

## 論文の内容要旨

論文題目 Development of High Performance Polyolefins Having a Precisely Controlled Structure (構造が精密制御された高機能化ポリオレフィンの開発)

氏名 齋藤 純治

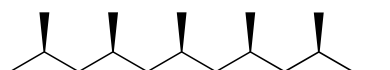
### 1. 緒言

ポリエチレン、ポリプロピレンに代表されるポリオレフィンには、優れた機械強度・成型加工性・化学的安定性を有する汎用材料として、自動車部品、産業資材、生活資材等の幅広い分野で用いられており、その生産量は全世界で年間 1 億トン以上に及んでいる。しかし、製造技術の均等化、安価な原料の利用による中東諸国、中国の躍進により、付加価値を有する高機能ポリオレフィン材料の開発が強く求められている。高機能ポリオレフィン材料を創製するためには、用途に応じた材料設計に基づくポリマー構造の精密制御が重要であり、オレフィンの精密重合やポリマー反応制御を利用したポリマー合成が必要となる。本研究はこのような観点から、高度に立体構造を制御したポリ(α-オレフィン)、官能基含有ポリオレフィンの合成、ポリオレフィン/極性ポリマーブロック及びグラフト共重合体の合成、およびそれらの物性検討を行った。

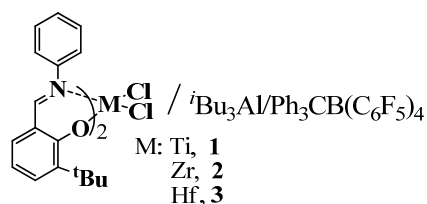
### 2. イソタクチックポリプロピレンの合成

イソタクチックポリプロピレンは世界で年間 4 千万トン以上生産されているが、その 95% 以上はマルチサイト触媒である  $MgCl_2$  担持型  $TiCl_4$  触媒によって製造されている。今後、ポリプロピレンの物性をより向上させるために、シングルサイト触媒を用いた高立体規則性、狭組成分布を有するポリプロピレンの開発が期待されている。本研究では、立体規則性重合に必要な C2 対称性を有するビスサリチルアルジミン 4 族遷移金属錯体触媒(1)-(3)を用いたポリプロピレン合成を検討した。MAO 助触媒との組み合わせで Ti 触媒 1 は活性を示さず、Zr 触媒 2、Hf 触媒 3 は低分子量液状オリゴマーのみを与えたが、 $tBu_3Al/Ph_3CB(C_6F_5)_4$  助触媒との組み合わせにより、1 は超高分子量アタクチックポリプロピレン、2 及び 3 は融点 101°C (mm45%)、123°C (mm69%) のイソタクチックポリプロピレンを与えることを見出した。生成ポリマーの構造解析より、プロピレン重合時のモノマー挿入は触媒規制機構で進行する事を明らかにした。

アイソタクチックポリプロピレン



3: mm 69%, Tm 123.8 °C

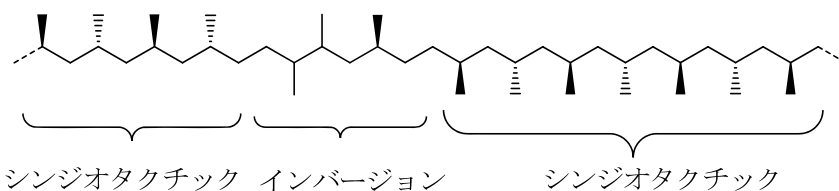


更に、活性種構造について DFT 計算によって解析した結果、イミノ基でなく  $t\text{Bu}_2\text{Al}$  基が結合したアミノ基を有する活性種構造においても C2 対称性を保持している事が示唆された。これより、本触媒系の置換基構造を制御する事で、イソタクチックポリプロピレンの立体規則性を向上させ得る事がわかった。

### 3. シンジオタクチックポリプロピレンおよびブロック共重合体の合成

置換基にフッ素原子を有するビスサリチルアルジミン Ti 触媒(4)/MAO は、エチレン重合をリビング的に進行させ、ポリエチレンベースのブロック共重合体を合成できる事がわかっている。本触媒系を用いたプロピレン重合を検討した結果、重合はリビング的に進行し、融点  $137^\circ\text{C}$ 、mm 87%の高シンジオタクチックポリプロピレンが生成する事がわかった。生成ポリマーの立体構造解析を詳細に行った結果、プロピレン挿入が末端規制機構かつ、Ti 錯体触媒としては稀有である 2,1-挿入で重合が進行することを明らかにした。また、ポリマーの立体構造が、レジオブロック的なユニークな構造を有する事が示唆された。

レジオブロック構造を有するシンジオタクチックポリプロピレン

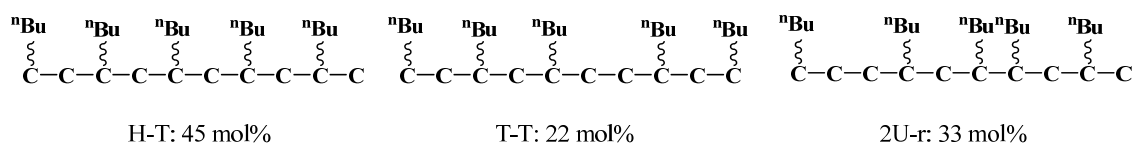


更に、本触媒系を用いてブロック共重合体(*s*-PP-*b*-poly(ethylene-*cis*-propylene))を合成し、その相構造を観察した結果、本来相溶しない 2 成分がマイクロ相分離し、本材料が相溶化剤や高耐熱性エラストマーとして用いられる可能性を有することを明らかにした。

### 4. 立体、位置不規則ポリ $\alpha$ -オレフィンの合成

ポリプロピレン以外のポリ $\alpha$ -オレフィンの合成について、触媒 1/ $t\text{Bu}_3\text{Al}/\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ を用いて検討した。その結果、高分子量のポリ(1-ヘキセン)、ポリ(1-オクテン)、ポリ(1-デセン)、ポリ(4-メチル-1-ペンテン)が生成することを見出した。得られた重合体の立体構造を解析した結果、立体規則性はアタクチックでかつ位置規則性が不規則(頭-尾結合に対し、頭-頭、尾-尾結合の割合が半分以上)というユニークな構造であった。このように、高分子量でありながら位置不規則であると同定された重合体は最初の報告例である。

立体、位置不規則ポリ 1-ヘキセン

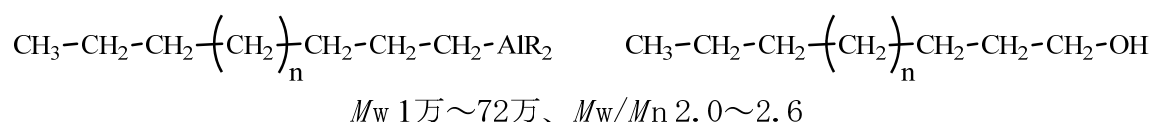


本触媒系は立体的に嵩高いモノマーの方が高い反応性を示し、また重合速度が見かけ上モノマー濃度に比例しないユニークな特徴を示す事から、NMR、DFT 計算を活用して触媒活性種の構造解析を行った。その結果、 $\text{t-Bu}_2\text{Al}$  基が結合したアミノ基を 2 つ有する活性種は、モノマーの挿入時にひとつのアミノ基と中心金属 Ti との結合がはずれ、広い配位空間と高い配位不飽和度を有している事が示唆され、触媒構造と重合挙動、ポリマー立体構造が相関している事がわかった。

## 5. 末端官能化ポリエチレンの合成

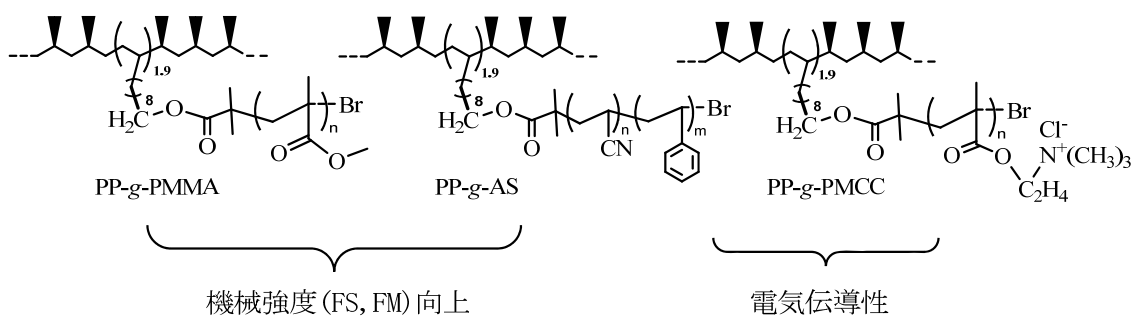
官能基含有ポリオレフィンには、本来無極性のポリオレフィンに接着性、塗装性、他基質との反応性を付与できるため、高機能ポリオレフィン材料として期待されている。イソブロピル基含有ビスサリチルアルジミン Zr 触媒(4)/MAO 系によるエチレン重合時、有機アルミニウム化合物によって連鎖移動が起こり、末端アルミニウム含有ポリエチレンが生成する事を本研究で見出した。この連鎖移動反応について詳細に検討した結果、MAO 単独及びトリメチルアルミニウムと MAO を併用した系の比較から、分子量 ( $M_w$ ) 1 万~72 万、分子量分布 2.0-2.6 の末端アルミニウム含有ポリエチレンが生成することを明らかにした。例えば、分子量 1 万の場合、片末端の 92mol% に  $\text{Me}_2\text{Al}$  基が付加したポリエチレンが生成している事になり、高密度にアルミニウムを導入できることがわかった。更に、酸素と反応させる事で、末端水酸基含有ポリエチレンが生成する事を示した。

### 末端官能化ポリエチレン



## 6. ポリオレフィン/極性ポリマーブロック、グラフト共重合体の合成と物性検討

ポリオレフィンと極性ポリマーが化学結合で繋がったブロック、グラフト共重合体は、ポリオレフィンに極性ポリマー由来の物性を賦与できるため、高機能ポリオレフィンとして期待される材料である。本研究では官能基含有ポリオレフィンを極性モノマーの原子移動ラジカル重合 (ATRP) のマクロ開始剤として用いる事によりポリオレフィン/極性ポリマーブロック、グラフト共重合体を合成し、それらの機械物性、親水性、相溶化剤としての物性を検討した。はじめに、メタロセン触媒で合成したプロピレン/ウンデセノール共重合体とブロモイソブチロイルブロミドの反応で生成したエステル体をマクロ開始剤とし、ATRP によって PP-*g*-PMMA、PP-*g*-AS、PP-*g*-PMCC を合成した。PP-*g*-PMMA、PP-*g*-AS は、PP 単体、及び PP と PMMA の混合物と比べて高い曲げ強度 (FS)、曲げ弾性率 (FM) を示し、化学結合した極性ポリマーがポリプロピレンの機械強度を向上させることを示した。また、PP-*g*-PMCC から成型したシートが、ポリプロピレン単独と比べて低い表面抵抗値 (PP:  $1.0 \times 10^{18} \rightarrow$  PP-*g*-PMCC:  $2.2 \times 10^7$ ) を示し、高い電気伝導性を有する帯電防止シートとして有望な材料である事も見出した。



また、末端水酸基含有ポリエチレンから ATRP によって合成したブロック共重合体 (PE-*b*-PMMA) が、ポリ乳酸とエチレン/ブテン共重合体 (EBR) からなるアロイ材料の相溶化剤として両成分を微分散化させる事を見出した。この結果、ポリ乳酸の欠点である衝撃強度が大幅に向上 (Izod 衝撃強度 71.5J/m→378J/m) する事を示した。

#### 7. 極性ポリマーでコートされたポリプロピレンシートの合成と物性検討

ATRP を用いたポリオレフィンと極性ポリマーを結合させる手法を、ポリプロピレン成型体の表面修飾に応用し、従来の物理的、化学的な表面変性による材料と異なるポリオレフィン材料の創成を検討した。すなわち、ポリプロピレンマクロ開始剤のシート成型物の表面上で、極性モノマーの ATRP を実施した。極性モノマーとしてメタクロイルコリンクロリドを用いて合成したポリプロピレンシートは、表面の水接触角が重合前の 94° から 11° まで下がると共に、表面抵抗値も  $7.2 \times 10^7$  まで下がり、高親水性かつ高電気伝導度を有する事がわかった。また、大腸菌、黄色ブドウ球菌に対して高い抗菌性を有する事も見出し、本材料が高機能ポリオレフィン材料としての有望である事を明らかにした。

#### 8. 結言

本研究は、高機能ポリオレフィン材料を開発する目的で高度に立体を制御したポリ ( $\alpha$ -オレフィン)、官能基含有ポリオレフィンの合成検討、ポリオレフィン/極性ポリマーブロック、グラフト共重合体の合成と物性検討を行った。C2 対称性を有するビスサリチルアルジミン 4 族遷移金属錯体触媒により、イソタクチックポリプロピレン、レジオブロック構造を有するシンジオタクチックポリプロピレン及びエチレン/プロピレン共重合とのブロック共重合体、立体および位置不規則なポリ ( $\alpha$ -オレフィン)、末端官能化ポリエチレンを合成し、さらに、触媒の活性種構造、重合機構について検討した。また、官能基含有ポリオレフィンから原子移動ラジカル重合を利用してポリオレフィン/極性ポリマーブロック、グラフト共重合体を合成し、その機械物性、高親水性、相溶化剤等の性能を明らかにする事ができた。更に、本技術を適用する事で、親水性、電気伝導性、抗菌性を有する表面修飾ポリプロピレンシートが合成できる事を見出した。今後、このような付加価値を有する高機能性ポリオレフィン材料が、新規ポリオレフィン製品として展開される事を期待される。