

高温高圧エチレン・ -オレフィン共重合触媒反応 に関する研究

著者	林 繁和
号	53
学位授与番号	4133
URL	http://hdl.handle.net/10097/42547

はやし しげ かず

氏 名 林 繁 和
 授 与 学 位 博士 (工学)
 学位授与年月日 平成21年3月25日
 学位授与の根拠法規 学位規則第4条第1項
 研究科, 専攻の名称 東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用化学専攻
 学位論文題目 高温高压エチレン・ α -オレフィン共重合触媒反応に関する研究
 指 導 教 員 東北大学教授 宮本 明
 論文審査委員 主査 東北大学教授 宮本 明 東北大学教授 山田 宗慶
 東北大学教授 正田 晋一郎 東北大学教授 久保 百司

論 文 内 容 要 旨

ポリエチレン産業成長の鍵と考えられるのが、第3のポリエチレンといわれる非常に狭い分子量分布とモノマー組成分布をもつ密度領域 $0.860 \sim 0.915 \text{ g/cm}^3$ のエチレン・ α -オレフィン共重合体である。本研究は、この第3のポリエチレンを高温高压法で合成し、実験で得られた共重合態様及び共重合反応速度パラメータについて、量子化学計算ならびに独自に開発した時間発展加速化分子動力学法で検証することで、本触媒反応の本質を原子レベルから究明することを目的として行った。本論文は、「高温高压エチレン・ α -オレフィン共重合触媒反応に関する研究」と題し、以下の6章から成り立つ。

第1章では、シングルサイト触媒であるメタロセン触媒を用い、均一系で重合効率のよい高温高压法により、目標とするエチレン・ α -オレフィン共重合体を合成する研究背景、ならびに実験データから共重合反応速度定数を算定する重要性、実験で得られた結果を考察・検証するための反応メカニズム及び反応エネルギーに関する量子化学的研究について述べ、リアルな反応条件での重合成長シミュレーション手法を確立すること、さらに共重合触媒反応を工業的に実施するためのプロセス工学的課題を解決すること、といった本研究の目的を明確に詳述した。第3のポリエチレンの必要性について、ポリエチレンの歴史と分類及び市場から背景を説明した。合成に用いる触媒に関しては、本研究の予備段階で、ポリオレフィン合成で実績のある Ziegler 触媒を用いて検討したが、分子量分布 (重量平均分子量 M_w /数平均分子量 M_n 、以後 M_w/M_n と略記) 及びモノマー組成分布を狭くする点で不十分であった。一方、1980年に発表されたメタロセン触媒は、Ziegler 触媒と異なりシングルサイト触媒とよばれ、 M_w/M_n とモノマー組成分布をより狭くする点で有利であると考えられた。共重合反応プロセスに関しては、反応系が均一相をなす溶液法が一般的であったが、溶媒の回収精製の手間がなく反応器効率に優れると考えられる高温高压法はこれまで研究されていなかった。また、ポリオレフィン共重合反応機構の解明に向けた計算化学的研究も量子化学計算を中心に行われてきたが、高温高压という実際の反応条件を考慮することは不可能であった。さらに、高温高压法プロセスに初めてメタロセン触媒を適用すること及びモノマーとして α -オレフィンを高濃度で用いることについて、機械的・化学的に解決すべき課題があった。

そこで本研究は、これまでに全く研究されてこなかった「高温高压法による第3のポリエチレンの合成」という新しい分野に関して、学問としての理論体系の構築から工業的な応用までを一体的に完成させることを目的とした。

第2章では、これまで報告例のなかったメタロセン触媒による高温高压エチレン・ α -オレフィン共重合実験を行った。実験設備としては、未反応モノマー再循環システムを有する内容積1.5リットルの連続攪拌式オートクレーブ型反応器を用いた。高温高压で正確なデータを得るために、従来3枚であった攪拌翼を5枚に増やして反応器内の温度分布を小さくし、温度計も5点設置して実験精度を上げるよう努めた。メタロセン触媒としては、実験により、高温での触媒活性の高さ、 M_w/M_n の均一性及び同一モノマー供給濃度での共重合体密度低下性能から判断して、かさ高い配位子をもつ CGC1 :

$\text{Cp}(\text{CH}_3)_4\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-N}(\text{C}_{12}\text{H}_{23})\text{-TiCl}_2$ (図1左) が高性能なことを見出し、共触媒ポリメチルアルミノキサン(MAO)との組み合わせで目標ポリマーの合成に成功した。また、反応混合物の曇り点以下の压力下で触媒活性が高くなるという現象を見出し、反応圧力を20~50MPaと従来の1/4~1/10まで低下させることに成功した。さらに実験データを解析して、図2に示す共重合反応速度定数に関するアレニウスプロットから高温高压エチレン・1-ブテン共重合反応速度定数及び Fineman-Ross 法により共重合反応性比をはじめて定量化することに成功し、式(1)に示すとおり計算化学による検証に必要なデータを得た。得られた共重合体を GPC 分析した結果 M_w/M_n が2と極めてシャープであった。さらに、共重合体のモノマー組成分布を、TREF といわれる昇温溶出分別法により結晶性分布を測定して判定した結果、非常に均一なことを確認した

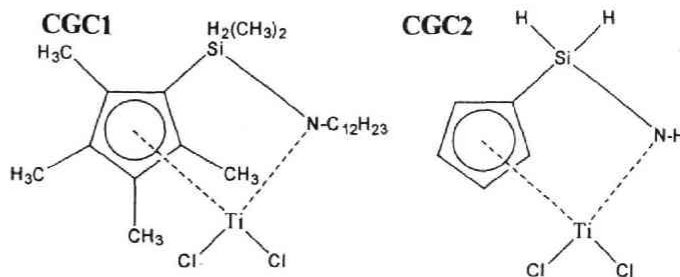


図1. モノシクロペンタジエニル幾何拘束型触媒(CG C)の構造

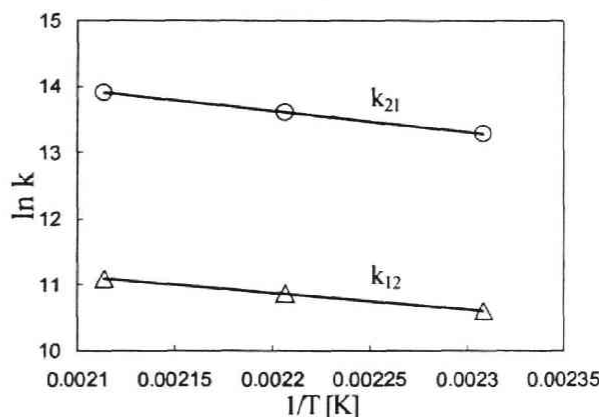


図2. 共重合反応のアレニウスプロット

$$k_{12} = 1.2 \times 10^7 \exp\left(\frac{-4,900}{RT}\right) \text{ [l/mol}\cdot\text{min]}, k_{21} = 8.0 \times 10^8 \exp\left(\frac{-6,200}{RT}\right) \text{ [l/mol}\cdot\text{min]}, k_{11} = 2.6 \times 10^8 \exp\left(\frac{-4,900}{RT}\right) \text{ [l/mol}\cdot\text{min]},$$

$$k_{22} = 2.4 \times 10^7 \exp\left(\frac{-6,200}{RT}\right) \text{ [l/mol}\cdot\text{min]}, r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} = 22.0, r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} = 0.03 \quad (1)$$

第3章では、密度汎関数理論に基づく量子化学計算により、共重合触媒反応機構及び反応の活性化エネルギーを求めた。共重合触媒反応機構を明らかにするために、Ti の Hirshfeld 電荷の推移を計算した。結果を図3に示す。MAO が配位した Ion pair では MAO の電子受容効果により Ti の電荷は増加、カチオンでは Ti の電子欠損特性により電荷は最大値を示した。エチレン配位後の π -錯体及び遷移状態では、配位したエチレンモノマーの電子供与効果により Ti の電荷は減少した。

エチレン挿入後は Ti-CH₃ 結合開裂のため Ti は電子欠損状態となり電荷は再び増加した。さらに Ti とシクロペン

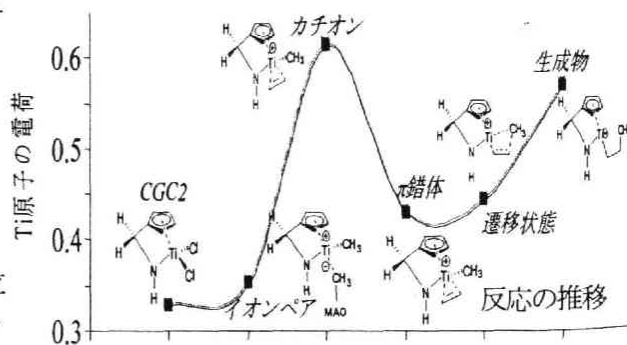


図3. CGC2 モデルにおける Ti 電荷の推移

タジエニル基中心との距離の推移を計算した結果、上記Tiの電荷の推移を裏付ける計算結果が得られた。これらの結果は、反応機構がCossee-Arlman機構に従うことを裏付けるものである。かさ高い配位子の効果を確認するために、CGC1における配位子を単純化したCGC2: Cp-SiH₂-NH-TiCl₂ (図1右)を設定し、各種α-オレフィン挿入に関する活性化エネルギーについて、CGC1とCGC2を比較して計算した。結果を表1に示す。

表1 CGC1、CGC2モデルにおける各種モノマー挿入における活性化エネルギー(単位: kcal/mol)

触媒	エチレン	1-ブテン		1-ヘキセン	
		1,2-挿入	2,1-挿入	1,2-挿入	2,1-挿入
CGC1	1.46	9.22	8.13	11.99	11.09
CGC2	6.66	9.89	8.54	19.80	17.35

CGC1の方がCGC2よりモノマー挿入の活性化エネルギーが低くなった。これは、シクロペンタジエニル基などに嵩高い配位子を導入することで、Tiへの電子供与能力が高まりカチオンを安定化させるためだと考えられ、結果的に触媒活性も高くなるものと思われる。挿入モノマーについて、エチレンと1-ブテンを比較したところ、挿入の活性化エネルギーの比較から1-ブテンの方が挿入しにくく、1-ブテンについては2,1-挿入の方が1,2-挿入より進行しやすいことがわかった。これらはモノマー配位時のTi-CH₃結合のbent-out角及びTiと結合しているメチル基の炭素と挿入されるモノマーの炭素間距離の計算から立体障害によることが明らかにされた。1-ヘキセン挿入は1-ブテンより更に難しくなるが、1-ブテン同様2,1-挿入の方が1,2-挿入より進行しやすい。このようにCGC触媒系で従来理論的に明らかになっていなかった配位子の効果を明らかにすることに成功し、α-オレフィンの種類による共重合の難易性と挿入の位置選択性について考察した。

第4章では、第3章の計算結果に基づいて、分子動力学法を用いてメタロセン共重合触媒反応のダイナミクスに関する研究を実施した。これまでに報告例のない高温高压のリアルな条件下、共重合反応メカニズムと反応速度パラメータを理論的に求めるためには、実際の反応条件を考慮した大規模な共重合触媒反応シミュレーション手法の確立が必要である。本研究では、分子動力学(MD)法をベースとした新規な重合MDシミュレーション手法を開発した。温度200°C、圧力50、100、150MPaで重合MDシミュレーションを行ったときの4500ピコ秒までの1-ブテン共重合成長分子を可視化した。この結果、1-ブテンが均一に分布している様子が確認され、第2章の実験で得られた均一なコモノマー組成分布と一致する結果を得た。このように、実際の高温高压条件下での共重合成長反応ダイナミクスを可視化することに初めて成功した。

さらに、遷移状態理論に基づく時間発展加速化という新規概念を導入することで、高温高压での反応速度を定量的に評価可能な手法を開発した。具体的には、実際の反応障壁エネルギーΔG₀より低く設定してシミュレーション上の反応速度を高め、遷移状態理論を導入した式(2)によって実際の反応速度定数に変換できるようにした。なおΔG₀は第3章におけるDFTによる量子化学計算結果を用いた。時間発展加速化分子動力学法計算で得られた

$$\Delta G_0 = \Delta G_{MD} \exp\left(\frac{\Delta G_0 - \Delta G_1}{RT}\right) \quad (2)$$

各反応圧力毎の反応タイプ別重合モノマー数の推移データから、計算上の見かけの速度定数を算出し、第3章のDFTによる量子化学計算によって得られた活性化エネルギーを用いて速度定数を補正した結果を表2に示す。

表2. 時間発展加速化理論に基づいて算出した反応速度定数と実験値(単位は×10⁷ [l/(mol min)])

圧力 (MPa)	k ₀ (P ₁₁)	k ₀ (P ₁₂)	k ₀ (P ₂₁)
50	5.83	0.207	32.1
100	6.94	0.243	45.6
150	10.1	0.159	71.5
130 (実験値)	7.65	0.353	16.5

計算結果を第2章の実験データから得た実験値と比較した結果、本研究で開発した理論的手法により実際の共重

合反応速度定数を検証することに成功した。

第5章では、工業化の観点から、プロセスの技術的な課題を検討した。高温高压エチレン・ α -オレフィン共重合反応プロセス技術上の課題は、①機械的には、高濃度に高級 α -オレフィンを含むエチレンを高圧に圧縮することによる往復動式圧縮機のパッキングへの負荷の増大・損傷、②化学的には、オートクレーブ反応器をショートパスした活性を有する触媒による未反応モノマーリサイクル系での副次反応の発生であった。①については、往復動圧縮機のプランジャーシールパッキングについて、有限要素法シミュレーションによりパッキングにかかる応力解析から最適形状を推定し、パッキングを再設計することにより解決に成功した。②に関しては、副次生成物のGC分析と系内濃度推移解析結果に基づき、生成メカニズムを考察の上、反応器出口における適切な残存活性触媒処理剤として、斬新な化合物、すなわち注入点温度で完全に分解する特性を持つ低温活性型の有機過酸化物を選定することにより解決し、本触媒反応のプロセス化の実現につながる重要な知見を得た。

第6章では、本研究の結論を述べた。工業的に有用な新しい領域のポリエチレンの合成を、メタロセン触媒による高温高压法で初めて達成した。さらに、エチレン・ α -オレフィン共重合触媒反応に関する研究を実験・理論の両観点から行った。その結果、CGCメタロセン触媒を用いた高温高压でのエチレン・ α -オレフィン共重合触媒反応に関する速度論的データがはじめて実験的に得られた。また得られたポリマーの性状も M_w/M_n が極めてシャープでモノマー組成分布が非常に均一であることも確認された。CGCメタロセン触媒による共重合触媒反応について、DFTによる量子化学計算で解明した反応メカニズム及び活性化エネルギーを基礎として独自に開発した時間発展加速化分子動力学法を用いて、実験から得られた共重合反応速度の検証を行うことに成功し、その触媒反応の本質的な理解に繋がる重要な知見を得た。さらに、プロセスに関する研究も行い工業化を達成した。

論文審査結果の要旨

ポリエチレン産業成長の鍵と考えられるのが、第3のポリエチレンと言われる非常に狭い分子量分布とモノマー組成分布をもつ密度領域 0.860~0.915 g/cm³のエチレン・ α -オレフィン共重合体である。本研究は、この第3のポリエチレンを高温高压法で合成し、実験で得られた共重合態様及び共重合反応速度パラメータについて、量子化学計算ならびに独自に開発した時間発展加速化分子動力学法で検証することで、本触媒反応を原子レベルから究明することを目的として行われた。本論文は、「高温高压エチレン・ α -オレフィン共重合触媒反応に関する研究」と題し、以下の6章から成り立つ。

第1章は緒論である。シングルサイト触媒であるメタロセン触媒を用い、均一系で重合効率のよい高温高压法により、目標とするエチレン・ α -オレフィン共重合体を合成する研究背景、ならびに実験データから共重合反応速度定数を算定する重要性、実験で得られた結果を考察・検証するための反応メカニズム及び反応エネルギーに関する量子化学的研究の基礎を詳述している。また、リアルな反応条件での重合成長シミュレーション手法を確立すること、さらに共重合触媒反応を工業的に実施するためのプロセス工学的課題を解決すること、といった本研究の目的を明確にしている。

第2章では、メタロセン触媒による高温高压エチレン・ α -オレフィン共重合実験について述べている。メタロセン触媒として、実験により、かさ高い配位子をもつ CGC1: Cp(CH₃)₄Si(CH₃)₂N(C₁₂H₂₃)TiCl₂ が高性能なことを見だし、共触媒メチルアルミノキサンとの組み合わせで目標ポリマーの合成に成功している。また、反応混合物の曇り点以下の圧力で触媒活性が高くなることを確認し、反応圧力を 20~50MPa と従来高压法の 1/4~1/10 まで低下させることに成功した。さらに、実験データを解析して共重合反応速度定数を算定している。

第3章では、密度汎関数理論に基づく量子化学計算により、共重合触媒反応機構及び反応活性化エネルギーを明らかにしている。Ti の Hirshfeld 電荷の推移及び Ti とシクロペンタジエニル基間距離の推移の計算結果から、反応が Cossee-Arlman 機構に従うことを裏付けた。また、この触媒系で従来理論的に明らかにならなかった配位子の効果を明らかにすることに成功し、 α -オレフィンの種類による共重合の難易性と挿入の位置選択性について理論的な考察をおこなっている。

第4章では、第3章の計算結果に基づいて、分子動力学法を用いてメタロセン共重合触媒反応のダイナミクスに関する研究を行っている。これまでに報告例のない高温高压のリアルな条件下、大規模な共重合触媒反応のシミュレーション手法を確立し、重合成長反応過程を可視化して、実験で得られた均一なモノマー組成分布と一致する結果を得た。また、時間発展加速化という新規概念を導入した分子動力学法を開発、反応速度を定量的に評価できるようにして、実験で得られた共重合反応速度定数の妥当性を理論的に検証することに成功している。

第5章は、工業化の観点から、プロセスの技術的な課題を検討している。高濃度に高級 α -オレフィンを含むエチレンを高压に圧縮することによる往復動式圧縮機のパッキングの損傷について、パッキングにかかる応力解析から最適形状を推定することで解決に成功した。化学的には、オートクレーブ反応器をショートパスした活性を有する触媒による副次反応について、生成物を分析し、生成のメカニズムを考察の上、残活性触媒の処理剤として斬新な化合物を選定することにより解決に成功し、本触媒反応のプロセス化の実現に関して重要な知見を得ている。

第6章は、本論文の総括である。

以上要するに本論文は、工業的に有用な新しい領域のポリエチレンの合成を、高温高压法で初めて達成し、実験で得られた共重合態様及び共重合反応速度パラメータについて、量子化学計算ならびに独自に開発した時間発展加速化分子動力学法を用いて検証をおこなうことで、その触媒反応の本質的な理解に繋がる重要な知見を得ていると判断された。この成果は工業的にも高分子合成触媒工学的にも寄与するところ少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。