ESR によるチグラ-ナッタ触媒の研究

(昭和 44 年 8 月 9 日 受理)

大倉 一郎・仙洞田 洋子・慶伊 富長*

各種 TiCl_3 の ESR 測定を行なった。 TiCl_3 (A 型あるいは H 型) では、 TiCl_3 (AA 型) に見られるような g 値 1.94 の鋭い吸収は認められなかった。しかし、 TiCl_3 (A 型あるいは H 型) をボールミル磨砕した試料からは、 g 値 1.94 の吸収が認められた。さらに TiCl_3 (A 型) に、オレフィンあるいはアルキルアルミニウムを添加するとこの吸収が出現する。

TiCl_3 (AA 型) に対する各種アルキルアルミニウムの影響を ESR で調べた。 g 値 1.97 の吸収強度は、重合活性序列 $\text{AlEt}_3 > \text{AlEt}_2\text{Cl} > \text{AlEtCl}_2 \approx 0$ と非常に良い相関を示していることが判った。

TiCl_3 (AA 型)- AlEt_3 、 TiCl_3 (AA 型)- AlEt_2Cl 、または第 3 成分として塩化水素を含む触媒によりプロピレン重合を行ない、重合中における ESR 吸収の経時変化と、重合速度の経時変化とを比較検討した。その結果、 g 値 1.94 の吸収には経時変化がなく、プロピレンの有無にかかわらず一定であった。しかし、 g 値 1.97 の吸収は重合の速度と類似の経時変化を示した。この吸収は、 TiCl_3 (AA 型)- AlEt_3 触媒の初期重合活性点と密接に関係しているものである。

1 緒 言

ESR による均一系触媒の研究は、その取扱および同定の容易さ等により、かなり研究が進められている。たとえば Cp_2TiCl_2 - AlEt_3 系については、Shilov^{1),2)}、Maki³⁾、Adema⁴⁾、Allen⁵⁾、竹田⁶⁾により、ESR の超微細構造から、錯体の構造が推定されている。しかし、不均一系触媒については、ESR 吸収の非対称性も加わり、解析が非常に困難である。

重合活性と ESR 吸収との関係を調べた研究は少なく、Adema ら^{7,8)}によって報告されている程度である。著者らは、ナッタ・プロピレン重合を速度論的に取り扱ってきた⁹⁾が、触媒からの ESR 吸収との関連を見出すために、 TiCl_3 (AA 型)- AlEt_3 、あるいは TiCl_3 (AA 型)- AlEt_2Cl 触媒に関する ESR 研究を行ない、 g 値 1.96 のスピン濃度が重合活性点数に等しいことを見出した¹⁰⁾。最近、武上¹¹⁾は TiCl_3 (HA 型) では、 g 値 1.94 の吸収が認められないこと、アルキルアルミニウムを反応させた場合には、液相と固相における ESR 吸収に差異のないこと等を報告している。

今回、プロピレン重合中における ESR 吸収の経時変化を調べ、重合活性と ESR 吸収との関係を見出すことを目的として実験したところ、従来の結果と多少異なる結果が得られた。

2 実 験

2.1 薬 品

TiCl_3 : A 型, H 型 (Stauffer 社製), AA 型 (東邦チタン社製), AlEt_3 , AlEt_2Cl , AlEtCl_2 (Ethyl Co. 製)。

アルキルアルミニウムはすべて 10 wt% の n -ヘプタン溶液として使用した。

プロピレン (三菱油化 (株) 提供, 純度 99.9% 以上)

エチレン (日本石油 (株) 提供)

n -ヘプタン (三菱油化 (株) 提供)

2.2 ESR 測定

直径 4 mm の石英製測定管を使用し、測定条件は下記に示す。

装置: 日本電子 JES 3 BS-X

磁気変調: 100 kc/sec, 10 gauss

温度: 室温

g 値: マンガン標準試料による。

スピン濃度: DPPH 標準試料による。

2.3 磨 砕

TiCl_3 の磨砕は室温、窒素雰囲気中で磁製ボールミル (内径 9 cm, 直径 1.8 cm の磁製ボール 10 個, 2.3 cm のもの 5 個を含む) を用いて行なった¹²⁾。回転数は 100 rpm とした。 TiCl_3 試料の出し入れは窒素雰囲気中で行ない、仕込量は約 15 g とし、BET 法¹³⁾による表面積最大となるように約 100 時間磨砕を行なった。なお、ステンレス製ボールミルも上と同様の操作で併用した。

2.4 重 合

使用した重合装置を図 1 に示す。十分窒素置換した 500 ml 4 つ口フラスコに精製 n -ヘプタン 250 ml, TiCl_3 0.5 g, および所定量のアルキルアルミニウム ($\text{Al/Ti} \approx 1$) を加え、所定温度到達後、プロピレンを導入し重合を開始した。プロピレンの吸収速度は湿式ガスメーターにより測定した。重合は 30°C, プロピレン圧 70 cmHg で行なった。重合中、プロピレン雰囲気下で、触媒の一部を溶媒とともに取り出し、ESR 測定を行なった。なお、上の操作により取出した触媒を、窒素雰囲気下でガラスフィルタ

*1 Ichro OKURA, Yoko SENDODA, Keii TOMINAGA 東京工業大学工学部: 東京都目黒区大岡山。

1) A. E. Shilov, A. K. Zefirova, N. N. Tikhomirova, *Zh. Fiz. Khim.*, 33, 2113 (1959).

2) A. K. Zefirova, N. N. Tikhomirova, A. E. Shilov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 132, 1082 (1960).

3) A. H. Maki, E. W. Randall, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 4109 (1960).

4) H. J. M. Bartelink, H. Bos, J. Smidt, C. H. Vriessen, E. H. Adema, *Rec. Trav. Chim.*, 81, 225 (1962).

5) P. E. M. Allen, J. K. Bromn, R. M. S. Obaid, *Trans. Faraday Soc.*, 85, 1808 (1963).

6) 野沢, 竹田, 工化, 71, 189 (1968).

7) E. H. Adema, H. J. M. Bartelink, J. Smidt, *J. Rec. Trav. Chim.*, 81, 73 (1952).

8) E. H. Adema, *J. Polymer Sci.*, C 16, 3643 (1968).

9) 例えば, 慶伊, 曽我, 工化, 70(11), 1876 (1967).

10) Y. Ono, T. Keii, *J. Polymer Sci.*, A 4, 2441 (1966).

11) 武上, 鈴木, 藤井, 工化, 71, 1544 (1968).

12) 慶伊, 鈴木, 曽我, 旭硝子工業技術奨励会 研究報告, 12, 155 (1966).

13) 高木, 慶伊, 米本, 松本, 触媒, 2, 473 (1960).

図 1 重合装置

A: 反応容器, B: 攪拌子, C: 恒温槽, D: ストロブスコープ, E: マノメーター, F: 真空ポンプ, G: 窒素, H: パージライン, I: バルブ, J: P_2O_5 , K: NaOH, L: 湿式ガスメーター, M: モノスタット, N: プロピレン, O: 温度計

一を用い、固相と液相とを分離し、おのおのの ESR を測定した。

3 結果および考察

3.1 各種 $TiCl_3$ の ESR 吸収

$TiCl_3$ (AA 型) 単独の場合, g 値 1.94 の鋭い吸収と, 非常に幅の広い吸収とが認められることは前に報告した¹⁰⁾。武上ら¹¹⁾によると $TiCl_3$ (HA 型) を用いた場合には g 値 1.94 の鋭い吸収は見られず, 非常に幅の広い吸収のみが見出されており, $TiCl_3$ (HA 型) の場合には $AlCl_3$ が含まれていないために, この相違点が生ずるものと説明されている。そこで, この吸収が何に起因するか調べる目的で磨砕実験を行なった。図 2 に示すように, $AlCl_3$ を約 25% 含む $TiCl_3$ (A 型) も, $AlCl_3$ を含まない $TiCl_3$ (H 型) もともに g 値 1.94 の吸収は認められなかった。しかし, これらの $TiCl_3$ を磨砕した結果, 明らかに g 値 1.94 の吸収が認められた。磨砕には磁製ボールミルとステンレス製ボールミルとを併用したが同じ結果が得られた。図 2 には磁製ボールミルを用いた場合の ESR 吸収を示した。

次に $TiCl_3$ (A 型) にエチレン, あるいはプロピレンを導入したところ, 上述した吸収と同一物と思われる g 値 1.93~1.94 の吸収が認められた (図 3)。 g 値 1.94 の吸収は $AlCl_3$ の含まれていない $TiCl_3$ (H 型) を磨砕すると認められ, エチレンあるいはプロピレンの導入, それにアルキルアルミニウムを添加した場

図 2 $TiCl_3$ の ESR スペクトル

a: A- $TiCl_3$, b: 磨砕 A- $TiCl_3$, c: AA- $TiCl_3$, d: H- $TiCl_3$, e: 磨砕 H- $TiCl_3$

図 3 A- $TiCl_3$ へのオレフィン添加効果

a: エチレン, b: プロピレン

合¹²⁾にも認められた。ゆえに, g 値 1.94 の吸収は $TiCl_3$ とアルミニウム化合物から生成する錯体¹¹⁾によるものではなく, 磨砕効果から考え, $TiCl_3$ 表面にできる格子欠陥による吸収, あるいはオレフィン, およびアルキルアルミニウムの還元力により, $TiCl_3$ 表面の塩素が引抜かれるためにできる格子欠陥による吸収であると考えられる。

3.2 各種アルキルアルミニウムの影響

三方コック付 ESR 測定管に, あらかじめ所定量の $TiCl_3$ (AA 型)-アルキルアルミニウム ($Al/Ti=1$, 通常の重合に用いられる濃度の約 30 倍) を窒素雰囲気下で導入し, 脱気後プロピレンを導入した。種々のアルキルアルミニウムを用い, プロピレン導入前後における ESR 吸収の差異を調べた。図 4 に示すように, アルキルアルミニウムの種類により顕著な差が見られ, g 値 1.97 の吸収強度はアルキルアルミニウムの重合活性序列: $AlEt_3 > Al$ ・

図 4 AA- $TiCl_3$ -各種アルキルアルミニウム触媒とプロピレンとの反応

1: プロピレン添加前, 2: プロピレン添加後
a: $AlEt_3$, b: $AlEt_2Cl$, c: $AlEtCl_2$

*2 $TiCl_3$ (H 型) にアルキルアルミニウムを添加した場合にも, $TiCl_3$ (AA 型) の場合と類似の吸収が認められた。

図 5 スピン濃度 ($g=1.94$) の経時変化

○: プロピレン存在下, ●: プロピレン非存在下

$\text{Et}_2\text{Cl} > \text{AlEtCl}_2 \approx 0$ と非常に良い相関を示していることがわかる。

一方, g 値 1.94 の吸収強度は, TiCl_3 (AA 型)-アルキルアルミニウム触媒,あるいはこれにプロピレンを導入した場合,ともに経時変化が認められなかった。アルキルアルミニウムとして AlEt_3 を用いた場合が図 5 である。ここで興味深いことは, 使用した TiCl_3 (AA 型) の表面積は約 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ であり, 表面積当りのスピン濃度を計算すると $2 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ となる。溶媒処理による表面積¹⁴⁾ (重合中の表面積と思われる) は約 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ であり, 表面積当りのスピン濃度は $1 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ と算出され, 定常状態下で算出された従来の重合活性点数^{15,16)} とほぼ一致する。

3.3 重合

3.3.1 TiCl_3 (AA 型)- AlEt_3 触媒 著者らは先に TiCl_3 (AA 型)- AlEt_3 触媒でのプロピレン重合を速度論的に取り扱い⁹⁾, 重合速度の経時変化を調べ, 約 20 分後に極大値を経て一定になることを報告した。この重合中において, 触媒の一部をプロピレン雰囲気下で注射器を用いて取り出し, ESR 測定を行なった。前に述べた g 値 1.94 のスピン濃度には経時変化がないことから, (g 値 1.97 のスピン濃度) と (g 値 1.94 のスピン濃度) との比を縦軸に取り経時変化を調べた。比較のために, 重合速度およびスピン濃度の経時変化をともに図 6 に示す。これより, g 値 1.97 のスピン濃度も同様に約 20 分後に極大値を持つことがわかる。

図 6 重合速度およびスピン濃度の経時変化

AA- TiCl_3 3.3 mmol, AlEt_3 3.3 mmol, n -ヘプタン (溶媒) 250 ml, 重合温度 40°C, プロピレン圧 70 cmHg

図 7 重合速度およびスピン濃度の経時変化

—: 重合速度, ○: スピン濃度

AA- TiCl_3 3.3 mmol, AlEt_2Cl 3.3 mmol, n -ヘプタン (溶媒) 250 ml, 重合温度 43°C, プロピレン圧 70 cmHg

しかし, 重合速度が一定になると, この吸収は認められない。

3.3.2 TiCl_3 (AA 型)- AlEt_2Cl 触媒 アルキルアルミニウムとして AlEt_2Cl を用いて重合を行なった場合, 重合速度の経時変化は図 7 に示すようにほとんど極大値が認められない。この重合中における ESR を測定したところ, g 値 1.97 の吸収はほとんど認められなかった。

3.3.3 TiCl_3 (AA 型)- AlEt_3 -HCl 触媒 TiCl_3 (AA 型)- AlEt_3 触媒に第 3 物質として塩化水素を添加しプロピレン重合を行なった。塩化水素濃度および重合速度の経時変化を図 8 に示す。塩化水素の添加量が増加すると, 重合速度は低下し, TiCl_3 (AA 型)- AlEt_3 系よりも, TiCl_3 (AA 型)- AlEt_2Cl 系の重合速度挙動に近いものとなった。この系で ESR を測定したところ, 図 8 に示すように, 重合速度の経時変化に極大値が表われる場合には, g 値 1.97 の吸収が認められたが, 極大値を示さない重合速度挙動に対しては, この吸収は認められなかった。

g 値 1.97 の経時変化が, これらの重合速度曲線と類似していることから, TiCl_3 (AA 型)- AlEt_3 触媒では, 重合初期にこの吸収で示される錯体が生成するが, この錯体は重合速度が定常になると消滅してしまうような不安定なものと思われる。また, 定常重合速度を与える活性点とは異なる活性点が存在する⁹⁾ことを示唆している。塩化水素を添加した場合, 添加量が増加するにしたがい, g 値 1.97 の吸収が消滅してゆくことから, 塩化水素は, この初期の不安定な錯体に強く作用するものと考えられる。

また, 前に述べた方法で重合中の触媒を窒素雰囲気下で, グラスフィルターを用いて液相と固相とを分離したところ, 液相では

図 8 塩化水素添加効果

—: 重合速度, ○, ●: スピン濃度

AA- TiCl_3 3.3 mmol, AlEt_3 3.3 mmol, n -ヘプタン (溶媒) 150 ml, 重合温度 40°C, プロピレン圧 70 cmHg

HCl 添加量 (mmol)

a: 8.2, b: 16.3, c: 67.2, ○: 15.0, ●: 60.0

14) 曾我, 東京工大学位論文 (1968)。

15) K. Soga, *J. Polymer Sci.*, **B**, 5, 347 (1967)。16) G. Natta, I. Pasquon, *Advan. Catal.*, **11**, 1 (1959)

ESR 吸収は認められなかった。前報¹⁰⁾ および武上¹¹⁾ の遠心分離操作によると、液相にも ESR 吸収が認められているが、これは液相に TiCl_3 粒子が残っているためか、 TiCl_3 、 AlEt_3 の濃度が、この重合の場合と比較して、かなり大きいためであろう。すなわち、この重合系では、ESR 吸収はすべて TiCl_3 表面の錯体に依存するものと考えられる。また、 TiCl_3 (AA 型) と AlEt_3 を反応させただけでも g 値 1.97 の吸収が少量ではあるが認められる(図 6)。この系にエチレン、あるいはプロピレンを導入する

と、この吸収は増大し、エチレンとプロピレンで差異は認められなかった。プロピレン導入以前でも g 値 1.97 の吸収が少量認められることは、 TiCl_3 (AA 型) と AlEt_3 との反応で生成するエチレンが関与していると考えられるし、 g 値 1.97 の吸収を示す重合中心形成にはモノマーが関与していると考えられる。

本実験を行なうに当たり、御協力いただいた鈴木勲修士、および服部靖郎修士(現在、旭化成株式会社)に感謝いたします。

有機金属化合物によるゼオライトの表面水酸基の測定

(昭和 44 年 7 月 5 日 受理)

佐藤 正雄・竹本 伸子^{*1}

種々の金属イオンおよび NH_4^+ でイオン交換したゼオライト X の表面水酸基と有機金属、トリエチルアルミニウムおよびメチルリチウムの反応によって発生するガス量よりそれらゼオライトの表面水酸基量を求めた。トリエチルアルミニウムを用いた結果 $\text{NH}_4\text{-X}_{(a)}$ (交換率 37.2%)、 $\text{NH}_4\text{-X}_{(b)}$ (交換率 81.9%)、 Mg-X 、 Ca-X 、 La-X および Ce-X でそれぞれ、0.68, 1.23, 0.51, 0.27, 0.38, $0.62 \times 10^{14} \text{ OH/cm}^2$ となり D_2 -交換法と比較し、表面水酸基測定法として有効であることがわかった。トリエチルアルミニウムより反応性の大きいメチルリチウムでは、 Ca-X 以外は前者より小さな値を示し、特に La-X および Ce-X ではその減少が著しく、ゼオライト表面水酸基測定試薬として不適当であることがわかった。この原因はゼオライトの Lewis 酸点に吸着し、内部への侵入が妨害されるためであると結論した。

1 緒 言

最近ゼオライトの構造およびその触媒活性についての報告が多数なされている。触媒として用いられているゼオライトは、Na-型を H-型にしたものおよびそれを種々の金属イオンで交換したものである。そしてこれらのゼオライトの表面上には多数の水酸基が存在し、イオン交換率と水酸基数、熱処理によるその変化および多価金属での交換では交換ナトリウムイオンとどのように対応するかなどはイオン交換の挙動およびゼオライト触媒の作用機構を論ずる時に必要なことである。

著者らは以前¹⁾ シリカ、アルミナ、シリカ-アルミナおよびこれらに担持した触媒の表面水酸基についてこれと反応し、メタンおよびエタンを発生する種々の有機金属との反応を行ない、発生ガス量よりその表面水酸基量を測定した。そしてトリエチルアルミニウムおよびメチルリチウムなどの反応性の大きい有機金属を用いれば全表面水酸基量を簡便に測定でき、反応性の小さいものとの差からシリカおよびアルミナには異なる水酸基が存在することを報告した。そこで今回はシリカ、シリカ-アルミナなどで好結果を与え、十分細孔内へ入り得るトリエチルアルミニウムおよびメチルリチウムを用い、種々のイオン交換ゼオライト X およびその各種温度で熱処理したものについて検討した。

2 触媒および試薬

2.1 各種ゼオライト触媒

試料に用いたイオン交換ゼオライト触媒は、Linde モレキュラ

ーシープ 13 X (no binder) をガラスフィルターに入れ、交換容量の 6 倍量の塩化物または酢酸塩を含んだ水溶液を徐々に通し(約 1 週間)、水洗、120°C 乾燥後 550°C、2 時間空气中で焼成する。なお H-X は Na-型をアンモニウムイオンで交換し、水洗後、120°C で乾燥後 450°C で $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ mmHg}$ で脱気、ただちに測定に用いた。各触媒のイオン交換率は交換前の触媒の Na 量と交換洗浄溶液中の Na 量を蛍光分析により決定し求めた。また表面積は -193°C での窒素吸着の Langmir Plots から求めた。

2.2 試 薬

2.2.1 トリエチルアルミニウム溶液 Ethyl Corporation 社製の市販トリエチルアルミニウムを精製デカリンで約 1 mol/l とする。

2.2.2 メチルリチウム溶液 常法²⁾ によりジエチルエーテル中でメチルリチウムを合成し、その後溶媒として用いたジエチルエーテルを n -ブチルエーテルと置換し調製した。有機リチウムはエーテル中で室温でも分解^{3,4)} するから使用前酸滴定および n -ブチルアルコール分解で生成するガス量を測定することにより有効リチウム濃度を決定した。本実験では 0.5~1.0 mol/l の範囲のものをを用いた。

2.3 装置および操作

装置および測定操作は前報¹⁾ と同一で、各温度で熱処理した触媒を 450°C で 2 時間、 $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ mmHg}$ で脱気し、冷却後測定に用いた。

*1 Masao SATO, Nobuko TAKEMOTO 東京工業大学工学部 化学工学科：東京都目黒区大岡山。

1) M. Sato, T. Kanbayashi, N. Kobayashi, Y. Shima, *J. Catalysis*, 7, 342 (1966).

2) H. Gilman, E. A. Zoellner, W. M. Selby, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 1252 (1933).

3) Ziegler, Colonits, *Ann.*, 479, 135 (1930).

4) H. Gilman, A. H. Haubein, H. Hartzfeld, *J. Org. Chem.*, 19, 1034 (1954).