

Ph₂C(Cp)(Flu)ZrCl₂を主触媒に用いた高温下における エチレン/1-オレフィン共重合

矢 野 明 広

High Temperature Copolymerization of Ethylene and 1-Olefin Using a Ph₂C(Cp)(Flu)ZrCl₂-based Catalyst

Akihiro YANO

Polymerization of ethylene and copolymerization of ethylene/1-hexene have been conducted at high temperature using a Ph₂C(Cp)(Flu)ZrCl₂ based catalyst modified with Me₂PhNH•B(C₆F₅)₄/i-Bu₃Al. This catalyst system is highly effective to produce polyethylene of high molecular weight even at elevated temperature. The increase in feed ratio of 1-hexene does not cause the decrease of molecular weight of resulting copolymers. This may be attributed to the controlled 1-hydrogen transfer from the propagating chain containing the primary inserted 1-olefin unit. The presence of inner trisubstituted olefinic bonds is confirmed. Supposedly, these bonds arise from the dehydrogenation of the intermediate species that is formed through the 1-hydrogen transfer from the propagating chain followed by insertion of ethylene. This type of reaction would probably play an important role in the production of high molecular weight ethylene/1-olefin copolymers at high temperature.

1. 緒 言

エチレンと1-オレフィンとの共重合体は、現在チーグラー触媒を用いて製造されている。しかし、得られる共重合体は組成分布が広く、本来のポリマー物性を発現するには至っていない。一方、活性点が均質なメタロセン触媒は、分子量分布が狭く、組成の均一なエチレン共重合体を合成することができ、工業的な観点からメタロセン触媒によるエチレン/1-オレフィン共重合体製造技術の開発が望まれていた。¹⁾エチレン/1-オレフィン共重合体は、気相法、溶液法、高圧法により製造されているが、特に高圧法は、少量多品種の生産に適したプロセスであり溶液状態で触媒をフィードできる等メタロセン触媒の特徴を活かすことのできるプロセスと言える。しかし、通常メタロセン触媒では²⁾、高温下において十分な分子量のエチレン/1-オレフィン共重合体を合成することができな

いため、高圧プロセスにメタロセン触媒を適用するためには、高温下において十分な性能を発揮できる触媒の開発が不可欠である。

我々は、これまでに種々のメタロセン化合物を合成し生成ポリマーの分子量に対する配位子の影響を検討し、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド(Ph₂C(Cp)(Flu)ZrCl₂)を主触媒に用いたメタロセン触媒が、高温下においても高活性に高分子量のエチレン/1-オレフィン共重合体を生成することを見出した。³⁾本研究では、ジメチルアニリニウムテトラキスベンタフルオロフェニルボレート(Me₂PhNH•B(C₆F₅)₄)/トリイソブチルアルミニウム(i-Bu₃Al)を助触媒に用いたPh₂C(Cp)(Flu)ZrCl₂触媒による高温下におけるエチレン/1-オレフィン共重合の重合機構について詳細に検討したので報告する。

2. 実 験

(1) 化 合 物

$\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ は文献に従い合成した。⁴⁾ $\text{Me}_2\text{PhNH}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ならびに $i\text{-Bu}_3\text{Al}$ は東ソーファインケムより購入し、そのまま使用した。トルエン、IP1620(炭化水素溶媒)、1-ヘキセンは通常の脱水精製を行い使用した。エチレンは購入品をそのまま使用した。

(2) 重 合

重合は、電磁攪拌機、温度計を備えた1Lのステンレス製オートクレーブを用いて行った。オートクレーブは、窒素にてパージ後、600mlの炭化水素溶媒を添加し、必要な場合には1-ヘキセンを添加した。その後、重合温度まで昇温し触媒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。

(3) ポリマーの分析

ポリマーの¹H-NMRスペクトルは、5wt%の1,1,2,2-テトラクロロエタン溶液を用いJEOL GSX-400スペクトルメーターにより測定した。また、ポリマーの

¹³C-NMRスペクトルは10wt%のo-ジクロロベンゼン/ベンゼン-d₆(9/1)溶液を用いJEOL GSX-400スペクトルメーターにより測定した。ポリマーの分子量はo-ジクロロベンゼンを溶媒に用いgel-Permeation Chromatography (GPC)により求めた。

3. 結果及び考察

$\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2 / \text{Me}_2\text{PhNH}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4 / i\text{-Bu}_3\text{Al}$ を触媒に用い重合温度170℃においてエチレンと1-ヘキセンとの共重合を行った。1-ヘキセン添加量の重合性能への影響を検討した結果をTable 1に示す。

通常メタロセン触媒と異なり、本触媒が高温下においても高活性に高分子量のエチレン/1-ヘキセン共重合体を生成することを見出した。錯体架橋部の置換基をフェニル基からメチル基に代えることにより、重合活性ならびに生成ポリマーの分子量が低下したことから、錯体架橋部の置換基が触媒性能に大きく影響することがわかった。⁵⁾また、低温重合では両触媒の性能に大きな違いは認められないことより、錯体の熱安定性が高温下における触媒性能に大きく影響していると結論した。

本触媒が重合温度の上昇にもかかわらず、高分子量

Table 1 Results of ethylene/1-hexene copolymerization using $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ modified with $\text{Me}_2\text{PhNH}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4 / i\text{-Bu}_3\text{Al}$

Run No	Tp ¹⁾ (℃)	1-Hexene (ml)	Activity (kg/mmol·Zr)	Mw (×10 ⁴)	Mw/Mn	Methyl (No/1000C)
525	170	0	134	8.3	1.9	-
398	170	20	148	6.6	2.0	3.3
1347	170	80	72	6.8	1.8	12.7
YC-308	170	120	50	4.8	1.9	28.1

Polymerization conditions.
ethylene pressure, 20 bar; solvent, C₇-C₁₃ hydrocarbon, 600 ml;
polymerization time, 20 min;
catalyst, $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2 / \text{Me}_2\text{PhNH}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4 / i\text{-Bu}_3\text{Al} = 0.25 / 0.5 / 62.5$ (μmol).
1) Polymerization temperature.

Table 2 Effect of 1-hexene content on the end group structure of ethylene/1-hexene copolymers

Run No	Tp ¹⁾ (℃)	1-Hexene (ml)	trans-Vinylene (No/1000C)	Vinyl (No/1000C)	Vinylidene (No/1000C)	Trisubstituted (No/1000C)
525	170	0	0.15	0.12	0.01	-
398	170	20	0.29	0.11	0.01	0.20
1347	170	80	0.28	0.09	0.07	0.40
YC-308	170	120	0.43	0.18	0.11	0.97

Polymerization conditions.
ethylene pressure, 20 bar; solvent, C₇-C₁₃ hydrocarbon, 600 ml;
polymerization time, 20 min;
catalyst, $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2 / \text{Me}_2\text{PhNH}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4 / i\text{-Bu}_3\text{Al} = 0.25 / 0.5 / 62.5$ (μmol).
1) Polymerization temperature.

のエチレン/1-ヘキセン共重合体を生成する要因を明らかにするために、得られた共重合体の連鎖移動反応について検討した。Table 2には、¹H-NMRより求めた不飽和結合の解析結果を示す。⁶⁾

通常メタロセン触媒を用いたエチレンと α -オレフィンとの共重合では、 α -オレフィンが1,2-挿入した後、連鎖移動反応が頻発するため分子量が低下することが知られている。本触媒より合成したエチレン/1-ヘキセン共重合体には、1-ヘキセンの添加量に関わらずピニリデン構造はほとんど存在しないことから、1-ヘキセン挿入後の連鎖移動が抑制されたことにより、高分子量のエチレン/1-ヘキセン共重合体が生成したと結論した。また、得られた共重合体にはトランス-ピニレンならびに三置換オレフィンの生成が確認され、これらの量が1-ヘキセンの添加量に

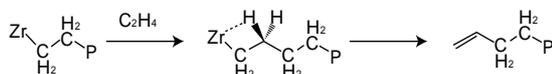
伴い顕著に増加することがわかった。これらの不飽和結合が連鎖移動により生成した場合の生成機構をスキーム1にまとめて示す。^{6) 7)}

次に三置換オレフィンを含めすべての不飽和結合がポリマー末端に生成しているのかを確認するために、ポリマー分子中に含まれる不飽和結合量を計算により求めた結果をTable 3に示す。

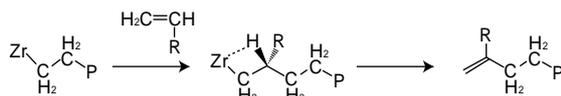
興味深いことに、エチレンのホモポリマーでは、ポリマー分子中に生成した不飽和結合量は0.9であり、連鎖移動によりすべての不飽和結合が生成していると考えられる。しかし、1-ヘキセン添加量の増加に伴いポリマー分子あたりの不飽和結合量は増加し、1-ヘキセンを120ml添加した場合には、ポリマー分子あたり3個の不飽和結合が生成していることがわかった。以上の結果は、不飽和結合がポリマーの末端

Scheme 1 Plausible Chain Transfer Reactions

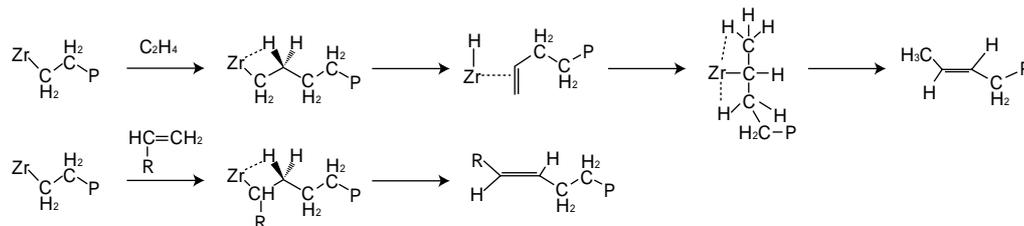
1) Vinyl end group



2) Vinylidene end group



3) trans-Vinylene end group



4) Trisubstituted end group

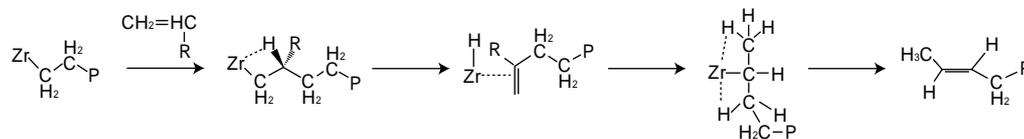


Table 3 Number of alkenyl groups per polymer molecule

Run No	Metallocene	Tp ¹⁾ ()	1-Hexene (ml)	Mn by GPC ($\times 10^4$)	Alkenyl number (No/molecule)
525	Ph ₂ C(Cp)(Flu)ZrCl ₂	170	0	4.4	0.9
398	Ph ₂ C(Cp)(Flu)ZrCl ₂	170	20	3.3	1.4
1347	Ph ₂ C(Cp)(Flu)ZrCl ₂	170	80	3.8	2.3
YC-308	Ph ₂ C(Cp)(Flu)ZrCl ₂	170	120	2.5	3.0

1) Polymerization temperature.

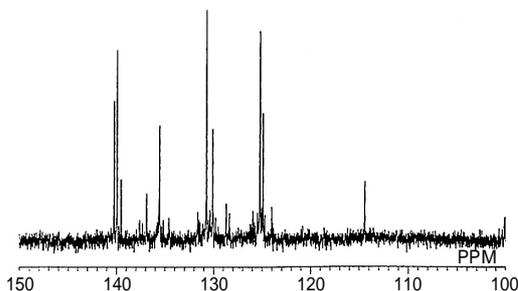


Fig. 1 ^{13}C -NMR spectrum of an ethylene/1-hexene copolymer obtained using a $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ -based catalyst.

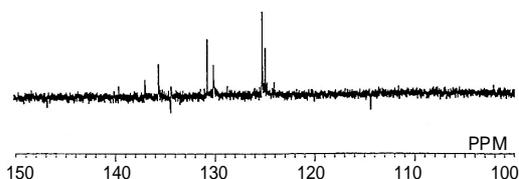


Fig. 2 DEPT spectrum of an ethylene/1-hexene copolymer obtained using a $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ -based catalyst.

のみならずポリマーの主鎖中にも生成していることを示唆している。

次に内部オレフィンの存在を直接明らかにするために、分子量の低いサンプルを調製し、 ^{13}C -NMRによる共重合体の不飽和結合の解析を行った。Fig. 1にはエチレン/1-ヘキセン共重合体の不飽和領域に対応した ^{13}C -NMRスペクトルを、Fig. 2にはDEPTスペクトルを示す。

DEPTスペクトルには、139.9、140.1ppmに基づくピークが認められないことから、これらのピークは、三置換オレフィンに対応する四級炭素に帰属でき、本共重合体には2種類の三置換オレフィンが存在することを確認した。また、ピーク強度および計算値より124.9、125.2ppmのピークを三置換オレフィンに対応

したメチン炭素に帰属した。スキーム1に示した連鎖移動により生成した三置換オレフィンの四級炭素は135ppm付近に観測されることから、本触媒で合成したエチレン/1-オレフィン共重合体に生成した三置換オレフィンは、ポリマー末端ではなくポリマー鎖中に生成していると結論した。

ポリマー主鎖中に不飽和結合が生成するためには、ポリマー鎖の炭素・水素結合が活性化され水素が発生しなければならない。以上の仮説に基づき、エチレンと1-ヘキセンとの共重合の際に発生するガスの分析を行った。重合温度170℃においてエチレンと1-ヘキセンを共重合した際に発生する水素量を分析した結果をTable 4に示す。

いずれの重合条件においても水素の発生が認められ、また1-ヘキセン添加量の増加に伴い水素発生量が増加することを確認した。本現象は、1-ヘキセン添加量の増加に伴い、ポリマー分子あたりに生成する不飽和結合量の増加を矛盾無く説明することができる。以上の結果より、本触媒を用い高温下において合成したエチレン/1-ヘキセン共重合体には、水素発生を伴う分子内二重結合が生成していると結論した。

Richardsonらは、ジルコニウムのメチル錯体とエチレンとの気相反応よりスキーム2に示す機構から水素が発生することを報告した。⁸⁾

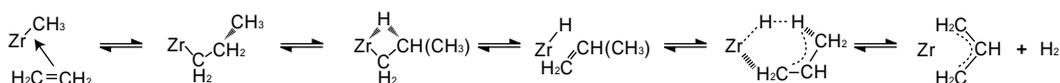
この反応では重合は進行しないが、重合性能を持った前周期遷移金属アリル錯体が既に報告されている。⁹⁾ 重合が進行するためには、 3 から 1 への異性化が必要であり、本触媒系においてもジルコニウムのアリル錯体が異性化できれば、エチレンの配位サイトが形成され重合が進行することも考えられる。以上の結果より、我々はスキーム3に示す水素発生を伴う分子内二重結合の生成機構を提案した。

Table 4 Effect of 1-hexene feed ratio on the generating of hydrogen

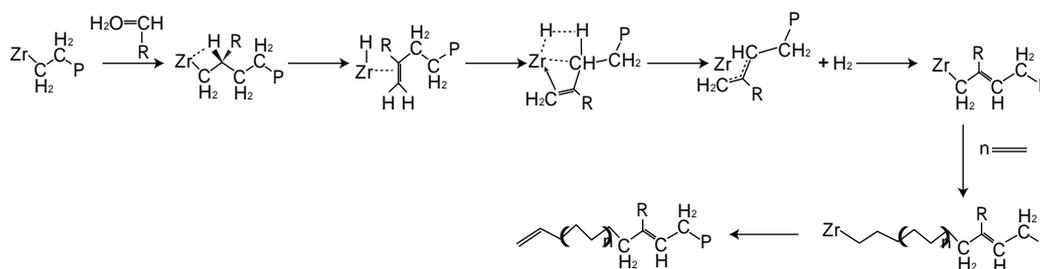
Run No	1-Hexene (ml)	Activity (kg/mmol Zr)	H ₂ in gas phase (ppm)
S-1	20	148	5700
S-2	80	78	8700

Catalyst, $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2/\text{Me}_2\text{PhNH}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4/i\text{-Bu}_3\text{Al}$;
polymerization temperature, 170℃; polymerization time, 10 min;
solvent, $\text{C}_9\text{-C}_{13}$ hydrocarbon, ethylene pressure, 20 bar.

Scheme 2 Generation of molecular hydrogen via allylic C-H bond activation



Scheme 3 Plausible mechanism for the formation of inner double bonds via allylic C-H bond activation



この反応では、 α -オレフィン挿入後に β -Hの引き抜きが起きても連鎖移動することなく異性化し、鎖長延長反応が継続することを示している。したがって、水素発生を伴う分子内二重結合の生成反応が、高温下において高分子量のエチレン/ α -オレフィン共重合体を生成する上で大きな役割を担っていると考えられる。

4. 引用文献

- 1) W. Kaminsky, M. Miri, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 23, 2151 (1985)
- 2) P. Pietikainen, J. V. Seppala, *Macromolecules* 27, 1325(1994)
- 3) A. Yano, M. Sone, S. Hasegawa, M. Sato, A.

- Akimoto, *Macromol. Chem. Phys.*, 200, 933(1999)
- 4) A. Razavi, J. L. Atwood, *J. Organomet. Chem.*, 459, 117 (1993)
- 5) A. Razavi, L. Peters, L. Nafpliotis, *J. Mol. Catal.*, 115, 129 (1997)
- 6) A. Rossi, J. Zhang, G. Odian, *Macromolecules* 29, 2331 (1996)
- 7) K. Thorshaug, E. Rytter, M. Ystense, *Macromol. Chem., Rapid. Commun.*, 18, 715(1997)
- 8) C. S. Christ, J. R. Eyler, D. E. Richardson, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 4038 (1988)
- 9) D. G. H. Ballard, *Adv. Catal.*, 23, 263 (1973)

著 者

氏名 矢野 明 広

Akihiro YANO

入社 昭和61年4月1日

所属 四日市研究所

新規分野触媒グループ

主任研究員