



Ziegler-Natta 触媒の化学的調製過程における δ - MgCl_2 の構造解析

和田 透

北陸先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科 マテリアルサイエンス系

キーワード：X 線全散乱, 粉末 X 線回折, Pair distribution function, Ziegler-Natta 触媒, MgCl_2

1. 背景と研究目的

ポリオレフィンの製造において重要な役割を果たす MgCl_2 担持型 Ziegler-Natta (ZN) 触媒は, TiCl_4 , MgCl_2 , ドナー (配位性の有機化合物) によって構成される. 現状最も高性能であるとされる触媒はいずれも MgCl_2 のアルコール溶液や $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ 等の前駆体から化学的に合成されるが, MgCl_2 がドナーや TiCl_4 等の吸着子の存在下で形成されることから, 触媒一次粒子の形態はドナー化合物の性質により大きく影響を受けると考えられる. ドナーの種類によって MgCl_2 の露出する活性面が異なることは計算化学的に, あるいはモデル粒子を用いた実験により証明されているが, 現実の触媒系において一次粒子の形態について議論した報告は限られている. 本実験では, 3 種の異なるドナーを用いて調製した ZN 触媒に対し粉末エックス線回折, pair distribution function (PDF) 解析を実施することで, ドナーの種類が触媒一次粒子の形態に与える影響を検討した.

2. 実験内容

$\text{Mg}(\text{OEt})_2$ を原料として 3 種の異なるドナーを有する触媒を調製した[1]: 触媒 1 (ジブチルフタレート), 触媒 2 (2-イソプロピル-2-イソペンチル-1,3-ジメトキシプロパン), 触媒 3 (安息香酸エチル). 各触媒を直径 0.3 mm のリンデマンガラス製キャピラリーに封入し, BL5S2 にて X 線散乱実験を実施した ($\lambda = 0.69 \text{ \AA}$, $2\theta = 132^\circ$).

3. 結果および考察

図 1 に各試料の PXRD パターンを示す. 分子構造モデルで PXRD パターンをフィットした結果, 表 1 に示すような値が得られ, いずれの触媒においても一次粒子の厚みは約 2 nm (Cl-Mg-Cl 層 3 枚分に相当) であり, a,b 軸方向に広がったやや扁平な形状をしていることが示唆された. また, ジブタレートをドナーとして用いた場合, 一次粒子は a,b 軸方向にやや大きくなり, 積層エラーの確立が減少することがわかった. 図 2 に示した PDF も PXRD で得られた結果を反映し, 構造に由来する振幅の減衰に差異が見られた. 今後は引き続き調製条件やドナー含有量などを考慮に入れた検討を実施する予定である.

表 1. PXRD のフィッティング結果.

	$L_{c\text{-axis}}$ [nm]	$L_{a\text{-axis}} \times L_{b\text{-axis}}$ [nm]	P_c [%]
触媒1	1.8	7.3×4.4	34
触媒2	1.8	5.5×3.6	25
触媒3	1.8	5.5×3.6	25

$L_{c\text{-axis}}$, $L_{a\text{-axis}}$, $L_{b\text{-axis}}$: 分子モデルの大きさ,
 P_c : 積層エラーの指標. 100% = α - MgCl_2 .

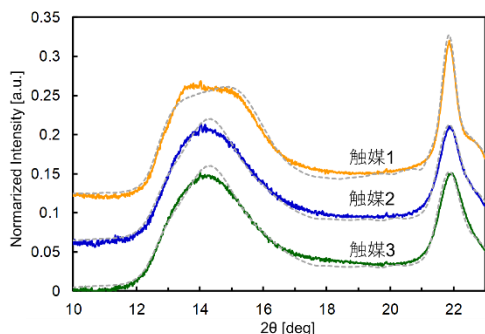


図 1. PXRD. 破線は構造モデルによるフィッティングパターン.

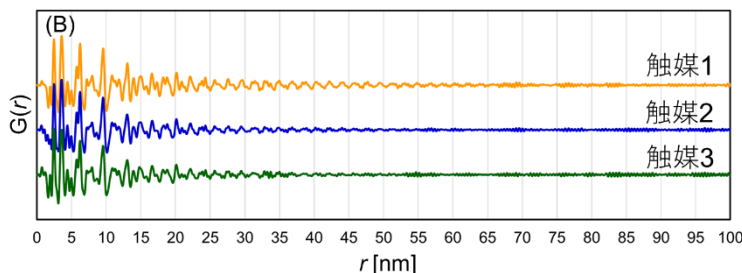


図 2. PDF.

[1] US 4829037 (1982), Toho Titanium Co. Ltd., invs.: M. Terano, H. Soga, K. Kimura.