

PP重合におけるMgCl₂担持型TiCl₄触媒に関する研究

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2017-10-05 キーワード: 作成者: 棚瀬, 省二郎 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/26832

氏名	棚瀬 省二朗
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	博甲第984号
学位授与の日付	平成20年3月22日
学位授与の要件	課程博士(学位規則第4条第1項)
学位授与の題目	PP重合におけるMgCl ₂ 担特型TiCl ₄ 触媒に関する研究
論文審査委員(主査)	石原 伸英(自然科学研究科・客員教授)
論文審査委員(副査)	中本 義章(自然科学研究科・教授), 山田 敏郎(自然科学研究科・教授), 金井 俊孝(自然科学研究科・客員教授), 竹田 英俊(自然科学研究科・客員准教授)

In this thesis of doctorate, in order to improve the efficiency of production and the physical property of PP, the magnesium diethoxide (MGE) as a carrier material and various malonate compounds as an internal donor (ID) of MgCl₂-supported TiCl₄ type catalyst were investigated. The mechanism for MGE particle growth was considered in detail through model experiments, SEM, TEM, XRD analysis, etc. It was suggested that MGE particles had the unique layer structure of three generation, and the plate crystals repeatedly grew and combined with one another to form round MGE particle through the increase in MGE solubility by the addition of I₂, the exfoliation of crystalline lump-like seeds from the Mg surface and the change of precipitation rate of MGE in the course of reaction. Moreover, new carrier materials involving the methoxyl group and MCl₂ (MnCl₂, FeCl₂, CoCl₂ and ZnCl₂) as a different component were synthesized and it was found that their catalysts had shown a super high activity and produced gigantic spherical PP particles, respectively. Furthermore, various malonate compounds with different substituents which are environmentally friendly were synthesized. Considering the molecular volume of ID and the selectivity of ID adsorption on specific MgCl₂ face with computer calculation, the optimized malonate catalysts indicated relatively good isotacticity and activity. Also the mechanism of the active site formation was discussed with the temperature rising elution fraction of PP obtained, the composition of catalyst treated with AlEt₃ and external donor and so on.

1. 緒言

代表的な結晶性高分子であるポリプロピレン(PP)は主に第四世代型触媒(MgCl₂/TiCl₄/内部ドナー(ID) + AlEt₃/外部ドナー(ED))によって製造されている。ここで、PPの生産性はPP粒子形態に依存し、PP粒子の形状は前駆体である担体粒子と相似形となり、重合活性は主に担体の比表面積等の影響を強く受ける。また、PPの物性は一次構造を反映し、その構造は使用するドナーの種類によって大きく変化する。従って、MgCl₂担体の粒子形態制御とドナーの化合物設計は極めて重要な研究課題である。

本論文では、金属マグネシウム、エタノール及び沃素との反応によって低製造コストで合成されるマグネシウムジエトキシド(MGE)担体原料の粒子形態改良を目的とし、MGE粒子の形態解析及び合成反応機構を提案すると共に、MGE型触媒が高活性を示す理由について考察した。また、PP粒子の球形化と活性向上の期待から、MGEの結晶格子へ異種金属及び異種アルコキシを共晶化して導入することを検討した。更に、環境にやさしいマロン酸エステルをIDとした高性能な触媒を得ることを目指し、計算化学を用いた化合物の設計を通じ、種々の置換基を有するマロン酸エステルを合成すると共に、ドナーの作用機構を考察した。

2. 実験

検討に用いた MGE、 $MgCl_2 \cdot 2\text{-エチルヘキサノール}(MgCl_2 \cdot EHA)$ 担体原料、マロン酸エステル化合物、 $MgCl_2$ 担持 $TiCl_4$ 触媒は既報に従って合成した。担体原料粒子の形態は SEM、TEM 観察によって分析したが、断面サンプルは窒素雰囲気下におけるカミソリを用いたランダムカットティング、FIBを用いたトリミングによって得た。これら触媒を用いてホモPPのスラリーまたはバルク重合を行い、活性、重合速度、得られたPPの立体規則性([mmmm])及び昇温分別(TREF)、PP粒子の平均粒径、高密度(BD)及び粒子流動性の指標である安息角等を測定した。

3. 結果と考察

3.1 MGE 担体原料の粒子形態と合成反応機構解明

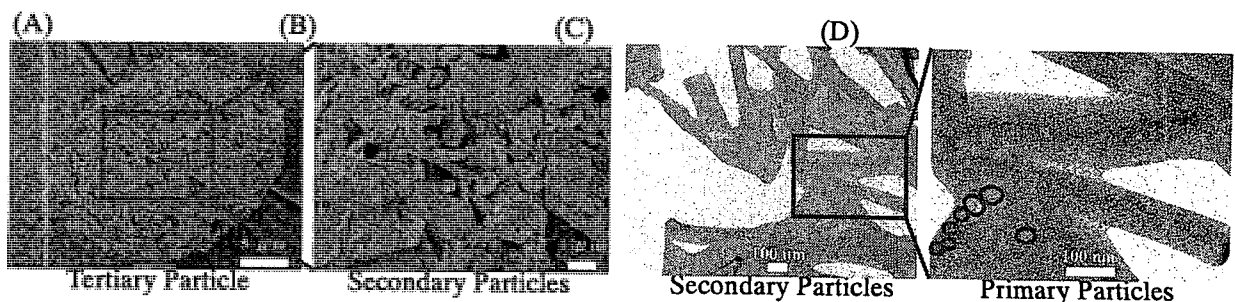
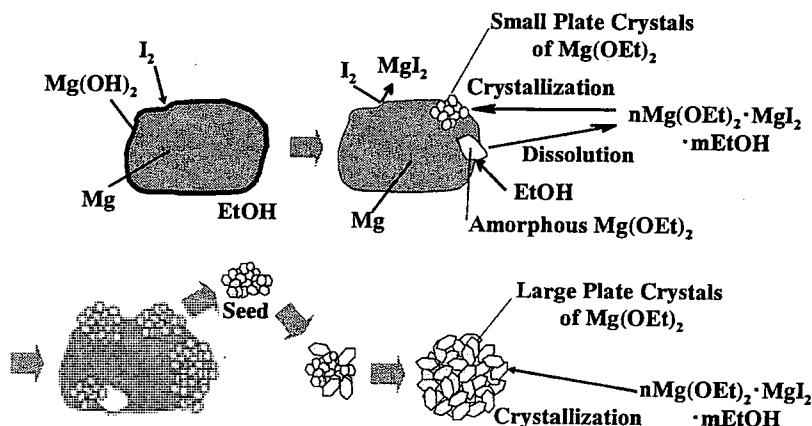


Figure 1. SEM and TEM images of a typical MGE carrier material: (A), (B) SEM; (C), (D) TEM image.

MGE 粒子の SEM、TEM 観察(Figure 1)及び WAXS 測定から、数 10 nm の微結晶(一次粒子)を構成単位とする μm オーダーの板状結晶(二次粒子)がネットワーク状に繋がったものが MGE 粒子(三次粒子)であり、三世代のユニークな層構造が存在することがわかった。

また、反応過程の MGE 粒子の SEM 観察、EtOH 中の組成分析、MGE 反応速度と溶解度の測定、及び幾つかのモデル実験を行い、Scheme 1 に示す反応機構を解明した。まず、沃素による Mg 金属表面の酸化皮膜の除去が起こり、活性化された Mg と EtOH が $Mg(OEt)_2$ へと反応する。EtOH への MGE 溶解度が低い為、主として無定形の $Mg(OEt)_2$ が Mg 表面上に析出する。同時に、 I_2 と Mg は MgI_2 へと反応後、 $Mg(OEt)_2$ 、 MgI_2 及び EtOH は準安定錯体($nMg(OEt)_2 \cdot MgI_2 \cdot mEtOH$)を形成する。この錯体が EtOH へ溶解した後、小さな MGE 板状結晶が EtOH 溶液から Mg 表面へ析出する。次に、Mg 金属上で成長した幾つかの MGE 結晶は塊状の種晶として剥離する。引続き、EtOH 溶液から種晶上へ大きな板状結晶が析出し、最終的に丸い MGE 粒子を形成したと考えた。



Scheme 1. Mecanism for the particle growth in MGE synthesis.

更に、MGE系の方が既存の $\text{MgCl}_2 \cdot \text{EHA}$ 系に比べて反応時間に依らず高い重合速度を示したが、前者の PP 粒子断面には大きなボイドが見られ、後者よりもポーラスであり、モノマー等の拡散が抑制されずに粒子内部まで Ti 種が重合に関与した為であると考えた(Figure 2)。

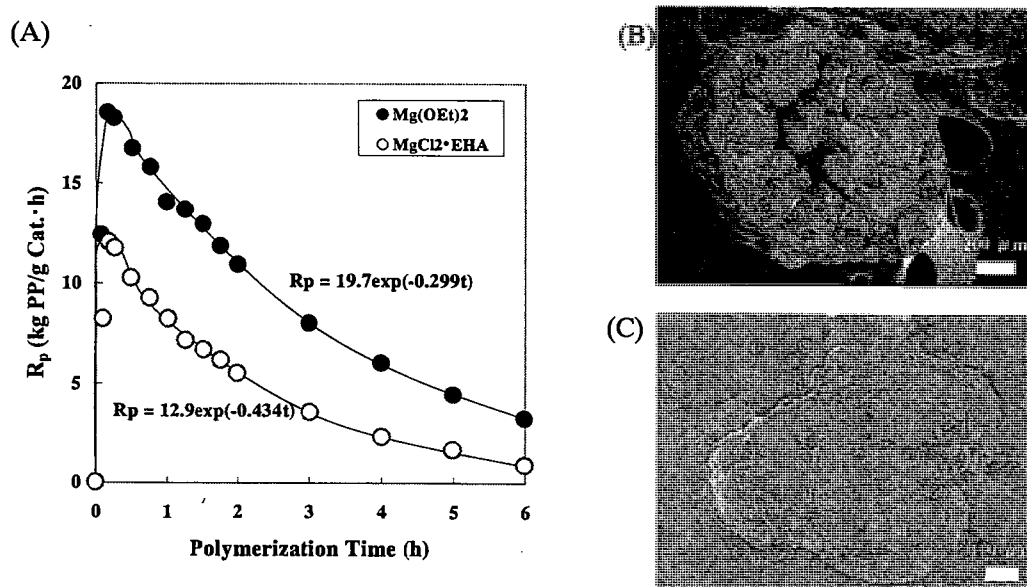


Figure 2. Kinetics data and cross-section morphology of PP particles obtained by MGE and $\text{MgCl}_2 \cdot \text{EHA}$ -type catalyst: (A) polymerization rate curves; (B) SEM, MGE-type; (C) SEM, $\text{MgCl}_2 \cdot \text{EHA}$ -type.

3.2 新規担体原料の設計とその触媒性能

MGEへ異種金属種を導入した一例を Figure 3 に示すが、 MnCl_2 添加に伴い MGE 及び PP 粒子が巨大且つ球形状へ形態が変化したことがわかる。同様の効果は他の金属ジハロゲン化物(FeCl_2 , CoCl_2 及び ZnCl_2)についても確認され、PP 粒子の粒子流動性(安息角)も改良された。本技術の応用展開として無造粒プロセスへの適用が期待される。また、担体原料の組成及び XRD 分析から、添加した MnCl_2 の一部は設計した共晶化ではなく、板状結晶表面への吸着を通じて担体原料に取り込まれたと推定した。

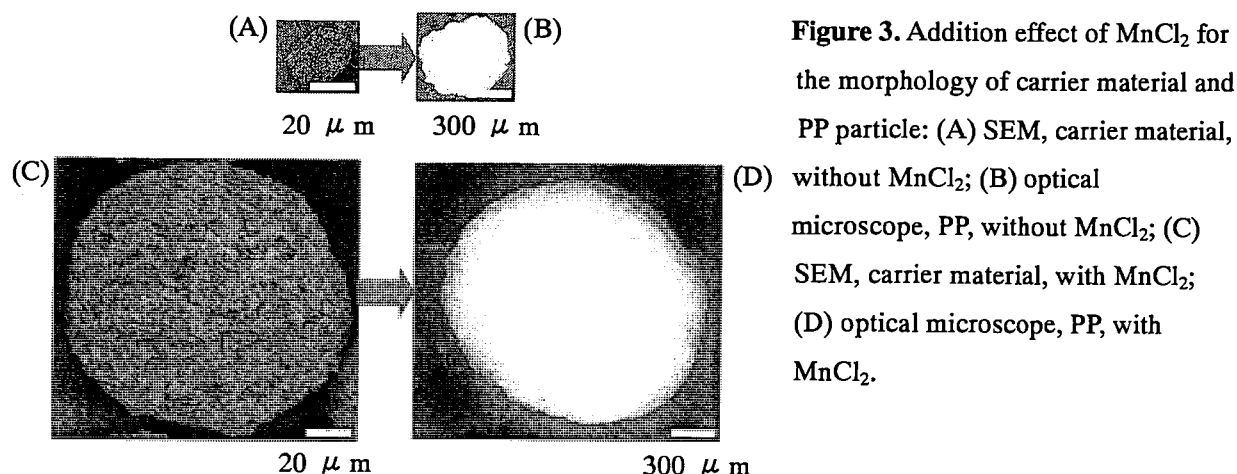


Figure 3. Addition effect of MnCl_2 for the morphology of carrier material and PP particle: (A) SEM, carrier material, without MnCl_2 ; (B) optical microscope, PP, without MnCl_2 ; (C) SEM, carrier material, with MnCl_2 ; (D) optical microscope, PP, with MnCl_2 .

また、MGEへの異種アルコキシ基導入の為、 EtOH と MeOH を併用して新規担体原料を合成した所、特定の組成領域で著しく高い触媒活性を示すと共に、PP粒子の嵩密度が向上した(Figure 4)。また、得られた担体原料のSEM観察、WAXS測定から、 $\text{Mg}(\text{OMe})_2$ 及び $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ 粒子の混合物ではなく、期待通り、粒子内に OMe と OEt の両方を取り込んでいた。

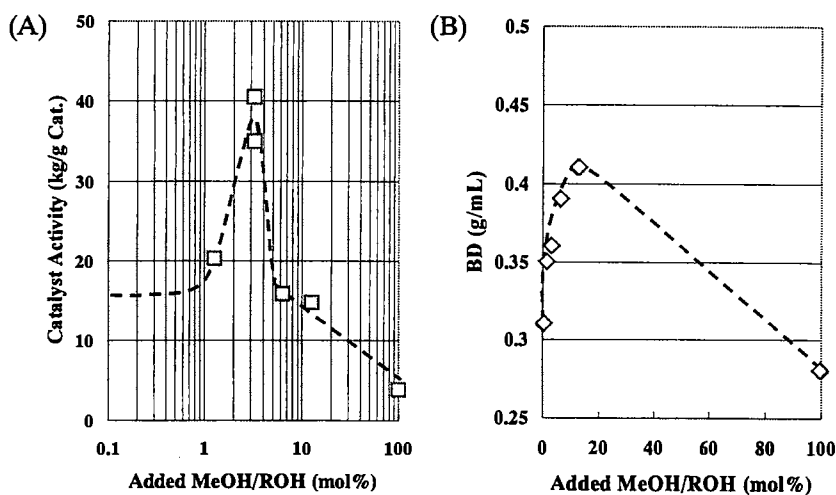


Figure 4. Relationship between added MeOH/ROH and catalyst performance: (A) activity; (B) BD.

3.3 新規内部ドナーの設計とその作用機構解明

適度な分子体積を持ったマロン酸エステルを有する触媒は比較的高い立体規則性及び活性を示した (Figure 5)。ここで、得られた PP の TREF 曲線と触媒の組成分析から、既存のフタル酸エステル系と同様、マロン酸エステル系は ID と ED のドナー交換を通じて高立体規則性種を形成したが、マロン酸エステル系は比較的多くのアタクチック PP (APP) を生成しており、Ti 種近傍のマロン酸エステルの脱離が APP 生成の主原因の一つであると推定した。

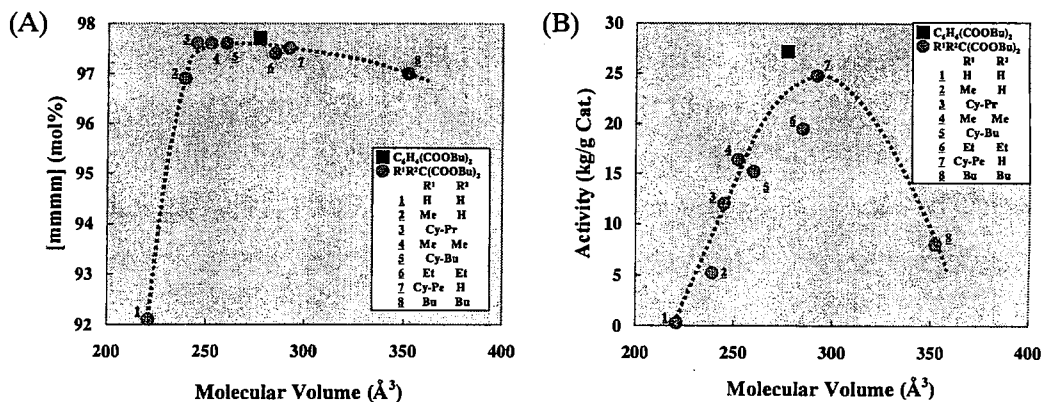


Figure 5. Relationship between molecular volume of ID and catalyst performance: (A) isotacticity; (B) activity.

更に、中程度の立体規則性を有する成分及び APP の低減を期待し、ID の $\text{MgCl}_2(110)$ 面への選択吸着性が高くなるマロン酸エステルを設計した。これら化合物を用いた新規マロン酸エステル触媒は、既存触媒に匹敵する高立体規則性及び高活性を示した (Figure 6)。

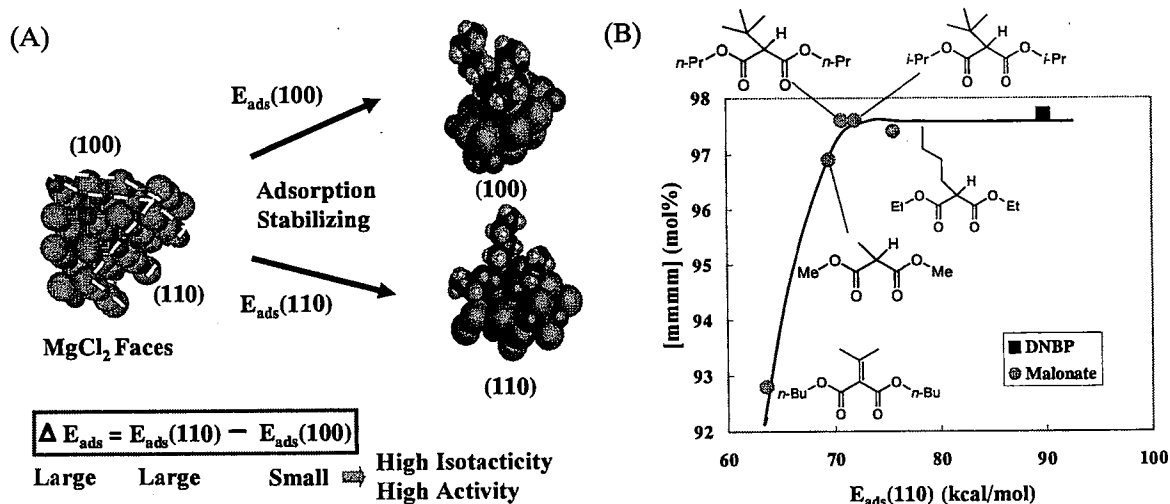


Figure 6. Modeling of selective ID adsorption to different MgCl₂ faces and relationship between $E_{ads}(110)$ and isotacticity.

4. 総括

MGE 粒子の層構造と合成反応機構を詳細に解明し、MGE へ異種成分を導入した新規担体原料の合成を行い、球形の粒子形態と優れた粒子流動性を有する PP 粒子及び超高活性を有する触媒を得た。内部ドナーの作用機構を考慮に入れた計算化学による化合物の設計を行い、種々の置換基を有する環境にやさしいマロン酸エステルを合成し、比較的良好な立体規則性と活性を発現する新規触媒を見出した。本研究により得られた結果が広く商業生産装置の触媒技術に反映されていくことを期待する。

参考文献(本論文に関する原著論文)

- [1] **S. Tanase**, K. Katayama, N. Yabunouchi, T. Sadashima, N. Tomotsu, N. Ishihara, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **273**, 211-217 (2007).
- [2] **S. Tanase**, K. Katayama, S. Inasawa, F. Okada, Y. Yamaguchi, T. Sadashima, N. Yabunouchi, T. Konakazawa, T. Junke, N. Ishihara, *Macromol. React. Eng.*, to appear

学位論文審査結果の要旨

棚瀬氏より提出された学位論文に関して、各審査委員による個別審査及び平成20年2月1日の学位論文公聴会の結果を踏まえて、同日に論文審査委員会を開催して協議を行なった結果、以下のように判定した。

高分子材料化学の分野において、重合触媒による製造技術は高分子産業を支える非常に重要な技術である。学位論文では、ポリプロピレン製造用触媒の構成要素である担体及び内部ドナーの反応機構と作用機構について詳細に検討した。その結果、担体であるマグネシウムジエトキサイドは微結晶からなる多数の板状結晶から構成されるユニークな層状構造を有することを初めて見出した。更に、反応解析の結果、担体の粒径制御技術を確立した。また、内部ドナーの検討結果からはポリプロピレンの立体規則性と内部ドナーの吸着力の関係を明確にし、計算化学手法による内部ドナーの設計を可能にした。これらの結果はポリプロピレン製造用触媒の工業的発展に大いに役立つ技術である。

これら研究結果は、論文 *J.Mol.Catal.* に掲載され、*Macromol. React. Eng.* には掲載が決定した。また、国際会議（3件）、国内学会（4件）、シンポジウム（4件）や解説文（1件）で発表している。更に、これらの技術を国内外に多数特許出願の実績がある。従って、研究業績は高く評価されており、博士（理学）の学位に値すると判断する。