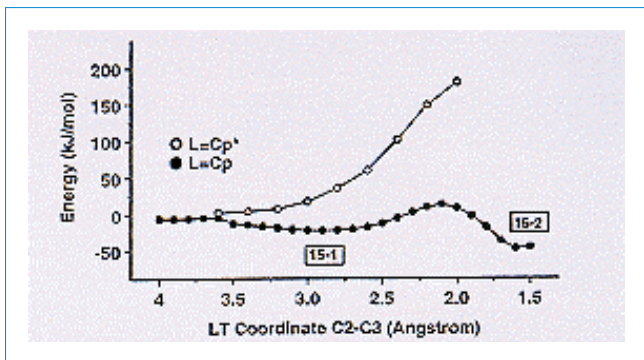


エチレン触媒重合の反応経路モデリング

実験およびコンピュータを利用した研究を組み合わせ、ノルウェーのStatoil社とTrondheim大学の研究者たちは、どのようにしてメタロセンの配位子がポリマー鎖の生長、停止、および異性化に影響を与えているかを調べるとともに、2種類の触媒 L_2ZrCl_2 、（ここで $L=C_5H_5$ または $C_5(CH_3)_5$ ）について広範に及ぶ研究を行いました。シミュレーションにより、実験では推測しか可能でなかったメカニズムについて予測を行い検討しました。



この図は、 L_2ZrCl_2 触媒（ $L=C_5H_5$ （“Cp”）あるいは $C_5(CH_3)_5$ （“Cp*”））を用いた場合のオレフィン挿入経路に対する反応プロファイルを示したものです。Cpの場合は挿入が可能ですが、より大きいCp*の場合はメチル基によって入り口がブロックされ、モノマーの挿入が阻止されます。

ポリプロピレンやポリエチレンなどの商業的に重要なプラスチックの生産者らは、最適なポリマーの実用物性を得られるように重合プロセスを設計しようと努力しています。メタロセン触媒は、エチレンやプロピレンのようなオレフィンの重合の際にすぐれた特性を示します。これらの触媒は活性が高く、高分子量で狭い分子量分布（即ち、望ましい力学物性に影響を与える要因）をもつポリマーを生産します。

メタロセン触媒に関する実験的および理論的な研究によって、重合プロセスとポリマーの物性に影響を与える反応メカニズムについての重要な見識や理解が導き出されています。実験およびコンピュータを利用した研究を組み合わせることにより、ノルウェーのStatoil社とTrondheim大学の研究者たちは、どのようにしてメタロセンの配位子がポリマー鎖の生長、停止、および異性化に影響を与えているかを調べるとともに、2種類の触媒 L_2ZrCl_2 、（ここで $L=C_5H_5$ または $C_5(CH_3)_5$ ）について広範に及ぶ研究を行いました。

実験的には、平均的な分子量分布に対するモノマー圧の影響について、2種類の触媒間に著しい違いが発見されました。さらに、温度または時間の関数としての活性パターンが、触媒間で異なりました。研究者たちは、これらの知見を説明するためにBIOVIA社の密度関数プログラムであるDMolを用い、両方の触媒に対する7種の異なる反応経路について広範囲にわたってコンピュータを用いた研究をしました。彼らは特に、ポリマー鎖の生長、停止および異性化に関する反応経路および遷移状態に興味を抱きました。

これらの計算により、2種類の触媒についての反応パターンに大きな差があることがわかりました（上図参照）。生長および異性化の最も起こりやすい反応経路を予測することによって、生成ポリマーの構造特性についても予測できるようになりました。停止経路の機構の検討により実験結果を強く裏づけることができ、2種類の触媒系での、ポリマー分子量のモノマー濃度に対する依存性についての違いを説明することができました。

Organization

Statoil and the University of Trondheim Norway

Products

BIOVIA Materials Studio DMol³

シミュレーションにより、実験結果では推測しかできなかったメカニズムについて予測を行い検討することができました。そのような知見により、実験データが乏しい場合でも予測を行ったり、新しい触媒の分子設計への情報を提供することができます。

参考文献

Thorshaug K., Stavngeng, J. A., Rytter, E. and Ystenes M., *Macromolecules* 31 (1998) 7149-7165.