

メタロセン錯体とWS₂還元生成物からなるエチレン重合触媒の研究

山 田 悟

A New Catalyst for Ethylene Polymerization Composed of a Metallocene Complex and a Reduction Product of Tungsten Disulfide

Satoru YAMADA

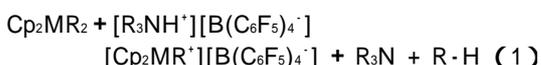
N,N-Dimethylanilinium salt of tungsten disulfide anion has been developed as a novel promoter for metallocene-based catalysts. The salt is composed of *N,N*-dimethylanilinium ion [PhMe₂NH⁺]_z as cationic part and a “*topotactic*” reduction product of tungsten disulfide [WS₂]^{z-} as anionic part, the latter arising from acquisition of an electron by the neutral host lattice of tungsten disulfide without structural alteration. In the polymerization of ethylene using bis(indenyl)zirconium dichloride (Ind₂ZrCl₂)/triethylaluminum (Et₃Al) as catalyst, a noticeable improvement of catalytic activity was observed by the addition of [PhMe₂NH⁺]_z[WS]^{z-}. However, the addition of an analogous molybdenum disulfide salt [PhMe₂NH⁺]_z[MoS₂]^{z-} led to a decrease in catalytic activity, where the molybdenum salt was found to possess a smaller crystallite size than the corresponding tungsten salt. The polyethylene resins obtained by using the new catalyst Ind₂ZrCl₂/Et₃Al/[PhMe₂NH⁺]_z[WS]^{z-} exhibited a narrow polydispersity similar to those obtained by conventional metallocene-type catalysts. With the decrease in crystallite size of [PhMe₂NH⁺]_z[WS₂]^{z-}, the zirconium loading on the precipitate from Ind₂ZrCl₂/Et₃Al catalyst activated by [PhMe₂NH⁺]_z[WS₂]^{z-} was found to increase and the catalytic activity for ethylene polymerization to decrease drastically, indicating that the decrease in crystallite size results in a significant increase of a zirconium species inactive for ethylene polymerization.

1. 緒 言

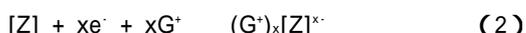
メタロセン触媒はメタロセン化合物 (Cp₂MCl₂; Cp = シクロペンタジエニル基; M = Ti, Zr, Hf) とそれを活性化する助触媒からなる触媒であり、エチレン重合および α -オレフィン重合における高い触媒活性と得られる重合体構造の均一性 (狭い分子量分布、狭いコモノマー組成分布、狭い立体規則性分布) によって特徴づけられる。重合体構造の均一性は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等の汎用樹脂の固体物性 (衝撃強度、引張強度、透明性) およびクリーン性を著しく高め、新規樹脂として既に工業生産が開始されている。

このようなメタロセン触媒の重合活性種はカチオン性モノアルキルメタロセン化合物 ([Cp₂MR⁺][A⁻]) とされているが^{1), 2)}、その触媒活性は、メタロセン構造だけでなく、その対アニオン ([A⁻]) の性質にも依存する^{3), 4)}。メタロセン化合物を最も高活性化する助触媒として、Kaminskyらが発見したメチルアルモキサン (MAO)^{5), 6)}と、EXXON社の研究グループが発見したテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート (PF₅)⁷⁾のアルキルアンモニウム塩 ([R₃NH⁺][B(C₆F₅)₄⁻])⁸⁾をあげることができるが、これらの助触媒は、アルキル化されたメタロセン化合物 (Cp₂MR₂) をカチオン化すると共に、得られたカチオン種 (Cp₂MR⁺) に対して特殊な性能を有するアニオン (非配位性アニオン)

を提供する [式(1)]⁹⁾¹²⁾。



我々は、新しい概念の非配位性アニオンの探索を進め、その結果、トポタクティック還元反応で得られるアニオンにその可能性を見出した¹³⁾。トポタクティック還元反応とは、空の格子サイト()を有する固体ホスト化合物([Z])に電子(e⁻)を与えてアニオン([Z]^{x-})とし、電荷バランスをとるために当量のゲストカチオン(G⁺)がホスト化合物の空の格子サイトに導入されるホスト-ゲスト反応であり、還元反応前後で、ホスト化合物の構造および組成に変化が無いことから、トポタクティック還元反応と言われている [式(2)]¹⁴⁾。



トポタクティック還元反応が可能なホスト化合物は、三次元化合物、二次元層状化合物、一次元化合物の3つの範疇に分類することができるが、アルキル化されたメタロセン化合物を効率的にカチオン化するジメチルアニリニウムイオン(Ph(Me)₂NH⁺)の挿入が可能な二次元層状化合物について検討を進めた。その結果、二硫化モリブデン(MoS₂)のトポタクティック還元反応で得られたアニオンのPh(Me)₂NH⁺塩([Ph(Me)₂NH⁺]₂[MoS₂]²⁻)¹⁵⁾が、エチレン重合において、ビス(インデニル)ジルコニウムジクロライド(Ind₂ZrCl₂) / トリエチルアルミニウム(Et₃Al)触媒の有効な助触媒になることを見出した¹⁵⁾。本触媒の活性は、MoS₂層間にインターカレートされたPh(Me)₂NH⁺量の増加と共に向上し、MoS₂層構造のエッジ部分に存在するPh(Me)₂NH⁺がアルキル化されたメタロセン化合物(Ind₂ZrEt₂)をカチオン化すると共に、得られたカチオン種(Ind₂ZrEt⁺)に対してMoS₂の二次元層状マクロアニオン([MoS₂]²⁻)が非配位性アニオンとして作用することを明らかにした¹⁵⁾。

本研究では、二次元層状化合物である二硫化タングステン(WS₂)のトポタクティック還元反応で得られるアニオンのPh(Me)₂NH⁺塩([Ph(Me)₂NH⁺]₂[WS₂]²⁻)を合成し、その結晶子サイズが表面組成、触媒活性に及ぼす影響を検討すると共に、同じ結晶子サイズを有する[Ph(Me)₂NH⁺]₂[MoS₂]²⁻との助触媒性能の比較を行った。

2. 実験

[1] 化合物

二硫化タングステン(WS₂)(99.8%、添川化学)ブチルリチウム(BuLi)ヘキサン溶液(1.6M、関東

化学)、トリエチルアルミニウム(Et₃Al)トルエン溶液(20wt%、東ソー・ファインケム)は購入品をそのまま使用した。塩化N,N-ジメチルアニリニウム(Ph(Me)₂N⁺·HCl)は、エチルエーテル中N,N-ジメチルアニリンに塩化水素ガスを添加することによって合成した。N,N-ジメチルアニリニウムイオン(Ph(Me)₂NH⁺)をインターカレートした二硫化モリブデン([Ph(Me)₂NH⁺]_{0.20}[MoS₂]^{0.20-})(MON-1)およびビス(インデニル)ジルコニウムジクロライド(Ind₂ZrCl₂)は文献記載の方法に従って合成した^{15),16)}。

[2] WS₂へのPh(Me)₂NH⁺のインターカレート

Ph(Me)₂NH⁺をインターカレートしたWS₂([Ph(Me)₂NH⁺]₂[WS₂]²⁻)は[Ph(Me)₂NH⁺]_{0.20}[MoS₂]^{0.20-}(MON-1)と同様の方法で合成した¹⁵⁾。WS₂粉末をBuLiヘキサン溶液(1.6M)に添加し、窒素雰囲気下、108℃で18時間攪拌した後、得られた固体をろ別し、ヘキサンで繰り返し洗浄し、一定重量になるまで減圧下、室温で乾燥し、Li⁺をインターカレートしたWS₂(Li_xWS₂)を合成した¹⁷⁾。得られたLi_xWS₂粉末に、窒素雰囲気下で13Mアンモニア水を添加し、得られた固体をろ別し、水で洗浄することにより水和物([(Li⁺)_{x-m}(H₂O)_y]₂[WS₂]^{(x-m)-})を合成した¹⁸⁾。得られた水和物を水に懸濁させた後、窒素雰囲気下、室温でPh(Me)₂N⁺·HCl水溶液に添加した後、得られた固体をろ別し、水で繰り返し洗浄し、一定重量になるまで減圧下、室温で乾燥し、[Ph(Me)₂NH⁺]₂[WS₂]²⁻を合成した。

[3] 触媒調製および重合評価

所定量のInd₂ZrCl₂、Et₃Alおよび[Ph(Me)₂NH⁺]₂[WS₂]²⁻をトルエン中で接触させ、室温で18時間攪拌することによって、[Ph(Me)₂NH⁺]₂[WS₂]²⁻で活性化されたInd₂ZrCl₂/Et₃Al触媒(Ind₂ZrCl₂/Et₃Al/[Ph(Me)₂NH⁺]₂[WS₂]²⁻触媒)を調製した。担持触媒に関しては、Ind₂ZrCl₂/Et₃Al/[Ph(Me)₂NH⁺]₂[WS₂]²⁻触媒の上澄み液を除去し、沈殿部分をヘキサンで洗浄した後、一定重量になるまで減圧下、室温で乾燥し調製した。重合は2Lのステンレス製オートクレーブを用いて行った。オートクレーブに、所定量のトルエンと触媒とEt₃Alを添加した後、内温を80℃まで昇温し、所定量のエチレンを添加することにより重合を開始した。エチレンは重合中圧力を一定に保つために連続的に供給し、所定時間後エチレンをパージし、エタノールを加えることにより重合を停止した。得られたポリマーはエタノールで洗浄後、60℃で乾燥した。

[4] 分 析

$[\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}^+]_z[\text{WS}_2]^{z-}$ および $[(\text{Li}^+)_{x-m}(\text{H}_2\text{O})_y]_z[\text{WS}_2]^{(x-m)-}$ の結晶構造 (層間距離および結晶子サイズ) の測定は、X線源としてCu-K を用いた粉末X線回折法 (XRD : Mac Science製 MXP18 diffractometer) を用いた。 $[\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}^+]_z[\text{WS}_2]^{z-}$ の $\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}^+$ 含量の測定はCHN元素分析法 (Yanaco製CHN CORDER MT-5) で、比表面積はBET法 (島津製作所製 micromeritics ASAP 2400) で、還元状態および表面元素比の測定はX線光電子分光法 (XPS : Surface Science Instruments製 X-probe Model 101 spectrometer) で行った。担持触媒のWおよびZr含量の測定は誘導結合高周波プラズマ (ICP) 発光分光分析法 (KYOTO-KOKEN製DERIVATIVE ICPAES UOP-1 (M) MK-II) を用いた。ポリマーの分子量分布の測定は σ -ジクロロベンゼンを溶媒に用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC : Waters製Model 150C ALC/GPC ; カラム : 東ソー製 GMH-HR-H (S))

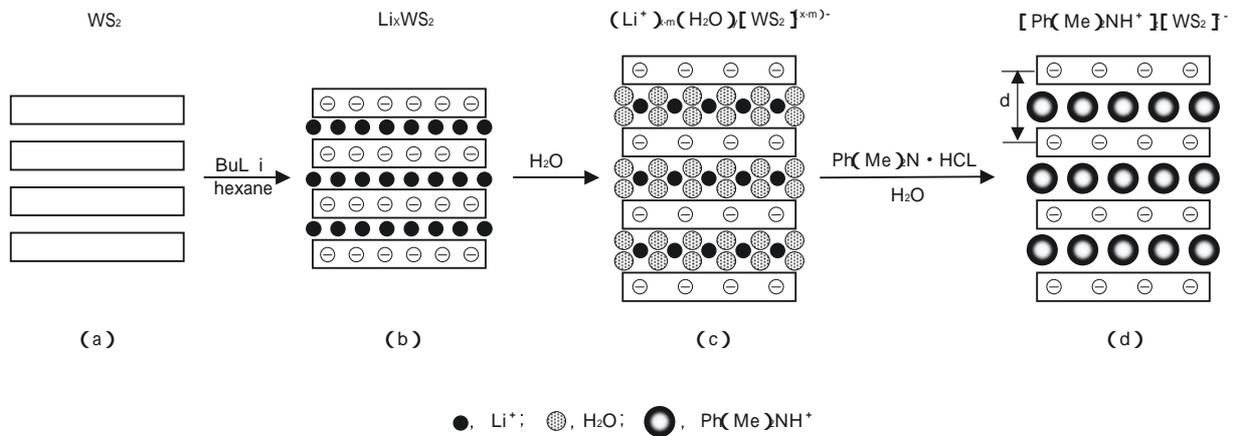
を用いた。

3. 結果と考察

[1] $[\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}^+]_z[\text{WS}_2]^{z-}$ の合成

$\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}^+$ をインターカレートした WS_2 ($[\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}^+]_z[\text{WS}_2]^{z-}$) は、Scheme 1に示すように、 $\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}^+$ をインターカレートした MoS_2 ($[\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}^+]_{0.20}[\text{MoS}_2]^{0.20-}$) (MON-1) と同様の方法で合成した⁽⁵⁾。合成条件をTable 1に示す。

得られた生成物 (TUN-1) と原料 WS_2 のXRDパターンをFig. 1 (a)と(b)に示す。TUN-1の001、002および003反射は、それぞれ $2\theta = 8.62^\circ$ 、 17.46° および 26.48° に観測された。これらの002反射は、原料 WS_2 の002反射よりも低角側にシフトしており、 WS_2 層間の距離 (d) が6.28 (原料 WS_2) から12.88 (TUN-1) まで増大していることが明らかになった。また、TUN-1のXRDパターン中に原料 WS_2 の001反射は全く観測されなかった。



Scheme 1 Scheme of formation of N,N-dimethylanilinium ion intercalated WS_2 . (a) WS_2 , (b) lithium ion intercalated WS_2 , (c) hydrated lithium ion intercalated WS_2 , (d) N,N-dimethylanilinium ion intercalated WS_2

Table 1 Intercalation of $\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}^+$ to WS_2 and MoS_2

No.	MS_2	Reduction conditions				Hydration conditions			Ion exchange conditions		
		$[\text{MS}_2]$ [mol/l]	$[\text{BuLi}]$ [mol/l]	Temp. []	Time [hr]	$[\text{NH}_3]$ [mol/l]	Temp. []	Time [hr]	$[\text{Ph}(\text{Me})_2\text{N-HCl}]$ [mol/l]	Temp. []	Time [hr]
TUN-1	W	0.3	1.6	105	18	13	-30	0.5	0.2	20	18
MON-1	Mo	0.1	0.2	20	18	13	-30	3.0	0.2	20	18

Solvents : hexane (reduction) ; water (hydration and ion exchange)

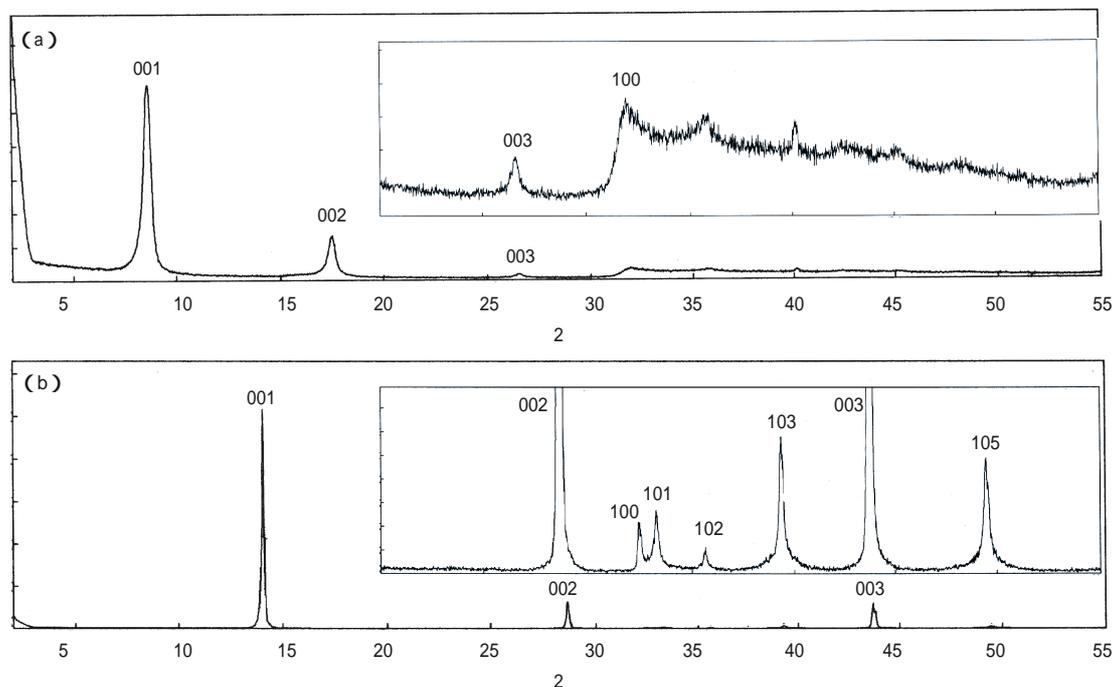


Fig. 1 XRD patterns of (a) $\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}^+$ intercalated WS_2 (TUN-1) and (b) pure WS_2 .

TUN-1のCHN元素分析の結果、H wt.%から計算した $\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}^+$ 含有量はC wt.%およびN wt.%から計算した含有量とほぼ一致し($z=0.17$) TUN-1中に水は含まれないことが確認された。ICP測定の結果、TUN-1中に Li^+ が含まれないことも明らかになった。これらの結果から、TUN-1は、 WS_2 の全層間に $\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}^+$ のみがインターカレートした構造($[\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}^+]_{0.17}[\text{WS}_2]^{0.17}$)を持つことを確認した。

我々は、以前、 $[\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}^+]_z[\text{MoS}_2]^{z-}$ で活性化されたメタロセン触媒によるエチレン重合の検討を行

い、 MoS_2 層間の $\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}^+$ の内、エッジ部分の $\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}^+$ だけがメタロセン触媒の活性化に関与していることを報告した¹⁵⁾。 $\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}^+$ をインターカレートした層状化合物で活性化されたメタロセン触媒の活性は、層状化合物の $\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}^+$ 含有量だけでなく、エッジ部分の面積にも依存している可能性がある。そこで、エッジ部分の面積を左右する重要な因子である結晶子サイズと比表面積の測定を行った。これらの結果をTable 2中に示す。

積層方向の結晶子サイズおよび平板方向の結晶子サ

Table 2 X-Ray, BET and XPS data for $\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}^+$ intercalated WS_2 and MoS_2

No.	X-Ray			Crystallite size []	BET surface area [m^2/g]	XPS Binding Energy/[eV]		
	<i>hkl</i>	2 [degree]	λ [rad]			$\text{W}_{4f7/2}$	$\text{Mo}_{3d5/2}$	$\text{S}_{2p3/2}$
TUN-1	001	8.62	0.49×10^{-2}	285	7.18	31.9	161.6	
	100	31.90	0.80×10^{-2}	180				
WS_2	001	14.08	0.45×10^{-2}	310	2.51	33.0	162.6	
	100	32.46	0.45×10^{-2}	320				
MON-1	001	7.38	0.94×10^{-2}	148	7.52	229.3	161.6	
	100	32.12	1.29×10^{-2}	112				
MoS_2	001	14.40	0.49×10^{-2}	285	6.24	228.6	162.6	
	100	32.66	0.45×10^{-2}	321				

Crystallite size = $0.9 / (\cos \lambda)$
 λ = 1.5405
 λ = linewidth at half-height.

イズは、それぞれ、001反射のピークおよび100反射のピークの半値幅をScherrerの式 [式(3)] に代入して計算した¹⁹⁾。

$$\text{結晶子サイズ} (\lambda) = 0.9 / (\cos \theta) \quad (3)$$

(式中、 $\lambda = 1.5405$ であり、 θ は半値幅である。)

TUN-1の積層方向の結晶子サイズは285 であり、平板方向は180 であり、原料WS₂の対応する値 (310 および320) よりも小さくなった。Calaisらは、MoS₂の結晶子サイズとBET表面積の関連付けを行い、結晶子サイズの減少はBET表面積の増大に導くことを報告している²⁰⁾。原料WS₂とTUN-1間で観察された結晶子サイズの減少は、BET表面積の増加に導いた。また、MON-1と比較すると、TUN-1はより大きな結晶子サイズとより小さなBET表面積を持つことが明らか

になった。

次に、ほぼ同じ結晶子サイズで、[Ph(Me)₂NH⁺]_z[WS₂]_z²⁻と[Ph(Me)₂NH⁺]_z[MoS₂]_z²⁻の性能比較を行うことを目的に、[Ph(Me)₂NH⁺]_z[WS₂]_z²⁻の合成における水和反応条件 (Li_xWS₂とアンモニア水の接触時間および接触温度) が結晶子サイズに及ぼす効果の検討を行った (Table 3)。異なる水和反応条件で得られた [Ph(Me)₂NH⁺]_z[WS₂]_z²⁻ (TUN-1~4) のXRD測定結果をTable 4に示す。

層間距離は反応条件に係わらず10.11-10.25 の範囲にあり、ほぼ一定の値を示した。これに対して、結晶子サイズは反応条件に依存し変化した。反応時間と共に、積層方向の結晶子サイズは280 (0.5 hr) から190 (2 hr以上) に、平板方向の結晶子サイズは180

Table 3 Preparations of Ph(Me)₂NH⁺ intercalated WS₂

No.	Reduction conditions				Hydration conditions			Ion exchange conditions		
	[WS ₂]	[BuLi]	Temp.	Time	[NH ₃]	Temp.	Time	[Ph(Me) ₂ N-HCl]	Temp.	Time
	[mol/l]	[mol/l]	[]	[hr]	[mol/l]	[]	[hr]	[mol/l]	[]	[hr]
TUN-1	0.3	1.6	105	18	13	-30	0.5	0.2	20	18
TUN-2	0.3	1.6	105	18	13	-30	2	0.2	20	18
TUN-3	0.3	1.6	105	18	13	-30	3	0.2	20	18
TUN-4	0.3	1.6	105	18	13	0	0.5	0.2	20	18

Solvents : hexane (reduction) ; water (hydration and ion exchange)

Table 4 X-ray and XPS data for Ph(Me)₂NH⁺ intercalated WS₂

No.	XRD					XPS				
	hkl	2θ	d	Crystallite size	Binding energy [eV]	Surface atomic ratio				
	[degree]	[]	[rad]	[]		W _{4f7/2}	S _{2p3/2}	O _{1s}	N _{1s}	(W/S/N/O)
TUN-1	001	8.62	10.25	0.49x10 ⁻²	280	31.9	161.6	531.0	402.6	1.0 / 2.0 / 0.1 / 0.4
	100	31.90		0.80x10 ⁻²	180					
TUN-2	001	8.70	10.16	0.73x10 ⁻²	190	31.9	161.6	531.0	402.3	1.0 / 1.9 / 0.1 / 0.5
	100	31.96		1.12x10 ⁻²	130					
TUN-3	001	8.66	10.20	0.73x10 ⁻²	190	31.5	161.3	531.0	401.8	1.0 / 1.9 / 0.1 / 0.5
	100	32.18		1.26x10 ⁻²	120					
TUN-4	001	8.74	10.11	1.60x10 ⁻²	90	31.9	161.8	531.2	402.5	1.0 / 1.9 / 0.1 / 0.6
	100	32.38		1.29x10 ⁻²	110					
WS ₂	001	14.08	6.28	0.45x10 ⁻²	310	33.0	162.6	531.6	-	1.0 / 2.0 / 0.0 / 0.3
	100	32.46		0.45x10 ⁻²	320					

d : interlayer spacing (= $\lambda / 2 \sin \theta$)

$\lambda = 1.5405$.

d = α (Ph (Me)₂ NH⁺ intercalated WS₂) - α (WS₂)

= linewidth at half-height.

Crystallite size = 0.9 / ($\cos \theta$)

から120 に減少した。-30 から0 への反応温度の増加と共に、積層方向の結晶子サイズは280 から90 に、平板方向の結晶子サイズは180 から110 に減少した。

$[\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}^+]_z[\text{WS}_2]^{z-}$ の結晶子サイズの減少に伴う表面組成の変化を理解するために、XPS測定を行った。測定結果をTable 4に示す。原料 WS_2 のXPS測定の結果、WおよびS以外にW-O結合に基づくOのピークが観測された。TUN-1~4のXPSスペクトルに関しては、上記ピークに加えて、 $\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}^+$ に帰属されるNのピークが検出された。TUN-1~4の $W_{4f7/2}$ 軌道および $S_{2p3/2}$ 軌道の結合エネルギーは、それぞれ、31.8-31.9 eVおよび161.6-161.8 eVの範囲にあり、反応条件に係わらずほぼ一定の値を示した。これらの値は、原料 WS_2 の対応する値(33.0および162.6 eV)よりも低くなり、BuLiにより WS_2 に供給された電子は、 WS_2 層内のWとSの両方に存在することが確認された。XPSスペクトルの $W_{4f7/2}$ 軌道、 $S_{2p3/2}$ 軌道、 N_{1s} 軌道および O_{1s} 軌道のピーク面積から計算した元素比(W/S/N/Oモル比)をTable 4中に示す。TUN-1~4のN/W比は、反応条件に係わらずほぼ一定の値(0.1)を示し、表面 $\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}^+/\text{W}$ 比はほぼ同じであることが確認された。これに対して、S/W比は反応時間、反応温度の増加と共に減少する傾向を示し、O/W比は著しく増加した。このS/W比およびO/W比の変化は、水和反応中にWに結合したSの一部がOに置換されていることを示す。Furimskyは WS_2 の酸素との交換反応を調査し、 WS_2 の結晶子サイズが減少することを報告している²¹⁾。TUN-1~4と原料 WS_2 のO/W比と結晶子サイズの関係を図. 2に示す。TUN-1~4のO/W比は、積層方向および平板方向の結晶子サイズの減少と共に増加することが明らかになった。

$[\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}^+]_z[\text{WS}_2]^{z-}$ の結晶子サイズがメタロセ

ン/有機アルミニウム触媒との反応に及ぼす影響を調べるために、異なる結晶子サイズを有する $[\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}^+]_z[\text{WS}_2]^{z-}$ 上へのビス(インデニル)ジルコニウムジクロライド($\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$) / トリエチルアルミニウム(Et_3Al)触媒の担持反応を行った(Table 5)。得られた担持 $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2/\text{Et}_3\text{Al}$ 触媒(ZTUN-1 - ZTUN-4)のZr 担持量は0.06-0.11 wt. %の範囲にあり、 $[\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}^+]_z[\text{WS}_2]^{z-}$ 上への $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2/\text{Et}_3\text{Al}$ 触媒の担持が確認された。Fig. 3は、 $[\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}^+]_z[\text{WS}_2]^{z-}$ の結晶子サイズと担持触媒のZr/W比の関係を示す。Zr/W比は結晶子サイズの減少と共に増加し、 $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2/\text{Et}_3\text{Al}$ 触媒の担持量が、平板方向の結晶子サイズの減少に伴うエッジ面積の増加と共に増加していることが確認された。

[2] $[\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}^+]_z[\text{WS}_2]^{z-}$ で活性化されたメタロセン触媒を用いたエチレン重合

$[\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}^+]_z[\text{WS}_2]^{z-}$ で活性化された

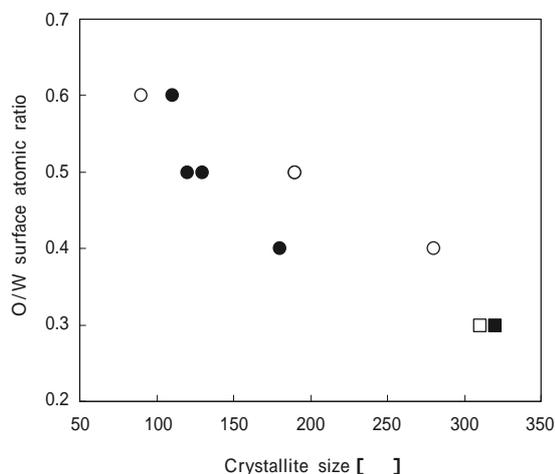


Fig. 2 The O/W surface atomic ratios in XPS as a function of particle size in the direction perpendicular (○) and parallel (●) to the basal plane of $\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}^+$ intercalated WS_2 and pure WS_2 .

Table 5 Preparation and Zr/W ratio of the supported $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2/\text{AlEt}_3$ catalysts on various $[\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}^+]_z$ intercalated WS_2

No.	Reaction conditions			Products			
	$\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$ [μ mol]	$[\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}^+]_z$ No.	$[\text{WS}_2]^{z-}$ [mg]	AlEt_3 [mmol]	W [wt. %]	Zr [wt. %]	Zr/W
ZTUN-1	10.1	TUN-1	775	3	56.8	0.06	2.1×10^{-3}
ZTUN-2	10.0	TUN-2	770	3	56.6	0.09	3.2×10^{-3}
ZTUN-3	10.0	TUN-3	775	3	56.8	0.10	3.6×10^{-3}
ZTUN-4	10.1	TUN-4	790	3	57.1	0.11	3.9×10^{-3}

Reaction conditions : toluene, 100ml : temperature, 20 : time, 18hr

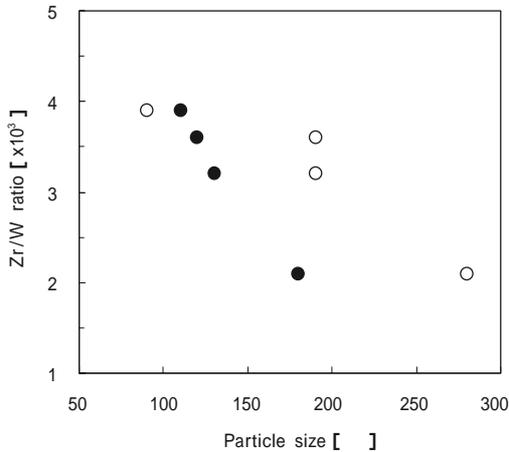


Fig. 3 The Zr/W ratios in elemental analysis of the supported metallocene catalyst as a function of particle size in the direction perpendicular (○) and parallel (●) to the basal plane of Ph(Me)₂NH⁺ intercalated WS₂.

Ind₂ZrCl₂/Et₃Al 触媒 (Ind₂ZrCl₂/Et₃Al/[Ph(Me)₂NH⁺]_z[WS₂]_z触媒) の存在下、80℃、エチレン圧0.6あるいは2.0 MPaで、エチレンの重合を行った。最も大きな結晶子サイズを有するTUN-1を用いた場合の重合結果をTable 6 に示す。

Ind₂ZrCl₂/Et₃Al触媒 (1 μmol/500 μmol) (No. 1) へのTUN-1の添加 (No. 3) は、WS₂の添加 (No. 2) よりも著しく触媒活性を増大させ、TUN-1がInd₂ZrCl₂/Et₃Al触媒の助触媒として効果的に作用することが明らかになった。Ind₂ZrCl₂/Et₃Al/TUN-1触媒で得られたポリエチレン (No. 3) は、Ind₂ZrCl₂/Et₃Al触媒で得られたポリエチレン (No. 1) とほぼ同じ分子量 (Mn) を示し、また、分子量分布 (Mw/Mn) は2.3であり、メタロセン触媒で得られるポリマーの特徴を有していた。これらの結果から、Ind₂ZrCl₂/Et₃Al

/TUN-1触媒中に、メタロセン触媒の活性種としてのカチオン性モノアルキルメタロセン (Ind₂ZrR⁺) が存在することが確認された。

次に、TUN-1の仕込量が触媒活性に及ぼす影響の把握を行った (Table 6, No. 4-6)。Ind₂ZrCl₂/Et₃Al/TUN-1触媒の活性は、Ind₂ZrCl₂ 1 μmolの仕込量に対して、Ph(Me)₂NH⁺仕込量20-47 μmolの範囲で2倍に増加し、47-81 μmolの範囲では若干の増加に留まった。これらの結果は、Ind₂ZrCl₂/Et₃Al触媒 (1 μmol/500 μmol) の活性化には47 μmol以上のPh(Me)₂NH⁺仕込量が必要であることを示し、WS₂層間のPh(Me)₂NH⁺の一部がInd₂ZrCl₂/Et₃Al触媒の活性化に寄与していることが明らかになった。

次に、[Ph(Me)₂NH⁺]_z[WS₂]_zの結晶子サイズがInd₂ZrCl₂/Et₃Al/[Ph(Me)₂NH⁺]_z[WS₂]_z触媒の活性に及ぼす影響を調べた。その結果をTable 7に示す。

TUN-1からTUN-4へと結晶子サイズが減少し、また、表面Ph(Me)₂NH⁺/W比は一定であることから、エッジ部分のPh(Me)₂NH⁺量は増加している推定されるが、触媒活性は結晶子サイズの減少と共に著しく減少した。一方、平板方向の同一結晶子サイズ (110-112 nm) で、WS₂ (TUN-4) とMoS₂ (MON-1) の比較を行うと、同じ触媒活性が得られ、WとMo間の金属種の違いよりも、結晶子サイズの違いが触媒活性に与える影響が大きいことが明らかになった。

Ind₂ZrCl₂/Et₃Al/[Ph(Me)₂NH⁺]_z[WS₂]_z触媒の活性に対する上記結晶子サイズの影響を理解するために、種々の結晶子サイズを有する[Ph(Me)₂NH⁺]_z[WS₂]_z上に担持されたInd₂ZrCl₂/Et₃Al触媒の検討を行った。重合結果をTable 8に示す。

重合に用いた担持触媒は、前節のInd₂ZrCl₂/Et₃Al/[Ph(Me)₂NH⁺]_z[WS₂]_z触媒の固体部分であり、エチレ

Table 6 Ethylene polymerizations with the Ind₂ZrCl₂/AlEt₃ catalysts activated with Ph(Me)₂NH⁺ intercalated WS₂ and MoS₂

Run No.	[Ph(Me) ₂ NH ⁺] _z [WS ₂] _z	P _e ^a [MPa]	Time [min]	Yield [g]	Activity [kg/(mmolZr·h)]	M _n × 10 ⁻⁴	M _w /M _n
No.	No. M z [mg] Ph(Me) ₂ NH ⁺ [μmol]						
1	- 0.0 0	2.0	60	18	18	27	2.3
2	WS ₂ W 0 75.0 0	2.0	60	16	16	-	-
3	TUN-1 W 0.17 78.5 48.7	2.0	17	121	427	23	2.3
4	TUN-1 W 0.17 31.5 19.6	0.6	60	75	75	-	-
5	TUN-1 W 0.17 75.1 46.6	0.6	60	151	151	-	-
6	TUN-1 W 0.17 130.0 80.7	0.6	60	165	165	-	-

Polymerization conditions : toluene, 500ml ; Ind₂ZrCl₂, 1.0 μmol ; AlEt₃, 500 μmol ; temperature, 80℃ .
^aEthylene pressure.

Table 7 Ethylene polymerizations with the $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2/\text{AlEt}_3$ catalysts activated with various $\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}^+$ intercalated WS_2

Run	$\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$	[$\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}^+$] [WS_2] ^{z-}		Activity			
		No.	Crystallite size []		[mg]	[kg/(mmolZr·h)]	[kg/(g [$\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}^+$] [WS_2] ^{z-} · h)]
No.	[μ mol]		001	100			
1	1.0	TUN-1	280	180	75.1	151	2.0
2	1.0	TUN-2	190	130	75.0	105	1.4
3	1.0	TUN-3	190	120	75.2	99	1.3
4	1.0	TUN-4	90	110	75.1	25	0.3
5	1.0	MON-1	148	112	75.0	25	0.3

Polymerization conditions : toluene, 500ml ; AlEt_3 , 500 μ mol ; ethylene, 0.6MPa ; temperature, 80 °C ; time, 1hr.

Table 8 Ethylene polymerizations with the supported $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2/\text{AlEt}_3$ catalysts on various $\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}^+$ intercalated WS_2

Run	Supported catalyst			Activity	
	No.	[mg]	Zr [μ mol]	[kg/(mmolZr·h)]	[kg/(g (supported catalyst)·h)]
1	ZTUN-1	75.1	0.49	230	1.5
2	ZTUN-2	75.2	0.74	71	0.7
3	ZTUN-3	75.2	0.82	55	0.6
4	ZTUN-4	75.0	0.90	17	0.2

Polymerization conditions : toluene, 500ml ; AlEt_3 , 300 μ mol ; ethylene, 0.6MPa ; temperature, 80 °C ; time, 1hr.

ン重合に有効に作用したが、上澄み部分に関しては活性を全く示さなかった。この結果から、 $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2/\text{Et}_3\text{Al}/[\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}^+]_2[\text{WS}_2]^{z-}$ 触媒の活性種は、 $[\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}^+]_2[\text{WS}_2]^{z-}$ のエッジ部分に化学吸着された Ind_2ZrR^+ であることが明らかになった。担持触媒の Zr/W 比は結晶子サイズの減少と共に増加し、 $[\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}^+]_2[\text{WS}_2]^{z-}$ のエッジ部分に吸着された Zr 種は増加していることが確認されたが、担持触媒の活性は、 $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2/\text{Et}_3\text{Al}/[\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}^+]_2[\text{WS}_2]^{z-}$ 触媒の活性と同様に、結晶子サイズの減少と共に著しく減少した。Fig. 2 に示したように、結晶子サイズ減少は表面 O/W 比の増加を伴った。また、 $[\text{Cp}_2\text{MR}^+(\text{THF})][\text{BPh}_4^-]$ (M = Ti, Zr; R = CH_3 , CH_2Ph) タイプの塩基配位錯体は、ルイス塩基の存在が原因で、エチレン重合において殆ど活性を示さないことを Jordan らは指摘している²²⁾。 $[\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}^+]_2[\text{WS}_2]^{z-}$ のエッジ部分に吸着された Zr 種には、重合活性種である Ind_2ZrR^+ だけでなく、エチレン重合に不活性な種、例えば $\text{Ind}_2\text{Zr}(\text{R})\text{-O-WS}(\text{WS}_2)$ タイプの塩基配位錯体も含まれ、後者の比率が平板方向の結晶子サイズの減少と共に著しく増加したことが原因で、触媒活性が低下したと推定される。

4. 結 論

本研究では、 WS_2 のトポタクティック還元によって得られるアニオンの $\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}^+$ 塩 ($[\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}^+]_2[\text{WS}_2]^{z-}$) を合成し、メタロセン触媒を用いたエチレン重合におけるこれらの化合物の添加効果を把握すると共に、 $[\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}^+]_2[\text{WS}_2]^{z-}$ の結晶子サイズがエチレン重合活性に及ぼす影響を調べた。エチレン重合において、 $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2/\text{Et}_3\text{Al}$ 触媒に $[\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}^+]_2[\text{WS}_2]^{z-}$ を添加することによって、触媒活性は改善され、更にその添加量を増やすことによって触媒活性は著しく向上した。また、得られたポリエチレンは、メタロセンポリマー特有の狭い分子量分布を持ち、 $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2/\text{Et}_3\text{Al}/[\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}^+]_2[\text{WS}_2]^{z-}$ 触媒の活性種は、 $[\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}^+]_2[\text{WS}_2]^{z-}$ のエッジ部分に担持された Ind_2ZrR^+ であることが明らかになった。本触媒系の固体部分の Zr 担持量は、 $[\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}^+]_2[\text{WS}_2]^{z-}$ の結晶子サイズの減少と共に増加したが、触媒活性は著しく減少した。 $[\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}^+]_2[\text{WS}_2]^{z-}$ に関して、結晶子サイズの減少に伴う表面組成の変化を調べた結果、 Ind_2ZrR^+ 種を不活性化する酸素量 (O/W 比) の

増加が確認された。これらの結果から、 $[\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}^+]_2[\text{WS}_2]^{2-}$ 上に担持されたZr種は、 Ind_2ZrR^+ だけでなく、エチレン重合に不活性なZr種も含まれ、後者の比率は、 $[\text{Ph}(\text{Me})_2\text{NH}^+]_2[\text{WS}_2]^{2-}$ の結晶子サイズの減少と共に、著しく増加していることが明らかになった。

5. 引用文献

- 1) D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 81 (1959)
- 2) W. P. Long, D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 1953 (1960)
- 3) R. F. Jordan, W. E. Dasher, S. Echols, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 1718 (1986)
- 4) Z. Lin, J.-F. Le Marechal, M. Sabat, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 4127 (1987)
- 5) H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.*, 18, 99 (1980)
- 6) W. Kaminsky, M. Miri, H. Sinn, R. Woldt, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 4, 417 (1983)
- 7) H. W. Turner, G. G. Hlatky, *PCT Int. Appl. WO* 91/14713 (1991).
- 8) P. G. Gassman, M. R. Callstrom, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 7875 (1987)
- 9) C. Sishta, R. M. Hathorn, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 1112 (1992)
- 10) J. C. W. Chien, W. M. Tsai, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 66, 141 (1993)
- 11) X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics*, 10, 840 (1991)
- 12) N. Herfert, G. Fink, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 14, 91 (1993)
- 13) S. Yamada, A. Yano, *US Patent 6372681* (2002)
- 14) R. Schöllhorn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19, 983 (1980)
- 15) S. Yamada, A. Yano, M. Sato, T. Itoh, *J. Mol. Catal. A, Chem.*, 200, 239 (2003)
- 16) E. Samuel, *J. Organomet. Chem.*, 4, 156 (1965)
- 17) R. F. Frindt, D. Yang, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 311, 367 (1998)
- 18) R. Schöllhorn, A. Weiss, *J. Less-Common Met.*, 36, 229 (1974)
- 19) T. A. Pecoraro, R. R. Chianelli, *J. Catal.* 67, 430 (1981)
- 20) C. Calais, N. Matsubayashi, C. Geantet, Y. Yoshimura, H. Shimada, A. Nishijima, M. Lacroix, and M. Breyse, *J. Catal.* 174, 130 (1998)
- 21) E. Furimsky, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 22 (3), 371 (1980)
- 22) R. F. Jordan, C. S. Bajgur, R. Willett, B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* 108, 7410 (1986)

著 者

氏名 山 田 悟

Satoru YAMADA

入社 平成元年4月1日

所属 四日市研究所

PO分野

重合触媒グループ

主任研究員