

2.2 ポリエチレンの誕生

1933年 イギリス ICI社の研究チームは、ベンズアルデヒドとエチレンを用いてフェニルエチルケトンを合成する目的で、170℃ -2200気圧という高温・高圧化で実験をした際、反応機の底に白色のワックス状の固体を偶然にも発見した。これが世界で最初のポリエチレン(PE)の発現である。このPEの物理的・化学的・電気的性質が調べられた結果、強靱で電気絶縁性に優れていることがわかり、製造・研究に拍車が掛かった。

日本が最初にPEを知ったのは、太平洋戦争中のことである。米軍戦闘機のレーダーから回収した得体の知れない部品を海軍が分析し、それがPEというプラスチックであることが判った。

2.3 チーグラー・ナッタ触媒の発見

有機アルミニウム化合物のオリゴメリゼーションに関する遷移金属の研究の第一人者である西ドイツ(現ドイツ)マックスプランク研究所のチーグラー博士は、有機トリアルキルアルミニウムと種々の遷移金属との組み合わせを徹底的に調べ、ジルコニウムと有機トリアルキルアルミニウムとの組み合わせた触媒で白いワックス状の

PEを重合し、1953年にはTiCl₄とトリエチルアルミニウムの組み合わせにより、これまで高温・高圧化のみ製造が出来なかったPEを、常温・常圧化で重合させることに成功した[1]。

チーグラー博士の発見から翌年 イタリア ミラノ工科大学 ナッタ博士は、TiCl₃とジエチルアルミニウムクロライドを用いてプロピレン重合を行うと、これまででない高融点・高結晶のポリプロピレン(PP)が見出された[2][3]。彼は、X線による結晶構造の解析を研究していたので、生成したPPをX線で分析したところ、これが高い結晶性を持っていることを発見した。この発見は、高融点・高強度なポリマーを与えるだけでなく、高分子化学に立体規則性重合という全く新しい分野を開いた。

このように、周期表第IV族から第VIII族の遷移金属とIからIII族の遷移有機金属化合物の組み合わせの触媒は、エチレンやα-オレフィンの重合にとどまらず、環状オレフィン、ジエン、アセチレン化合物の重合等にも有効であり、これらの重合体が今日我々の生活において無くてはならない汎用樹脂となっているのも、彼らの研究成果によるものである。この触媒は両名の名前から「チーグラー・ナッタ触媒」と命名され、1963年ノーベル化学賞を共に授与され功績を称えられている。

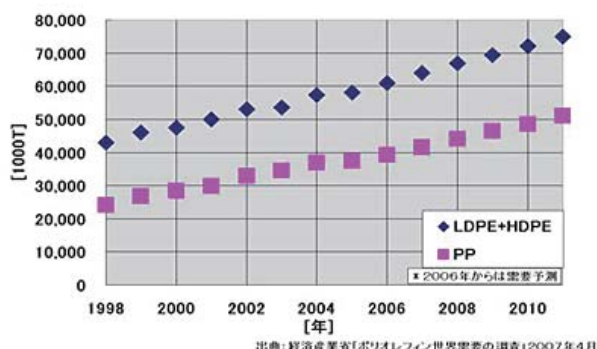


図2 PE, PPの生産量

チーグラー・ナッタ触媒の構造イメージ

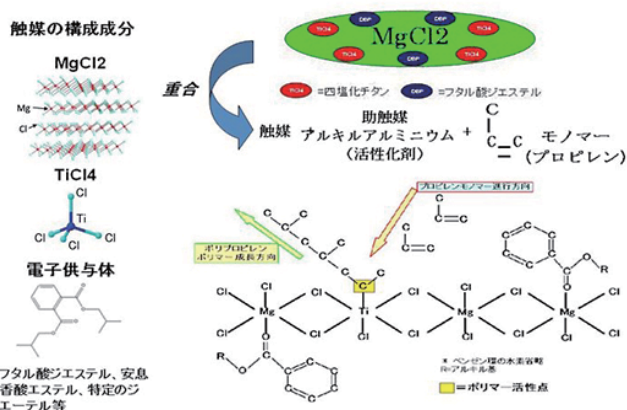


図3 チーグラー・ナッタ触媒の構造イメージ

2.4 チーグラー・ナッタ触媒によるポリエチレン, ポリプロピレンの製造

現在では、PEおよびPPの世界的生産量は合わせて年間約1億トンにもおよび、PE, PP, ポリスチレン, ペットおよび塩化ビニルの5大汎用樹脂の中でも中核の位置づけており、今後も年10%の成長があると報告されている(図2)。

チーグラー・ナッタ触媒はMgCl₂(*)、TiCl₄(**)および電子供与体(***)の混合物で構成され、モノマー(エチレン、プロピレンなど)とアルキルアルミニウム(助触媒)の中に混合することでオレフィン重合が進行する。チーグラー・ナッタ触媒の構造イメージを図3に示した。重合反応はモノマーが活性点と考えられているTiとの反応で起こると想像されてきた。

(*) 海の中に塩と一緒に含まれる「にがり」成分であり、空気中の水分を除去する乾燥剤の役割としても利用されている。図にも示したように層状構造をしており、添加物等を取り込みやすいと考えられる。

(**) 顔料や化粧品に利用される酸化チタン(IV)の原料であり、空気に出すと、空気中の水分と激しく反応を起こし塩化水素の白煙を発生させる。室温では無色の液体である。

(***) ポリプロピレン用触媒に使用される電子供与体は数多くあるが、フタル酸ジエステル、安息香酸エステル、特定のジエーテル等が多く使用されている。

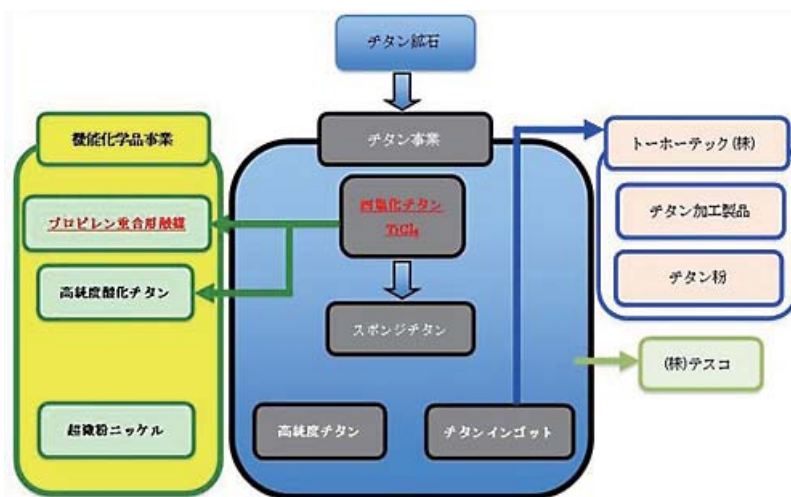


図4 東邦チタニウム(株)事業内容

2.5 東邦チタニウムの取り組み

1953年日本鉱業(現:新日鉱ホールディングス)、大阪特殊製鉄所(現:大阪チタニウムテクノロジーズ)および第一物産(現:三井物産)の三社の合併会社として設立された東邦チタニウムは、マグネシウム還元法(通称:クロール法)を用いて、金属チタンおよびチタン関連の製品を生産している(図4)。

チタンは、1:軽い(比重がステンレスの約60%)、2:強い(比強度は鋼を凌ぐ)、3:錆びない(耐食性はステンレスに勝る)、4:人体に優しい(生体親和性に優れ、金属アレルギーが無い)、5:地球に優しい(リサイクル性に優れる)という特性を持ち、また資源は無尽蔵(金属元素としては4番目の埋蔵量)といわれており、まさに「スーパーメタル」とも言うべき可能性を秘めている。

金属チタン製品は、スポンジチタン(図5)の他、それを更に溶解・鋳造したチタンインゴット(図6)があり、航空機、宇宙ロケット、電力・化学プラント、海水淡水化プラント、自動車、自転車、ゴルフクラブ、メガネ、カメラ、腕時計等といった用途で活躍している。また精製TiCl₄を酸素と気相反応させた高純度酸化チタン(図7)は光触媒や化粧品など、応用範囲の広い製品となっている。

一方、エチレン、プロピレン等のオレフィン重合用触媒の製造、販売は、自社で所有していたTiCl₄を利用してプロピレン重合用触媒の第一世代型触媒である三塩化チタン(TiCl₃)触媒(ブランド名:TAC触媒)の商業化から始まったものであり、1966年より販売を開始して、1970年代には世界シェアの25%を獲得した。

次いで、1986年に第三世代触媒であるMg担持型触媒(ブランド名:THC触媒)の販売を開始し、現在、世界の有力ポリプロピレンメーカーに使用され、高い評価を受けている(図8)。

現在のPEおよびPPの研究開発の主要課題のひとつ

は、高剛性や高強度といった高性能PE、PPの開発である。しかし、この開発を促進するためには精密な触媒設計と、その設計を実現する触媒の開発が必要である。しかし、チーグラール・ナッタ触媒発見からすでに60年近くなり、種々の改良をなされているにもかかわらず[4][5][6][7][8][9]この触媒の主成分であるMgCl₂、TiCl₄および電子供与体の相互作用について明らかになっていない。TiCl₄中のチタン元素がPE、PP重合の中心金属(活性点)と言われており、TiCl₄、MgCl₂および電子供与体との相互作用が正確に判れば、高機能PE、PP用触媒の設計に活用ができること期待される。

3. 強磁場固体核磁気共鳴(NMR)の誕生

チーグラール・ナッタ触媒の元素レベルでの構造を非破壊分析で唯一決定できる手法として、固体NMRがある。しかしながらこれまでの固体NMRでの報告は、測定が比



図5 スポンジチタン



図6 チタンインゴット



図7 高純度酸化チタン

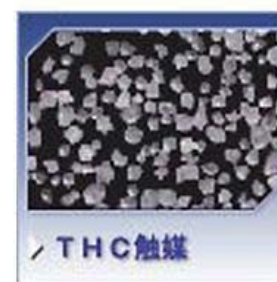


図8 THC触媒

較的容易な元素である電子供与体中の炭素や珪素元素の変化で議論をしてきた [10][11][12]. 触媒中心金属であるチタン元素の状態についての測定には, 高性能な NMR 装置が必要であるため, 測定は難解を極め不可能とされていた.

近年, 物質・材料研究機構 (NIMS) によって強磁場固体 NMR が開発された (図 9). この NMR は非常に強力な磁場を有し (21.8 テスラ), チタン, マグネシウム, 塩素といった測定が困難と言われていた元素を比較的容易に測定できる装置として期待されている [13][14][15][16].

4. NMR 測定対象元素とチタン元素の特徴

NMR の対象元素を周期律表として図 10 に示す. 青色と黄色塗りの元素は, 汎用的に市販されている 12 テスラ程度の低磁場 NMR で測定可能な元素である. チーグラール・ナッタ触媒は, チタン, マグネシウム, 塩素元素から構成されている (緑枠内). 周期表の赤塗りの元素は四極子元素に分類される. チタン, マグネシウム, 塩素は四極子元素に属しているため, この四極子元素を克服させるには強力な磁場を有す NMR を用いて感度を上げることが



図 9 強磁場固体 NMR

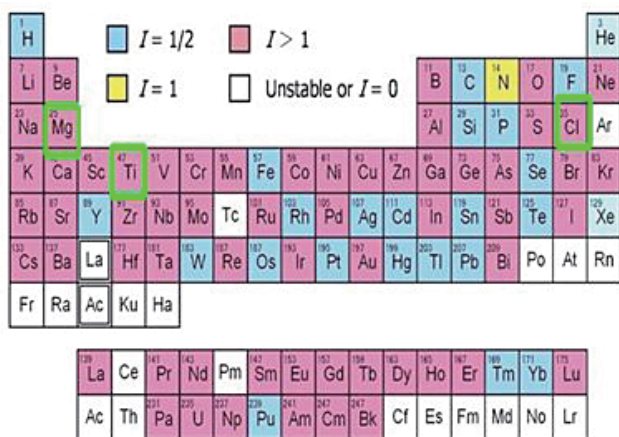


図 10 NMR 測定対象元素 [17]

必須である [14][15][16][17].

チタン元素については報告例が乏しく, NMR 信号の特徴を把握する必要があった. はじめにチタン元素の同位体元素を調べた. 結果を表 1 に示す.

チタン元素は, 6 種類の同位体で構成されている. NMR は同位体番号が奇数にしか共鳴しないため, 信号としては ^{47}Ti と ^{49}Ti の 2 本現れることが判った.

次に ^{47}Ti と ^{49}Ti の特徴を調べた. 21.8 テスラの NMR を用いた場合の結果を表 2 に示す.

^{47}Ti と ^{49}Ti の 2 つの信号幅は 14KHz しか離れていないため, 近接して 2 本の信号が現れることが判った. 周波数の関係から高磁場側に ^{49}Ti , 低磁場側に ^{47}Ti の信号になることを確認した.

さらに ^{47}Ti と ^{49}Ti の粉末パターンの広がりについて調べた. 四極子相互作用を受けた時の粉末パターンの広がり (1) 式のように予想される.

$$\Delta v \propto \frac{Q^2}{\gamma} \frac{[I(I+1)-3/4]}{[2I(2I-1)]^2} \frac{\Delta v (^{47}\text{Ti})}{\Delta v (^{49}\text{Ti})} = 3.44 \quad (1)$$

ここで, Q = 四重極モーメント, I = スピン量子数, γ = 磁気回転比を示す.

すなわち, チタンの二つの同位体は約 3 倍の異なる線幅を示すはずである. このことは, 液体状態のチタンでは, 同位体による線幅の違いがほとんど無いことに比べて, 固体状態のチタンが示す大きい特徴である.

以上の予備的検討から, 強磁場固体 NMR を用いることで, Ti の同位体を分離しつつ, NMR シグナルを得ることができると予測できた.

表 1 チタン元素の特徴

同位体	天然存在比	備考
^{44}Ti	Iso	半減期 63 年
^{46}Ti	8.0%	中性子24個で安定
^{47}Ti	7.3%	中性子25個で安定
^{48}Ti	73.8%	中性子26個で安定
^{49}Ti	5.5%	中性子27個で安定
^{50}Ti	5.4%	中性子28個で安定

Iso: 放射性同位体

表 2 ^{47}Ti と ^{49}Ti の特徴

	Spin (I)	Frequency* (MHz)
^{47}Ti	5/2	54.420
^{49}Ti	7/2	54.434

21.8 テスラ磁場 NMR

5. 強磁場固体 NMR による触媒中のチタン元素測定の確認

強磁場固体 NMR を用いてモデル触媒中のチタン元素測定を試みた。モデル触媒の合成方法と強磁場固体 NMR の条件を下記に示す。

モデル触媒合成方法は、MgCl₂ 30g と TiCl₄ 6.0ml を内容積 1 リッターのステンレス製振動ミルにて 10 分間共粉碎したものを使用した。この時の触媒中のチタン含有量は、8.5 重量%であった。

強磁場固体 NMR には日本電子製 ECA930 (磁場強度: 21.8 テスラ)、プローブには日本電子製 4mmMAS プローブをそれぞれ用いた。

強磁場固体 NMR 測定チャートを図 11 に示す。

測定の結果、固体触媒中の Ti 元素測定が行えることを「世界で初めて確認することに成功」した。

6. 強磁場固体 NMR チタン元素測定と触媒活性の相関関係

モデル触媒ではあるがチーグラール・ナッタ触媒中のチタン元素の測定できることを確認したので、次に実用の触媒を合成し触媒活性との相関関係について調べることにした。

触媒の合成方法は、MgCl₂ 30g と TiCl₄ 6.0ml を内容積 1 リッターのステンレス製振動ミルにて 0 時間、2 時間、

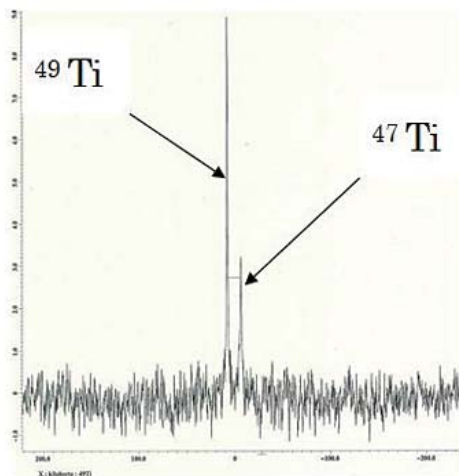


図 11 強磁場固体 NMR による触媒中のチタン元素測定

表 3 チタン含有量

粉碎時間 (時間)	チタン含有量 (重量%)
0	0.2
2	1.2
5	2.3
20	4.3

5 時間および 20 時間共粉碎し、次にこれら粉碎物を、窒素置換したフラスコ内に移し、遊離の TiCl₄ が無くなるまでヘプタンで洗浄・乾燥して触媒とした。この時の各触媒のチタン含有量を表 3 に示す。

強磁場固体 NMR には日本電子製 ECA930 (磁場強度: 21.8 テスラ)、プローブには日本電子製 4mmMAS プローブを用いた。

エチレンスラリー重合条件は、1.5 リッターステンレス製オートクレーブ、溶媒 = n-ヘプタン 700ml, Al/Ti=50, 仕込み触媒量 = 0.0176mmol (Ti), アルキルアルミニウムにはトリエチルアルミニウム, 水素 = 3.2 リッター, 重合温度 = 80°C, 重合時間 = 2 時間, 圧力 = 0.8MPa の条件で重合を行った。

共粉碎時間を変化させた試料において強磁場固体 NMR 測定を行った結果を図 12 にまとめて示す。この測定結果から以下のことが分かった。

(1) 共粉碎法によって合成した物質なので、一般には不均一構造であることが予想されるので、チタンには複数の異なる化学サイトの存在があり得ると予想されるが、得られたチタンの NMR 信号は、いずれの試料においても各同位体に対して 1 種類であり、当初の予想とは異なっていた。

(2) ⁴⁷Ti と ⁴⁹Ti の四極子粉末パターンの線幅は、共粉碎時間を長くするほど徐々に大きくなっている。しかし、線幅の同位体比率は、それが最大になる共粉碎時間 20 時間の試料においても約 2.2 であり、固体中のチタンの理論値 (3.55) よりも顕著に小さい近い値であった。

(3) ピーク位置は共粉碎時間と共に高磁場側へシフトしている。

以上の結果を総合的に判断して、今回の NMR 測定の結果から以下のことを推論できる：

チタン原子は液体状態と固体状態という二つの異なる

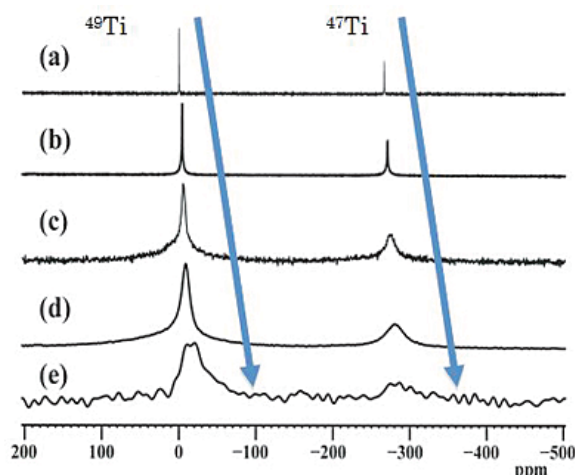


図 12 強磁場固体 NMR による触媒中のチタン元素測定
(a) TiCl₄ (ベース), (b) 共粉碎時間 0 時間, (c) 共粉碎時間 2 時間, (d) 共粉碎時間 5 時間, (e) 共粉碎時間 20 時間

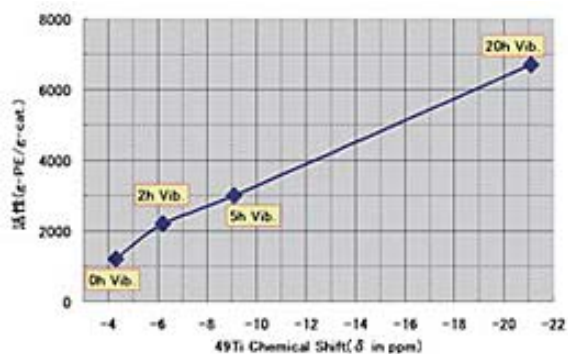


図 13 ^{49}Ti と重合活性の関係

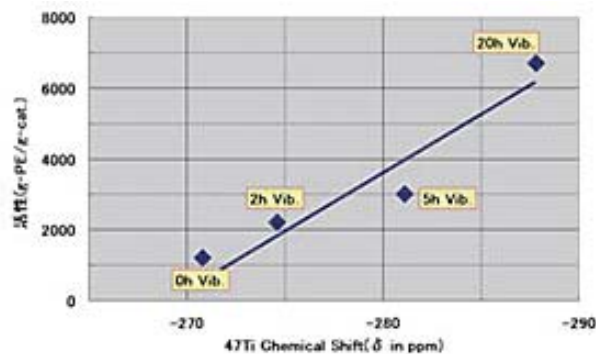


図 14 ^{47}Ti と重合活性の関係

相の間で量子共鳴状態にある（化学交換）。その交換時間は NMR の共鳴周波数（約 50MHz）よりも桁違いに速いので、NMR では交換による先鋭化した一本の NMR 信号が得られる。また、共粉碎時間の長い試料ほど、固体状態の滞在時間が長くなっている。

エチレンスラリー重合結果では、共粉碎時間を長くすることで活性が向上していくことを確認した（図 13, 14）。このことから、共粉碎時間を変化させることで、NMR 測定結果と活性向上の相関関係があることが判明した [18]。詳しい相関の詳細については、現在解析を行っているが、この結果は、高機能 PE, PP 用触媒の設計に活用できる。

このように、今まで測定が出来なかった Ti 元素について測定が行えるようになったことは、60 年以上長きに渡って謎に包まれていた触媒の構造、とりわけ活性点 Ti の状態解明に期待でき、この成果は強磁場固体 NMR 装置開発に携わった方々のよるものでもある。

7. まとめ

チタンは四極子核の中でも NMR 観測が最も困難な元素の一つである。チタンはチーグラール・ナッタ触媒以外にも、光触媒や色素増感太陽電池など様々な先端の実用材料で重要な役割を果たしている特別な元素である。それらのチタン系材料においても、チタンの詳細な役割は未解明のままである。その意味でも、今回、実用材料のチタンに対して世界で初めて NMR 観測に成功した意義は大きい。詳細な解析は今後の研究を待たねばならないが、(1) 強磁場固体 NMR を用いることで、触媒中のチタン原子測定が可能であること、(2) 固体触媒のチタン原子の電子密度を高くすることで、触媒の重合活性が高くなることなどが分かった。これは強磁場や NMR の新しい価値が示された好例であり、今後の発展が期待される。また、チタン以外にも、従来は観測困難だった多くの元素に対して、強磁場を用いれば観測可能になるような例は他にも多数あると思われる。そのような元素を含む様々な実用材料の分析に、強磁場固体 NMR を今後も益々利用させて

戴きたい。最後に、このような国家的財産とも言うべき極めて優れた共用実験装置が、今後も適切かつ継続的に開発・運用されることを祈念する。

謝辞

本報告の固体 NMR の測定は、物質・材料研究機構 (NIMS) において、文部科学省の「ナノテクノロジー・ネットワーク」委託事業の一貫として行われました。関係各位に深く御礼申し上げます。また、特に NMR の測定技術に関しては (株) 日本電子の方々にご協力を頂きました。ここに合わせて御礼申し上げます。

参考文献

- [1] K. Ziegler, E. Holzkamph, H. Breil, H. Martin, *Angew. chem.*, 67, 541, (1955)
- [2] G. Natta, *J. Polym. Sci.*, 16, 143, (1955)
- [3] G. Natta, *Angew. chem.*, 68, 393, (1956)
- [4] V. Busico, P. Corradini, L. DeMartino, A. Proto, E. Albizzati, *Makromol. Chem.*, 187, 1115 (1986)
- [5] M. Kakugo, T. Miyatake, Y. Naito, K. Mizunuma, *Macromolecules*, 21, 314 (1988)
- [6] T. Yano, T. Inoue, S. Ikai, M. Shimizu, Y. Kai, M. Tamura, *J. Polym. Sci., PartA*, 26, 447, (1988)
- [7] K. Soga, T. Shiono, Y. Doi, *Makromol. Chem.*, 189, 1531 (1988)
- [8] M. Terano, T. Kataoka, T. Keii, *J. Polym. Sci., PartA*, 28, 2035, (1990)
- [9] C. B. Yang, C. C. Hsu, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 14, 387 (1993)
- [10] L. Abis, E. Albizzati, U. Giannini, G. Giunchi, E. Santoro, L. Noristi, *Makromol. Chem.*, 189, 1595 (1988)
- [11] M. Terano, M. Saito, T. Kataoka, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 13, 103 (1992)
- [12] K. Ishii, T. Mori, T. Fujita, *Kobunshi Ronbunshu*, Vol51, No. 10, 685 (1994)

[13] 未踏科学協会編, 強磁場固体NMR調査報告書 (2004)
[14] 齋藤公児, 日本電子ニュース (2003)
[15] 齋藤公児, 触媒, 46, 607 (2004)
[16] K. Hashi, S. Shimizu, A. Goto, T. Kiyoshi, S. Matsumoto, H. Wada, S. Hayashi, J. Magn. Reson., 156, 318, (2002)

[17] T. Shimizu, Chem. Lett. 33 1502, (2004)
[18] M. Saito, T. Fujita, T. Shimizu, K. Deguchi, T. Nakai, H. Utsumi, Polymer Preprints, Japan, Vol 57, No.1, 470, (2008)

((独) 物質・材料研究機構
強磁場共用ステーション 清水禎)
