

氏名	古 城 真 一
学位(専攻分野)	博士 (工学)
学位記番号	論工博第3466号
学位授与の日付	平成11年9月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文題目	Studies on Propylene Polymerization with $MgCl_2$ -Supported $TiCl_4$ and Metallocene Catalyst Systems ($MgCl_2$ 担持型 $TiCl_4$ 触媒およびメタロセン触媒を用いるプロピレン重合に関する研究)

論文調査委員 (主査) 教授 西本清一 教授 光藤武明 教授 増田俊夫

論文内容の要旨

立体規則性ポリプロピレンの製造技術に関連して、重合プロセスの改良やポリプロピレンの機能化に繋がる高性能触媒の開発が課題になっている。本論文は、 $MgCl_2$ 担持型 $TiCl_4$ 触媒を用いるプロピレンの立体規則性重合における精密制御を目的として、重合反応の特性解析を通じて触媒成分の機能を明らかにし、ポリプロピレン鎖末端構造を修飾する重合法や高温重合プロセスに適用可能な触媒を見いだすとともに、触媒性能をメタロセン触媒系と比較検討した結果をまとめたもので、序章、本文6章、および結論からなっている。

序章では、 $MgCl_2$ 担持型 $TiCl_4$ 触媒とメタロセン触媒を用いるポリプロピレンの製造について触媒開発の歴史的背景を説明し、本論文の研究目的を示すとともに各章の概要をまとめている。

第1章では、2種類の異なるモノエステル化合物を内部ドナー成分および外部ドナー成分として組み合わせた代表的な $MgCl_2$ 担持型 $TiCl_4$ 触媒系を対象として、触媒の立体特異性の発現に及ぼすドナー成分の機能について検討し、触媒調製時に担持した内部ドナー成分は重合開始に際して触媒系に添加した外部ドナー成分によって速やかに置換されることを明らかにしている。また、この置換率が高いほど触媒性能が向上することを示し、単一の有効ドナー成分を用いる高性能触媒の新しい設計指針を提案している。

第2章では、 $MgCl_2$ 担持型 $TiCl_4$ 触媒によるプロピレンの重合において、重合温度の上昇とともに共触媒のトリエチルアルミニウムは1,2-付加末端での連鎖移動反応を促進し、100℃に達するとこの新しい型の連鎖移動反応が優先的に進行することを見いだしている。また、この高温重合系および水素分子による既知の連鎖移動反応系で得られたポリプロピレン鎖の末端構造を比較解析し、位置規則性構造の乱れはポリプロピレン鎖末端でのみ発生すること、および水素分子の添加によって活性が向上することを明らかにしている。この結果から、モノマーの2,1-付加によって位置規則性が乱れると触媒活性点は休止状態になり、このような休止活性点は水素分子による連鎖移動反応によって反応活性を回復する機構を提案している。

第3章では、ポリプロピレン鎖末端構造に及ぼす外部ドナー成分による連鎖移動反応の影響について検討し、外部ドナー成分は β -水素脱離による連鎖移動、モノマーによる連鎖移動、ならびに2,1-付加末端でのトリエチルアルミニウムによる連鎖移動を抑制するため、生成ポリプロピレンの分子量を増大させる機能があることを明らかにしている。また、外部ドナー成分を添加すると、水素分子添加系と同様に、2,1-付加が抑制されることを見いだしている。さらに、水素分子と外部ドナー成分のいずれをも添加しない重合反応系における連鎖移動反応の頻度は、トリエチルアルミニウムによる連鎖移動、 β -水素脱離による連鎖移動、モノマーによる連鎖移動の順に低下することを示している。

第4章では、第2章で見いだされたトリエチルアルミニウムによる新しい型の連鎖移動反応を応用して、ポリプロピレン鎖末端をアルミニウムで完全修飾する重合法を確立している。また、アルミニウム修飾末端を酸素酸化および加エタノール

分解することにより、末端に水酸基を有する高分子量の高立体規則性ポリプロピレンを高収率で合成することに成功し、ポリプロピレンの機能化に繋がる成果を得ている。

第5章では、立体規則性ポリプロピレンの製造における重合熱除去設備を簡略化した新プロセスの確立を目標として、高温重合条件下で有効に働く触媒系について検討し、従来のトリエチルアルミニウムに代えてトリイソブナルアルミニウムを共触媒に用いる $MgCl_2$ 担持型 $TiCl_4$ 触媒系が高活性であることを明らかにしている。また、高温重合条件下では、トリイソブチルアルミニウムの濃度が増加するほど触媒活性が向上するという、トリエチルアルミニウムを用いた場合には見られない性能が得られることを見いだしている。

第6章では、2位と4位に高高い置換基を導入したインデニル基を配位子とする新規な架橋型メタロセン触媒を合成し、従来構造のメタロセン触媒よりも優れた立体特異性と位置特異性を示すことを明らかにしている。また、新規メタロセン触媒と最新の $MgCl_2$ 担持型 $TiCl_4$ 触媒で得られたポリプロピレンの構造特性を比較し、メタロセン触媒ではポリプロピレンの立体規則性分布が狭くなり、 $MgCl_2$ 担持型 $TiCl_4$ 触媒では位置規則性が高くなるという長所があることを明らかにするとともに、両触媒をさらに高性能化するために必要な克服課題とその開発指針について論じている。

結論では、本論文で得られた成果を要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、 $MgCl_2$ 担持型 $TiCl_4$ 触媒を用いるプロピレンの立体規則性重合における精密制御を目的として、重合反応特性解析を通じて触媒成分の機能を明らかにし、メタロセン触媒系と比較した研究をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. $MgCl_2$ 担持型 $TiCl_4$ 触媒の活性および生成ポリプロピレンの立体規則性構造に及ぼす触媒ドナー成分の影響を詳細に検討し、触媒調製時に担持した内部ドナー成分は重合開始に際して触媒系に添加した外部ドナー成分によって速やかに置換されることを明らかにするとともに、単一ドナー成分を用いる高性能触媒の新しい設計指針を示した。

2. $MgCl_2$ 担持型 $TiCl_4$ 触媒の共触媒であるトリエチルアルミニウムは高温重合条件下で連鎖移動反応を促進することを見だし、ポリプロピレン鎖末端をアルミニウムで完全修飾する重合法を確立するとともに、これを酸素酸化して末端に水酸基を有するポリプロピレンを高収率で合成することに成功した。

3. 2位と4位に高高い置換基を導入したインデニル基を配位子とする新規な架橋型メタロセン触媒を合成し、従来構造のメタロセン触媒よりも優れた立体特異性と位置特異性を示すことを明らかにした。また、最新の $MgCl_2$ 担持型 $TiCl_4$ 触媒との比較により、メタロセン触媒で得られるポリプロピレンは立体規則性分布が狭くなり、 $MgCl_2$ 担持型 $TiCl_4$ 触媒では位置規則性が高くなるという長所があることを示した。さらに、 $MgCl_2$ 担持型 $TiCl_4$ 触媒の場合、モノマーの2,1-付加が起こると触媒活性点は休止状態になるため、ポリプロピレン鎖の位置規則性が乱れないことを明らかにした。

以上、本論文は、プロピレンの立体規則性重合を精密に制御することを目的として、 $MgCl_2$ 担持型 $TiCl_4$ 触媒を構成する各触媒成分の機能を明らかにし、ポリプロピレン鎖末端構造を修飾する重合法や高温重合プロセスに適用可能な触媒を開発したもので、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成11年8月11日、論文内容とそれに関連した試問を行った結果、合格と認めた。