応を促進させている可能性がある。粘土鉱物の表面が、アルキルアルミニウムのアルキル化能やメタロセン錯体の塩素の脱離能を向上させることができれば、その可能性はあると考える。

③担持反応時に用いる反応剤(アルキルアルミニウム、プロピレン)の活性化への影響

・アルキルアルミニウムの影響:アルキルアルミニウムは、メタロセン錯体のアルキル化反応以

外の作用として、重合活性の低下を引き起こすことが分かった。触媒調製後に TiBA を添加した触媒を固体 UV−vis スペクトル法で解析した結果、カチオン種が大きく減少する挙動が見られ、実際の重合活性低下を反映した結果を確認出来た。アルキルアルミニウムにはメタロセンカチオン種の形成・維持にマイナスの効果があることを確認した。

・プロピレン予備重合の影響：粘土鉱物担持触媒に於いて観察されるプロピレン予備重合による活性向上の挙動について、予備重合前後の触媒を固体 UV−vis スペクトル法で解析した結果、予備重合前に対して、予備重合後にカチオン種領域の比率が増加していた。また、アルキルアルミニウム添加による活性低下も、予備重合触媒に TiBA を添加した触媒を固体 UV−vis スペクトル法で解析した結果、カチオンピークが殆ど変化せず、活性低下しない効果を確認出来た。プロピレンには、メタロセンカチオン種の形成・維持にプラスの効果があることを確認した。

Reference

[1] T. Tayano, T. Sagae, T. Atsumi, H. Uchino, M. Murata, T. Sato, *Polyolefins Journal* **2016**, *3*, 79-92.

[2] T. Shimada, M. Onaka and Y. Izumi, *Chem. Lett*. **1995**, 493.

[3] T. Shimada, M. Onaka and Y. Izumi, *Chem. Lett*. **1995**, 495.

[4] C. Breen, J. Madejova and P. Komadel, *J. Mater. Chem*. **1995**, *5*, 469.

[5] K. Okada, N. Arimitsu, Y. Kameshima, A. Nakajima and K. J. D. MacKenzie, *Appl. Clay Sci*. **2006**, *31*, 185.

[6] P. G. Gassman, M. R. Callstrom, *J. Am. Chem. Soc*. **1987**, *109*, 7875-7876.

[7] D. Coevoet, H. Cramail, A. Deffieux, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1451-1457.

[8] S. Beck, H. H. Brintzinger, *Inorg. Chim. Acta.* **1998**, *270*, 376.

[9] C. Götz, A. Rau, G. Luft, *J. Mol. Catal. A* **2002**, *184*, 95.

[10] K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, N. V. Semikolenova, V. A. Zakharov, J. Brand, C. Alonso-Moreno, M. Bochmann, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 859.

[11] K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, A. Z. Voskoboynikov, S. J. Lancaster, M. Bochmann, *Organometallics* **2008**, *27*, 6333.

[12] T. Watanabe, **2009,** Pp.251-252. in: *Handbook of Clays and Clay Minerals, 3rd ed*. (The Clay Science Society of Japan, editor). Gihodobooks, Tokyo.

[13] M. C. Haaga, C. Kruga, J. Dupont, G. B. de Gallanda, J. H. Z. dos Santosa, T. Uozumi, T. Sano and K. Soga, *J Mol. Catal. A: Chemical*, **2001**, 169, 275.

[14] J. Ki, J. A. DiVerdi and G. E. Maciel, *J Am. Chem. Soc*. **2006**, *128*, 17093.

[15] C. N. Rhodes and D. R. Brown, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, *88*, 2269.

[16] C. N. Rhodes and D. R. Brown, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89*, 1387.

[17] T. Shinoda, M. Onaka and Y. Izumi, *Chem. Lett*. **1995**, 493.

[18] T. Shinoda, M. Onaka and Y. Izumi, *Chem. Lett*. **1995**, 495.

[19] Y. Suga, Y. Uehara, Y. Maruyama, E. Isobe, Y. Ishihama and T. Sagae, *JP Patent, 2385184* (**2002**)

[20] H. Sinn and W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem*. **1980**, *18*, 99.

[21] X. Yang, C. L. Stern and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc*. **1991**, *113*, 3623.

[22] G. G. Hlatky, D. J. Upton and H. W. Turner, *PCT Int. Appl. WO 91/09882* (**1991**)

[23] J. C. W. Chien, W. Song and M. D. Rausch, *J Poly. Sci., Pt. A, Poly. Chem*. **1994**, *32*, 2387.

[24] N. Naga and K. Mizunuma, *Macromol. Rapid Commun*. **1995**, *18*, 581.

[25] C. Götz, A. Rau, and G. Luft, *Macromol. Symp*. **2002**, *178*, 93.

[26] L. V. Parfenova, T. V. Berestova, I. V. Molchankina, L. M. Khalilov, R. J. Whitby and U. M. Dzhemilev, *J. Organomet. Chem*. **2013**, *726*, 37.
[27] P. C. Wailes, H. Weigold and A. P. Bell, *J. Organomet. Chem*. **1972**, *43*, C29.
[28] S. M. Baldwin, J. E. Bercaw, L. M. Henling, M. W. Day and H. H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc*. **2011**, *133*, 1805.
[29] M. V. Gaudet, M. J. Zaworotko, T. S. Cameron, A.Linden, J. Organomet. Chem. **1989**, 367, 267
[30] E. P. Talsi, K. P. Bryliakov, N. V. Semikolenova, V. A. Zakharov and M. Bochmann, *Kinet. and Catal*. **2007**, *48*, 490.
[31] 菅野利彦、丸山康夫、特開平 10-168109（公開 1998.6.23.）
[32] A. Al-Humydi, J. C. Garrison, M. Mohammed, W. J. Youngs, S. Collins, *Polyhedron* **2005**, *24*, 1234.
[33] V. N. Panchenko, D. E. Babushkin, H-H. Brintzinger, *Macromol. Rapid. Commun.*, **2015**, *36*, 249.

第4章

結章

一部の粘土鉱物にメタロセン錯体の活性化能があることが見いだされて以来[1]、多くの研究者がこの触媒系の研究を行ってきた。それは、粘土鉱物が固体物質であるため、ポリオレフィン重合触媒としての担体の機能を付与できれば、担体と活性化剤の両方の機能を兼ね備えた”Support-Activator”(“S-A”)という新しい概念のメタロセン錯体の活性化剤として利用できると考えられたからである。しかし、粘土技術の利用は、ほとんどが PE 重合用触媒として検討が行われてきた。本研究では、この触媒を PP の重合に応用して、これまでの ZN 触媒では得られない高性能、高付加価値の PP を製造することを試みた。

ところで、オレフィン重合用メタロセン触媒には、メチルアルモキサン（MAO）が主に活性化剤として使用されているが、これは、分子構造が非常に複雑であること、化合物として不安定であることなどに起因して、活性化機構や担持触媒としての振る舞いが十分には解析されていなかった。しかし、重合活性などの触媒性能を高めるためには、活性化機構や触媒機能を解析し最適な触媒を開発する必要がある。粘土鉱物担持メタロセン触媒においても、工業的に十分値する性能レベルの PP 重合触媒を手にするためには、活性点解析の基盤技術検討と PP 製造のための応用検討が必要であった。

本学位論文では、第2章に粘土鉱物担持メタロセン触媒の活性点解析として、2−1．粘土鉱物“S-A”のメタロセン錯体活性化機構、2−2．粘土鉱物（酸処理 MMT）“S-A”の活性点の解析、2−3．固体触媒上でのメタロセン錯体活性種（カチオン化）の検出法の確立について述べた。第3章では、本触媒をポリプロピレン製造に応用するために、3−1．不均一系重合プロセスのための粘土鉱物（MMT）の造粒法の開発、3−2．高重合活性粘土鉱物（酸処理 MMT）“S-A”担持メタロセン触媒のための担持技術の開発について述べた。

最後に、これらの検討結果を纏める。

2−1．粘土鉱物“S-A”のメタロセン錯体活性化機構

粘土鉱物”S-A”がメタロセン錯体を活性点の性質

粘土鉱物の活性化の本質は粘土鉱物上の強酸点(pKa<−8.2)であることが分かった。これは、酸処理 MMT の強酸量と重合活性との関係からの検討に加え、アルキルアルミニウムを全く使用しない Al-Free 重合で PP が得られた結果からも検証できた。また、この強酸点は酸処理によって Al カチオンが溶出し、形態変化が起こった粘土粒子の端面に形成される微少細孔(Dp<6nm)内にあると推測した。さらに、この結論はMMTソースを替えても同様であり、MMTに共通の挙動であることも見出した。

2−2．粘土鉱物（酸処理 MMT）“S-A”の活性点の解析[2-4]

粘土鉱物(酸処理 MMT)担持触媒の活性点の位置の確認

酸処理 MMT 担持触媒の活性点は粘土薄膜の端面に存在することを見出した。

酸処理によって起こるAlカチオンの溶出や表面積・細孔容積の増大が何処で起こるかを検討した。STEM-EDS で酸処理 MMT の元素マッピングを行い、端面部分に近いほど Al量が少ないことを観察した。また、AFM によって MMT 薄片の端面のみが酸処理で厚化することを確認し、分子動力学シミュレーションでこの端面の厚化が四面体シリカ層の捲れ上がりによるものであることを検証した。更に、酸処理 MMT の塩基滴定で、粘土の強酸点が層間ではなく、粘土粒子の表面(端面)にあることも見出した。これらの結果を纏めると、MMT は酸処理によって端面から8面体の Al カチオンが溶出し、それによって端面で形態変化(4面体のシリカ層が捲れ上がりによる表面積・細孔容積の増大)と強酸点形成が起こることが証明された。これは、先人の MMT 粒子の酸処理検討や2－1の検討で推測されていた考えを再確認するものとなった。

次に、活性点の存在位置を確認するため、触媒製造の各工程及び完成した触媒で極微量の PP 重合を行った試料の XRD 分析を行い層間距離の変化を確認した。結果、アルキルアルミニウム処理やメタロセン錯体の担持を行っても層間距離は原料 MMT と変わらず、特に PP の重合後も同様であった。このことから、触媒の処理剤は、少なくとも触媒調製の標準的な条件において、層

間にインターカレートはしないといえた。また、極微量の PP 重合を行った触媒を TEM で観察すると、MMT 粒子の端面に球状の粒子が形成され、この粒子は PP であることが分かった。これらの結果から、酸処理 MMT を用いた担持触媒の活性点は、粘土粒子の端面にあると結論した。

2−3. 固体触媒上でのメタロセン錯体活性種(カチオン化)の検出法の確立

粘土鉱物にメタロセン錯体を担持した触媒の活性化機構を解析することは、学術的にも性能改良をして商業的に使用可能な触媒をつくるうえでも重要な案件であった。しかし、固体触媒上の活性種を検知することはその活性種濃度が低いことで困難なことが多い。固体でも比較的高い感度で分析ができる UV-vis 吸収スペクトルによって課題解決を行った。最も難しいスペクトルの帰属は、量子力学計算による予測値と溶液状態の吸収スペクトル値をもとに行った。これにより、固体の上でも十分に活性化反応(カチオン種形成)を観察できる手法を得た。

3−1. 不均一系重合プロセスのための粘土鉱物(MMT)の造粒法の開発

“S-A”による高重合活性固体触媒の実用化には、スラリー法や気相法といった不均一系重合プロセスに導入するために、造粒技術による担体性能の付与は必須の技術課題であった。2章で示した様に、MMT は酸処理によって優秀な強酸点を得ることができるため、粘土鉱物の中でも特に良好な”S-A”を与える。そこで、本研究では、粘土鉱物として MMT を選択した。しかし、MMT の水スラリーは低濃度でも粘度が高く、SD 法による造粒には不向きであった。高濃度でもスラリー粘度を抑える手法を数多く検討した結果、粉砕と SD を組合せた造粒法を見出した。本手法は PO 重合触媒の担体に適した、球形で、適度な強度を持ち、10〜50μの範囲での粒径制御を可能とした[5]。

3−2. 高重合活性粘土鉱物“S-A”担持メタロセン触媒のための担持技術の開発

酸処理で活性化剤の能力を持ち、SD 造粒で担体としての機能をもった酸処理 MMT“S-A”にメタロセン錯体を担持・触媒化する際の検討を行った。酸処理 MMT“S-A”は合成段階で含水条件での処理により、また特異な層状構造を持つため多くの水を含有する。しかしながら、オレフィン重合触媒にとって水は触媒毒となるため、この水を除去・無害化することが重要な課題であった。本章では、乾燥と有機金属処理を用いる事で水の無害化法を確立した。

また、高性能なメタロセン担持触媒を得るためには、メタロセン錯体の活性化の観点から、アルキルアルミニウムの使い方がポイントであることも確認した。2−3章で確立した UV-vis 吸収スペクトル法を利用し、担持時に使用する処理剤(アルキルアルミニウム、プロピレン)の活性化に対する影響をカチオン種の観点から再確認し、これら処理剤の使用法を工夫して高性能触媒の創製を実現した[6]。

このように、5 つの課題を検討し、その結果を粘土鉱物”S-A”技術に反映させることにより、本担持触媒は工業的に使用できる触媒性能と製造コストを得ることに成功した。また、本論文とは別に開発された分子量、立体規則性、位置規則性、共重合性等に優れた PP 重合用メタロセン錯体[7,8]とこれらの粘土鉱物”S-A”とを組合せることで高性能の PP 重合用担持触媒を合成した。

さらに、この担持触媒に重合技術を組合せて、本触媒開発の一つの目的である従来にはない PP の製造を可能にした。それは、低融点プロピレン-エチレンランダム共重合体(WINTEC™)、柔軟性リアクターTPO(WELNEX™)、高溶融張力 PP(WAYMAX™)の3種である。WINTEC™ はメタロセン触媒による PP の分子量分布、組成分布が狭いことを利用して作られた、従来の ZN 触媒では、ベタツキの観点から製造が困難であった低融点 PP である。このポリマーは低融点以外にも透明性、クリーン性等にも優れており、食品や電子機器の包装材料等に利用されている[9-11]。WELNEX™ はメタロセン触媒の共重合性の良さを利用して、気相法により多量のゴムを重合によってブレンドしたリアクターTPO である。従来の触媒では達成できなかった適度な耐熱性・柔軟性・透明性という性能バランスを持っており、医療用途から自動車の内外装材にまで利用されている[12,13]。WAYMAX™ はメタロセン錯体特有のβメチル脱離という連鎖移動を利用してビニル末端のマクロマーを生成させ、このマクロマーをプロピレンと共重合させることによって得られた重合型

長鎖分岐 PP である。長鎖分岐 PP は通常のリニアーな PP に比べ極めて高い溶融張力を持っており、PP の大きな欠点と言われてきた溶融張力の改良に成功した。押出成型、発泡成形、深絞り成形等の PP が使われていなかった用途への展開が大きく期待されている[14−17]。さらに、PP 用担持メタロセン触媒の大きな欠点であった生成ポリマーの融点低下の改良にも取り組み、ほぼ克服の目途を得ている。PP 本来の高剛性、高耐熱の分野に使用できる可能性もでてきた[18]。

以上、本学位論文では、粘土鉱物担持メタロセン触媒の活性点解析を行い、粘土鉱物“S−A”がメタロセン錯体を活性化するサイトが強酸点であること、また、その強酸点は粘土薄膜の端面に位置し、これが活性点となることを明らかにした。また、これらの解析結果と粘土鉱物の造粒技術とを組合せて触媒の実用性能の改良を行い、工業的に使用できる PP 重合用メタロセン担持触媒の開発を達成した。

Reference

[1] Y. Suga, Y. Maruyama, E. Isobe, T. Suzuki, F. Shimizu, *US Patent 5308811*, **1994** (Mitsubishi Kasei Corporation)

[2] T. Tayano, H. Uchino, T. Sagae, S. Ohta, S. Kitade, H. Satake, M. Murata, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **2016**, *420*, 228-236.

[3] T. Tayano, H. Uchino, T. Sagae, K. Yokomizo, K. Nakayama, S. Ohta, H. Nakano, M. Murata, *Macromolecular Reaction Engineering* **2016**, DOI:10.1002/mren.201600017.

[4] T. Tayano, H. Uchino, T. Sagae, K. Nakayama, S. Ohta, S. Kitade, H. Nakano, M. Murata, *Clay Science* **2016**, accepted.

[5] T. Tayano, T. Sagae, T. Atsumi, H. Uchino, M. Murata, T. Sato, *Polyolefins Joural* **2016**, *3*, 79-92.

[6] T. Takahashi, H. Nakano, H. Uchino, T. Tayano, T. Sugano, *Polym. Prepr.* **2002**, *43*, 1259-1260.

[7] 岩間直、田谷野孝夫、大瀧央士、特許 4590037(登録 2010.9.17)

[8] 樫本雅美、高橋隆由、岩間直、中野正人、鈴木敏典、特開 2014-111568（公開 2014.6.19）

[9] T. Tayano, M. Sugawara, (**2000**) *Advanced metallocene technology for propylene random copolymer.* In: MetCon’2000 Polymers in transition, Houston, USA

[10] G. Kanai, Metcon (**2002**) *Metallocene-based Random Copolymer WINTEC® Its Property and Applications.* In: MetCon’2002 Polymers in transition, Houston, USA

[11] T. Tayano, H. Nakano, H. Uchino, T. Takahashi, T. Sugano, Y. Suga, ISOM XV, (**2003**) *“Novel Clay-mineral Supported Metallocene Catalyst Supported for Olefin Polymerization”*

[12] K.Yukawa, SPE 2009 (**2009**) *“Advanced metallocene-based R-TPO produced with gas-phase JPP HORIZONE process”*

[13] M. Toda, Flex-po 2009 (**2009**) *“Development of soft PP using metallocene catalyst”*

[14] M. Ito, H. Uchino, T. Tayano, Flex-po 2012,(**2012**) *“The creation of high performance PPs using JPP metallocene catalyst”*

[15] プラスチック成形加工学会 第 26 回年次大会(2015.06.04)、北出慎一、田谷野孝夫、堀田幸生、飛鳥一雄、梅森昌樹、高橋邦宜、「新規高溶融張力ポリプロピレンの構造と物性」

[16] 第５回 CSJ フェスタ(2015.10.15)、高橋邦宣、飛鳥一雄、伊藤正顕、北出慎一、田谷野孝夫、「重合による長鎖分岐 PP ”WAYMAX”が切り開く新たな未来」

[17] T. Tayano, S. Kitade, K. Takahashi, K. Asuka and M.Ito, WPOC2015, (**2015**) *“Creation of High Performance Polypropylenes produced by Clay-mineral Supported Metallocene Catalyst Technology”*

[18] 鈴木敏典、樫本雅美、中野正人、内野秀史、田谷野孝夫、特開 2015-193605（公開 2015.11.5）

謝辞

本研究は、筆者が会社における業務として行った研究成果の一部を纏めたものであります。本研究の機会を得られたことに対して、筆者が在籍した三菱油化株式会社、三菱化学株式会社、日本ポリケム株式会社、日本ポリプロ株式会社、日本ポリエチレン株式会社の各社に感謝します。

また、本研究を進めるにあたり、常にご指導・ご支援いただきました、藤田孝氏、菅偵徳氏、早川直之氏、深川幹夫氏、上原弓人氏、田中栄治氏、菅野利彦氏に深く感謝申し上げます。

さらに、共同研究者である、内野英史氏、寒河江竹浩氏、中野博之氏、村田昌英氏、北出慎一氏、中山浩二氏、横溝勝行氏、厚見尚志氏、太田茂樹氏、佐竹秀司氏、遠藤潤氏、井奥与氏にも本研究のために多くのご協力とご助言をいただきお礼申し上げます。

錯体、触媒成分から固体触媒、生成ポリマーに至るまで、多く分析・解析を行っていただきました、三菱化学株式会社四日市事業所開発研究所、株式会社三菱化学科学技術研究センター、日本ポリケム株式会社の分析部門の各担当者の皆様には、多くの測定を正確に、迅速に実施いただき感謝申し上げます。

また、本学位申請にあたり、論文投稿をご承認いただいた日本ポリケム社社長の宮坂正之氏、同社知的財産部長の飯田陽介氏、日本ポリプロ社研究開発部長の白石武氏、日本ポリエチレン社研究開発部長の世利卓也氏にお礼申し上げます。

本論文の投稿に関して多くの助言いただいた北海道大学准教授の山本靖典先生に御礼申し上げます。

また、粘土鉱物学に関して、１５余年、ご指導いただいております、北海道大学教授の佐藤努先生に感謝申し上げます。

最後に、学位取得に挑戦する契機、並びに、博士課程後期への入学、さらには、学術論文への投稿技術のご教授等、筆者が大学４年生の研究室配属時から今日まで長きにわたりご指導をいただいております、北海道大学名誉教授の原正治先生に改めて感謝を申し上げたいと思います。