

| | |
|--------------|---|
| Title | Ziegler-Natta触媒の構造と重合性能の相関解明に向けての新規アプローチ法の確立 |
| Author(s) | 舟子, 俊幹 |
| Citation | |
| Issue Date | 2015-03 |
| Type | Thesis or Dissertation |
| Text version | ETD |
| URL | http://hdl.handle.net/10119/12774 |
| Rights | |
| Description | Supervisor: 寺野 稔, マテリアルサイエンス研究科, 博士 |

| | | | |
|---------|--|-------|------------------|
| 氏名 | 舟子俊幹 | | |
| 学位の種類 | 博士(マテリアルサイエンス) | | |
| 学位記番号 | 博材第374号 | | |
| 学位授与年月日 | 平成27年3月20日 | | |
| 論文題目 | Novel Approaches to Elucidate Structure-Performance Relationship in Ziegler-Natta Olefin Polymerization (Ziegler-Natta 触媒の構造と重合性能の相関解明に向けての新規アプローチ法の確立) | | |
| 論文審査委員 | 主査 | 寺野 稔 | 北陸先端科学技術大学院大学 教授 |
| | | 山口 政之 | 同 教授 |
| | | 金子 達雄 | 同 准教授 |
| | | 谷池 俊明 | 同 准教授 |
| | | 野村 琴広 | 首都大学東京 教授 |

論文の内容の要旨

[Introduction]

The elucidation of quantitative structure performance relationship is one of ultimate goal of catalyst chemistry. The catalyst developed recently were carried out precise control of catalyst structure with applying multicomponent and hierarchical structure in order to perform improved performances and multi functions. Though performances were improved, the correlation between structures and performances became too complex to control further improvement. Therefore the elucidation of these relationship became strongly demanded. The Ziegler-Natta catalysts for polyolefin production in industry is one of example catalysts. The performances of this catalyst were improved by making particle multicomponent and construct hierarchical structure. However those improvements made the correlation between structure and performance complex. Therefore systematic improvement method has been not established until now. The main causes are come from three features of Ziegler-Natta catalysts systems. First is difficulty of characterization on catalyst structure which ranges from angstrom scale to millimeter. Second is difficultly of systematic change of catalyst morphology because current industrial preparation methods are not able to control only one structure parameters. Third is difficulty of quantitative elucidation of structure effect because catalytic performances were determined by various structural parameters with concerted or opposed mechanism. Therefore elucidation of structure performance relationship became very difficult task from above problems. This study aims to elucidate structure performance relationship quantitatively in Ziegler-Natta olefin polymerization with solution of three difficult problems. There the establishments of multilateral characterization to quantitative all structural parameter and of the statistical analysis which can were tried for elucidation of complex structure performance relationship (Figure 1).

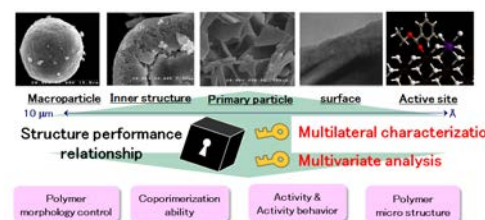


Figure 1. The concept of this study

[Results and discussion]

The complex hierarchical structures were parameterized by established multilateral characterization methods. Additionally, parameterized structure and performance were analyzed based on statistical techniques. Statistical analysis was used as exploring the correlation and evaluation of obtained models. Finally, establishment of the way to elucidate structure performance relationship was carried out based on a combination of statistical analyses and obtained the correlation were quantitative. The correlation between predicted and measured values about comonomer insertion efficiency of catalyst in ethylene/1-hexene copolymerization were shown in Figure 2 as a example. As can be seen, model equation showed not only good validity and accuracy (blue point) but also excellent prediction of new catalyst performance (red point). This accomplishment possesses great meaning that first establishment of quantitative structure performance relationship and to obtain knowledge of systematical catalyst development.

Especially, these results suggested that the combination of multilateral characterization and multivariate analyses were powerful tool for direct structure-performance relationships in heterogeneous Ziegler-Natta catalysis. Additionally, this established method are able to use not only Ziegler-Natta olefin polymerization but also any heterogeneous catalyst systems even if catalyst systems possesses multicomponent, complex hierarchy and/or complex reaction mechanism. Therefore, this investigation results will largely contribute developments of catalyst chemistry development.

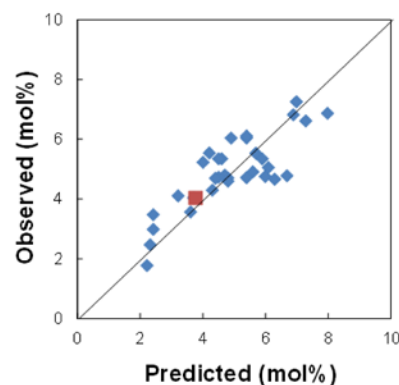


Figure 2. The evaluation of prediction validity (copolymer insertion efficiency in ethylene/1-hexene copolymerization)

Key word: Ziegler-Natta catalyst, olefin polymerization, statistical analysis, multilateral characterization

論文審査の結果の要旨

触媒とは化学反応を促進させる物質の総称であり、幅広く工業的に使用されている。現在、経済的および環境的な理由から触媒性能の更なる向上が望まれており、多くの触媒に関する研究が精力的に行なわれている。特に、より効率良く触媒性能の最適化を行う指針を得るために触媒の構造と性能の相関の解明が望まれている。

Ziegler-Natta 触媒は工業的なポリオレフィンの製造、特にポリプロピレンに関して最も広く使用されてきた触媒である。その学術的、工業的な重要性により発見から 60 年以上経過した現在においても、世界中で研究開発が行なわれている。その触媒開発の指針を決定するために、古くから触媒構造と重合性能の相関の解明が求められている。しかし、触媒のミクロからマクロに及ぶ複数の構造因子が重合性能に複雑に影響するために構造性能相関の解明については困難を極めている。これまでの研究では、複雑な触媒構造の一部の因子のみを検討対象としていたこと、及び系統的に変化する調製法が確立していないこと、触媒の多変量性などによって直接的に構造と性能の探索をすることが困難であった。したがって、既に報告されている構造性能相関は定量性のみならず科学的な妥当性に大きな疑問が残っていた。

本研究では、触媒性能に影響する可能性のあるすべての構造を定量化できる多角的キャラクター化法、および複雑な構造と性能の相関を解明できる多変量解析法を確立し、それを適用することによって工業的に使用されている Ziegler-Natta 触媒の構造性能相関を明確化することを目標とした。

研究には、 $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ を出発物質とする化学反応法によって調製された触媒を使用した。まず、様々な条件で $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ を 16 種調製し、それらを化学反応法に基づき触媒化することで、それぞれが異なる構造を持つ触媒を調製した。それらの触媒の粒径、粒度分布、細孔形状、細孔サイズ、化学組成などを定量化し、触媒構造のキャラクタリゼーション法の確立を行なった。次に、確立した多角的キャラクタリゼーション法を用いて様々な構造因子をパラメータ化し、その後、統計学的手法に基づき構造及び性能パラメータの評価を行なった。得られた知見から、サンプル数の増加と分散度の小さい構造パラメータの改善を行ない、統計学的に妥当性の高い多変量解析結果が得られるようなデータセットを構築した。このデータセットを利用して、多変量解析による検討を行なった。その結果、不均一触媒系では初めての高精度構造性能相関式の作成に成功し、高性能 Ziegler-Natta 触媒開発のための設計指針を得ることに成功した。

本研究で確立した多角的同定法と多変量解析を組み合わせた手法は、Ziegler-Natta 触媒の構造性能相関の解明に限定されるものではなく、すべての触媒系に対して適用可能であり、したがってこの成果は新たな触媒の開発に大きな貢献ができると考えられる。よって、博士（マテリアルサイエンス）の学位論文として十分価値あるものと認めた。