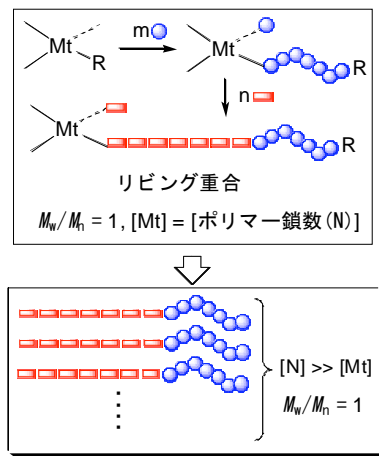


ディビジョン番号	12
ディビジョン名	触媒化学

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	7-1-3. 遷移金属錯体触媒 (3)

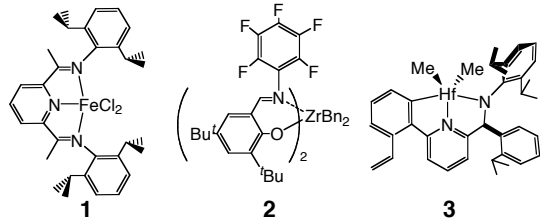
概要 (200字以内)

メタロセン触媒の発見を契機に発展した均一系 Ziegler-Natta 触媒, いわゆるシングルサイト触媒は, 活性種の均質性と優れた共重合反応性を生かして高品質なオレフィン系ランダム共重合体の製造に使用されるに至っている. シングルサイト触媒は, また, オレフィンのリビング重合も実現し, 単分散ポリオレフィンやオレフィンブロック共重合体の精密合成も可能になった. しかし, リビング重合はポリマー鎖と等モル量の触媒 (開始剤) を必要とすることから, 精密に構造の制御されたポリオレフィン, とくにブロック共重合体を効率的に合成するプロセスの開発が求められている.



現状と最前線

単分散ポリマーやブロック共重合体を触媒的に合成する手法として, 井上・相田らが Al ポルフィリン錯体によるアニオン開環重合で提唱したイモータル重合の概念がある. イモータル重合と類似の概念により単分散エチレンオリゴマーが触媒的に合成されている. ビス (イミノ) ピリジン Fe 錯体 (1) -メチルアルミノキサン (MAO) 系によるエチレン重合において Et₂Zn を共存させると, Fe-アルキル鎖へのエチレンの挿入 (成長反応) に比べ Fe-Zn 間のアルキル交換 (連鎖移動反応) が極めて速いため, 見かけ上すべての Zn-Et 結合にエチレンが挿入し Poisson 分布に従うエチレンオリゴマーが生成する (M_n = 700, M_w/M_n = 1.1).



最近, 本手法を応用して, 共重合反応性の異なる 2 種類の錯体, すなわちエチレンの単独重合能しかないビスフェノキシミン配位子を有する Zr 錯体 (2) とエチレンと 1-オクテンの共重合反応性に優れた [N, N, C] 型の 3 座配位子を有する Hf 錯体 (3) を用いて, Et₂Zn 存在下エチレンと 1-オクテンの共重合を行うとポリエチレン (PE)

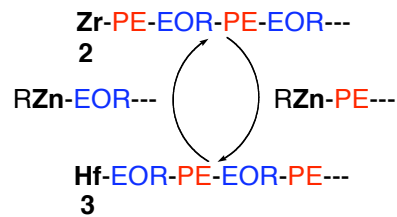
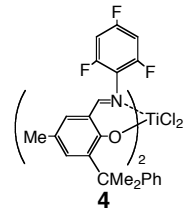


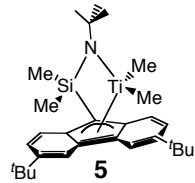
図 1 ブロック共重合体の生成機構

連鎖とエチレン-1-オクテンランダム共重合連鎖 (EOR) からなるマルチブロック共重合体が合成できることが報告されている。Et₂Zn 存在下では, Zr と Zn, Hf と Zn 間でポリマー鎖の交換が頻繁に起こり, 結果的に Zr-Hf 間でも成長ポリマー鎖の交換が起こるためにマルチブロック共重合体が得られる (図 1)。ブロック連鎖長や分子量分布は, 2 と 3 のモル比やモノマーの仕込み量などを変えることにより, 制御可能であり, 工業的にブロック共重合体を合成する手法として期待される。

一方, リビング系に連鎖移動剤を添加しても成長反応が連鎖移動反応に比べて十分速ければ, 単分散ポリマーが生成するはずである。事実, Ti-FI 触媒 (4) によるリビング重合系において, エチレンのリビング重合が完全に進行した後 ($M_n = 36700$, $MWD = 1.20$), 大過剰の Et₂Zn を添加し成長ポリマー鎖を Et₂Zn に連鎖移動させ, さらに同量のエチレンを添加すると活性種あたり 2 当量の末端亜鉛化単分散 PE が生成する ($M_n = 37100$, $MWD = 1.31$)。



すなわち, モノマー消費後に選択的に連鎖移動が起こる系を実現できれば, モノマーの逐次添加を繰り返すことにより単分散ポリマーが触媒的に合成可能であることを示唆している。実際, Ti 錯体 5 を乾燥修飾 MAO で活性化した



プロピレンのリビング重合において適当量の ^tBu₃Al を共存させモノマーの逐次添加を繰り返すことにより, 単分散 PP を触媒的に合成されている。プロピレン存在下では成長反応が優先し, プロピレン消費後 ^tBu₃Al による連鎖移動反応が起こることにより, 活性点が再生しポ

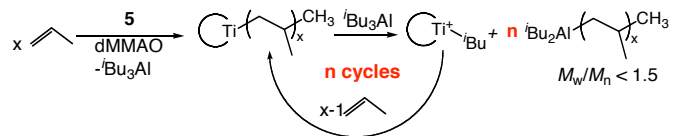


図 2 単分散ポリプロピレンの触媒的合成法

スト重合が進行するために単分散ポリマーが触媒的に生成する (図 2 : $n = 1$, $M_n = 50000$, $MWD = 1.49$; $n = 3$, $M_n = 48000$, $MWD = 1.43$)。

ブロック共重合体は, ランダム共重合体とは異なる物性を有することから, 限られたモノマーから高性能・高機能ポリマーを開発するために, 工業的に有用なブロック共重合体合成プロセスの確立が望まれる。

(参考文献) 蔡 正国, 塩野 毅, 高分子論文集, 63[2], 77-89 (2007)

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
 - ・ オレフィンブロック共重合体の効率的合成プロセスの確立
- ・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題
 - ・ 精密に構造制御された異種モノマー (オレフィン, ジオレフィン, スチレン) 間ブロック共重合体の効率的合成法の確立

キーワード

ポリオレフィン, シングルサイト触媒, リビング重合, 単分散高分子, ブロック共重合

(執筆者: 塩野 毅)