

平成24年度 成果事例

固体NMR等強磁場によるオレフィン重合用触媒の構造解析

Structure analysis of catalyst for olefin polymerization with high magnetic field like solid NMR

^a東邦チタニウム株式会社, ^b物質・材料研究機構齋藤雅由^a, 魚住俊也^a, 菅野利彦^a, 清水禎^b

【目的】

MgCl₂ / TiCl₄・フタル酸ジブチル (DBP) 錯体を振動ミルで共粉碎し、得られた固体物質の組成と性能について固体NMR等を用いて解析した。

【成果】

実験 (Experimental) : 【固体NMR】高分解能固体NMR ECA500, T3プローブ, スピニング速度 18kHz, 試料管 4 mm φ ジルコニア, 測定モード CPMAS法, Tocha CP法, 解析対象部位 カルボニル基 (C=O)

【触媒】MgCl₂ 315 mmol, TiCl₄・DBP 150 mmol, 内容積 1リッター振動ミル, 25 mm φ ステンレスボール

【プロピレンバルク重合】プロピレン 1.4リッター, Al/Ti = 500, Si/Ti = 50, 水素1.5リッター, 外部ドナー シクロヘキシルメチルジメトキシシラン (CMDMSi), 予備重合 20°C-5分, 本重合 70°C-1時間

結果と考察 (Results and Discussion) : 共粉碎試験結果を下記表に示す
結果、共粉碎時間が長くなると共に触媒中のTiが増え、DBPが減少していく。これは、共粉碎を進めることでTiCl₄・DBP錯体は解離し、解離したTiCl₄はMgCl₂に配位し、DBPは触媒から脱離し易い状態 (例えば吸着等) になっていることが考えられる。

次に固体NMR緩和時間測定(T1)を行い、分子運動性と重合活性について解析した。なお、測定対象部位は触媒担体とDBPが相互作用しているC=Oとした。

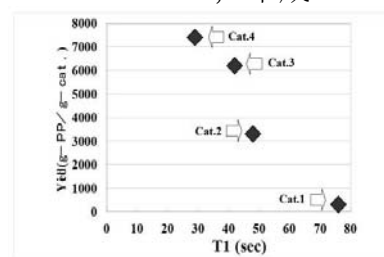
結果、活性が高くなると、T1が短くなっていくことが判った。このことから、活性を高くするには、DBPの分子運動性を早くすることが重要であることが判った (上記図)。さらにT1が早くなっていくことから、C=Oは触媒から脱離し易い状態になっていることも判った。以上のことから、触媒の活性向上はDBPの電子供与ではなく、重合時に添加したCMDMSiによるものと考えられる。

その他・特記事項 (Others) : 今後他の電子供与体を用いて試験を実施する。

論文・学会発表 (Publication/Presentation) : (1) M. Saito, et al., "Study on Relaxation Time of Internal Electron Donor in Ziegler-Natta Catalyst with Solid-State ¹³C-NMR" 8th International Colloquium on Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts, March 27-30, 2012 in Kanazawa, Ishikawa, Japan (2) 齋藤雅由、魚住俊也、菅野利彦、清水禎、¹³C-固体NMR緩和時間によるチーグラ-ナッタ触媒中の電子供与体の運動性の研究、2012高分子学会討論会

関連特許 (Patent) : (1) 齋藤雅由、藤田孝, "オレフィン類重合用遷移金属含有固体触媒の触媒性能評価方法", 特許公開2012-46594, 平成24年3月8日

	Co-milling Time	Ti(wt%)	DBP(wt%)
Cat.1	0h	0.2	15.0
Cat.2	2h	1.2	15.2
Cat.3	5h	2.3	14.8
Cat.4	20h	4.3	14.0



Relationship between T1 and Yield