

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 齋藤純治

本論文は、高い価値を有したポリオレフィンを開発する目的で行なわれた、構造が精密に制御された高機能化ポリオレフィンの合成と物性評価に関する研究の成果について纏めたものであり、8章より構成されている。

第1章は序論であり、ポリオレフィンの構造制御、高機能性ポリオレフィン等について現状を俯瞰し、それらの問題点と研究動向について論じ、本研究の目的と意義を述べている。

第2章では、高度に立体制御されたポリプロピレンを合成すべく、重合触媒の検討を行っている。まず、C2対称性を有するビス(サリチルアルジミン)錯体触媒(中心金属:チタニウム,ジルコニウム,ハフニウム)を用いてポリマー合成を試み、それらの重合挙動,生成ポリマーの構造および反応機構を検討している。メチルアルモキサン(MAO)を助触媒として用いると,中心金属にかかわらず重合反応が進行しないか,したとしても油状オリゴマーのみを与えるのに対し,チタニウム錯体とトリイソブチルアルミニウム/ボレート化合物を組み合わせた触媒系を用いると,プロピレンが立体選択的に重合し,超高分子量のイソタクチックポリプロピレンを与えることを明らかにしている。さらに,この重合反応の機構について詳細に検討し,触媒規制機構によって進行していることを明らかにしている。

第3章では,他の立体制御されたポリプロピレンを得るための重合触媒の検討を行っている。その結果,フッ素含有ビス(サリチルアルジミン)チタニウム錯体とMAOからなる触媒系を用いると,プロピレンの重合はリビング的に進行し,単分散のシンジオタクチックポリプロピレンが得られることを明らかにしている。さらに,重合機構の詳細な検討により,本重合反応は末端規制機構により進行していることを明らかにしている。また,この重合系を活用し,シンジオタクチックポリプロピレンとエチレン/プロピレン共重合体とのブロック共重合体を合成してその相構造を詳細に調べ,これらの重合体が相溶化剤,熱可塑性エラストマーの構成成分として高いポテンシャルを持っていることも明らかにしている。

第4章では,第2章で明らかにした結果を基に,高機能化ポリオレフィンとして期待されているポリ(高級 α -オレフィン)の合成を試みている。その結果,ビス(サリチルアルジミン)チタニウム錯体とトリイソブチルアルミニウ

ム／ボレート化合物を組み合わせた触媒系が，1-ヘキセン，1-オクテン，1-デセン，4-メチル-1-ペンテンなどの高級 α -オレフィンの重合に対して極めて高い活性と選択性を示し，それによって立体選択性がランダムでありながら高分子量であるというユニークな新規ポリマーが得られることを見出している。得られたポリオレフィンの物性から，これらが接着剤，相溶化剤などとして利用可能であることを明らかにしている。

第5章では，高機能化ポリエチレンの創製について述べている。まず，配位子中にイソプロピル基を含むビス(サリチルアルジミン)ジルコニウム錯体が，トリメチルアルミニウム存在下で定量的に連鎖移動を起こすことを見出している。このことを基に，低分子量の末端Al含有ポリエチレン，末端水酸基含有ポリエチレンなどを効率的に合成する手法を確立し，それらがマクロ開始剤として利用可能であることを明らかにしている。このようにして得られた末端修飾ポリエチレンは高機能化ポリオレフィンの構成成分として利用が期待されるとしている。

第6章では，新しいブロックおよびグラフト共重合体の合成と物性について述べている。まず，メタロセン触媒を用いて合成したプロピレン/アルケニルアルコール共重合体をエステル化したポリマーを原料とし，原子移動ラジカル重合(ATRP)の手法を取り入れることで，ポリプロピレンとポリメタクリル酸メチル，スチレン/アクリロニトリル共重合体，ポリメタクリロイルコリンクロリドあるいはポリ乳酸成分を有するブロック，グラフト共重合体の合成に成功している。さらに，これらの共重合体が，ポリオレフィンの機械強度や電気電導性を向上させること，ポリ乳酸とポリオレフィンの相溶化剤として極めて有効であり，衝撃強度を飛躍的に向上させることを見出している。

第7章では，見出したグラフト法をポリプロピレンシートの表面修飾に適用して，表面にポリメタクリル酸2-メチルヒドロキシエチルあるいはポリメタクリロイルコリンクロリド層を有するシートを合成している。特に，ポリメタクリロイルコリンクロリド層を有するシートは，高い親水性，電気電導性，抗菌性を有しており，ポリオレフィンの高機能化に成功している。

第8章では本研究を総括すると共に，将来展望を述べている。

以上のように本論文では，構造が精密制御された高機能ポリオレフィンの開発を目指した重合反応・修飾反応の開発，ポリマー構造解析・機能評価の結果を述べている。その成果は，高分子化学，高分子工業化学，金属錯体化学の進展に寄与するところ大である。

よって本論文は，博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。