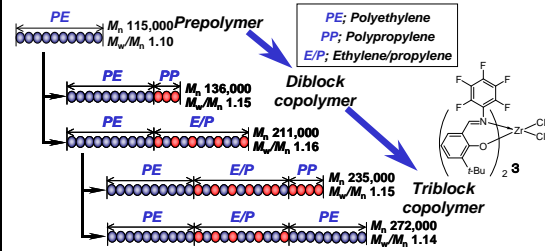


ディビジョン番号	12
ディビジョン名	触媒化学

大項目	7. オレフィン重合触媒
中項目	7-1. 均一系錯体触媒
小項目	7-1-2. 遷移金属錯体触媒 (2) (オレフィンブロック共重合)

<p>概要 (200 字以内)</p> <p>結晶性および非晶性ポリオレフィンからなるブロック共重合体は両者の長所を併せ持つことが期待される夢の材料である。しかし、その合成は一般に困難であるため、新しい合成法の開発とともに経済性ある製造法の確立が望まれている。近年のオレフィン重合触媒技術の進歩は様々な構造のオレフィンブロック共重合体の合成を可能にした。また、触媒的リビング重合、可逆的連鎖移動を用いる効率的なブロック共重合体の合成も可能とした(例：図 1)。</p>	<p>図1. 可逆的連鎖移動法によるオレフィンブロック共重合体の生成</p>
<p>現状と最前線</p>	
<p>オレフィンブロック共重合体とは、ポリエチレン(PE)、エチレン/<math>\alpha</math>-オレフィン共重合体、エチレン/環状オレフィン共重合体、ポリプロピレン(PP)など性質の異なるポリオレフィンが共有結合で結ばれたポリマーである。これらブロック共重合体の中でも特に、PE、PP など結晶性で機械強度に優れるハードセグメントと、非晶性エチレン/<math>\alpha</math>-オレフィン共重合体などゴム弾性を持ち衝撃吸収性に優れるソフトセグメントからなるブロック共重合体は、機械強度とゴム弾性のバランスに優れる新材料として期待されている。しかしながら、その合成は一般に困難であるため、合理的な合成法の開発とともに経済性ある製造法の確立が望まれている。近年、オレフィン重合触媒技術の目覚ましい進展により、種々の新しいオレフィンブロック共重合体が創製されるとともに、その優れた合成法が開発されつつある。本稿では、オレフィンブロック共重合体の合成法として、これまでに提案されている(1)ストップフロー法 (2)触媒的リビング重合法および(3)可逆的連鎖移動法 の3 つについて概説する。</p> <p>(1)ストップフロー法<sup>1</sup>：多段式のフローリアクターを用いる短時間重合(~0.2s)により、逐次的にブロック共重合体を合成する方法である。1 段目のリアクターでは第 1 のモノマーと触媒および助触媒とを混合し、ハードセグメント合成に当たるホモ重合を行う。続くリアクター内で、第 2 のモノマーを混合する事により共重合を行わせ、ブロック重合体が合成される。PP とエチレン/プロピレン共重合体からなるブロック共重合体の合成が有名である。本法は優れたブロック共重合体合成法であるがブロック鎖長や分子量の制御に制約があり、またマルチブロック共重合体合成への適用は一般に困難である。</p>	

図2. リビング法によるオレフィンブロック共重合体の合成



(2)触媒的リビング重合法<sup>2</sup>：近年のポストメタロセン触媒の発展は、オレフィンブロック共重合体の合成に画期的な進歩をもたらした。配位子にフッ素原子をもつビス(フェノキシイミン)チタン錯体(Ti-FI 触媒)**3** は高度に制御されたエチレン、プロピレンおよびエチレン/ $\alpha$ -オレフィンのリビング(共)重合を進行させるため、PE, シンジオタクチック PP, エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体からなる様々な構造のジおよびマルチブロック共重合体が創製できる(図 2)。

この Ti-FI 触媒は  $\text{Et}_2\text{Zn}$  や水素など連鎖移動剤と組み合わせることによりブロック共重合体の触媒的合成が可能となる。これまでに PE とエチレン/プロピレン共重合体からなるブロック共重合体の触媒的合成が報告されている。本法は製造プロセスの開発がキーとなるが(1)ストップフロー法および(3)の可逆的連鎖移動法に比べ適用できるブロック共重合体の構造範囲が広い。

(3)可逆的連鎖移動法<sup>3</sup>：最近、Zr-FI 触媒 **1**、Hf 錯体 **2** および  $\text{Et}_2\text{Zn}$  の組み合わせによる PE とエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体からなるマルチブロック共重合体の効率的な合成が報告された。エチレン選択性の高い Zr-FI 触媒 **1** と  $\alpha$ -オレフィン取り込み能力に優れる Hf 錯体 **2** を共存させ、エチレン、 $\alpha$ -オレフィン存在下重合を行う(図 1)。各々の触媒から生成したポリマー (**1** : PE, **2** : エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体)が  $\text{R}_2\text{Zn}$  を介して交換される(可逆的連鎖移動)ため PE とエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体からなるブロック共重合体が生成する。ブロック度やブロック鎖長は、モノマー、触媒、連鎖移動剤の濃度などにより制御する。この方法は、原理的にエチレンをベースとするブロック共重合体のみ適用可能であるが、連続反応で触媒的にポリマーが合成できるため経済性に優れると考えられる。

興味深いことに、触媒的リビング重合法、可逆的連鎖移動法といったブロック共重合体の新しい合成法の開発は FI 触媒に代表されるポストメタロセン触媒技術の進展に大きく依存している。それゆえ、ポストメタロセン触媒研究の今後の進展は新しいブロック共重合体の創製とともに工業的製造法の確立に大きな役割を果たすものと思われる。

1) 森ら, 高分子, **1997**, 46, 82. 2) Mitani et al., *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 2396. 3) Arriora et al., *Science*, **2006**, 312, 714.

将来予測と方向性

- ・ 5 年後までに解決・実現が望まれる課題  
触媒性能の向上と工業的製造プロセスの確立
- ・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題  
多様なブロック構造の実現とその精密制御を可能とする触媒(系)の開発

キーワード

オレフィンブロック共重合体, ポストメタロセン触媒, FI 触媒, リビング重合, 可逆的連鎖移動

(執筆: 島崎敏幸、藤田照典)