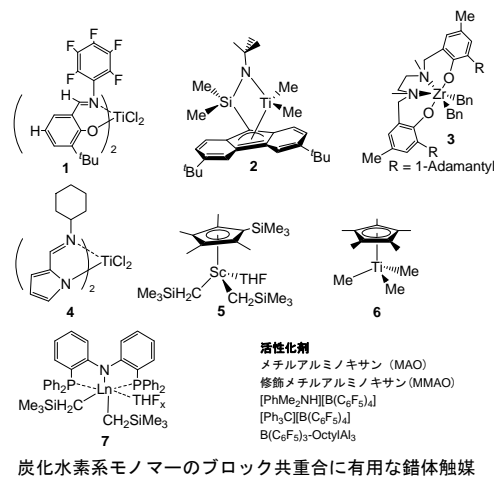


ディビジョン番号	14
ディビジョン名	ナノテク・材料化学

大項目	1. ナノ物質
中項目	1-1. 有機材料
小項目	1-1-11. 高分子

概要（200字以内）

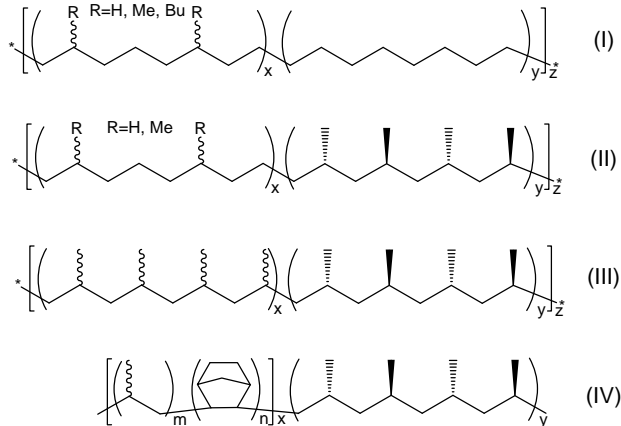
均一系錯体重合触媒，いわゆるシングルサイト触媒の発展は，活性種の分子設計を可能とした。結果，さまざまなオレフィンのリビング重合が達成され，新規なオレフィン系ブロック共重合体が合成されている。ブタジエンやスチレンの重合においても，配位重合触媒の特徴を生かした立体特異的リビング重合が可能となり，従来のアニオンリビング重合では合成不可能であった立体規則性ブロック共重合体が合成されている。



現状と最前線

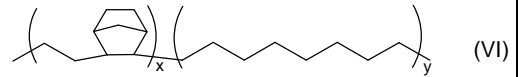
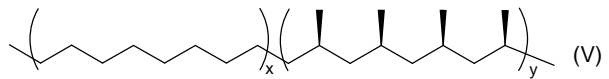
オレフィンブロック共重合体

Ti 錯体 1 を MAO で活性化した系は，エチレンの単独重合やエチレンと高級・オレフィンとの共重合，ならびにプロピレンのシンジオ (*syn*-) 特異的リビング重合を進行させることから，さまざまなブロック共重合体が合成されている (I, II). Ti 錯体 2 を R₃Al を含まない MAO や MMAO で活性化した系もプロピレンの *syn*-特異的リビング重合を進行させる



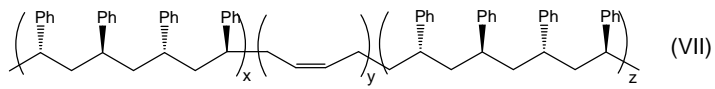
が，立体規則性は溶媒・重合温度・プロピレン圧により変化することから，これらの現象を利用して分子量ならびにブロック連鎖長の制御されたステレオブロック PP が合成可能である (III). さらに本系はノルボルネン (NB) のビニル付加重合も高活性でリビング的に進行させることから，プロピレンと NB, およびプロピレン-NB ランダム共重合連鎖からなるからなるさまざまなブロック共重合体が合成されている (IV). 一方，Zr 錯体 3 をスカベンジャー共存下，[PhMe₂NH][B(C₆F₅)₄] で活性化した系は，エチレン重合やプロピレンのイソ (*iso*-) 特異的

合を擬リビング的に進行させることから、PE-*b-iso*-PPが合成されている (V)。Ti 錯体 4-MAO や Sc 錯体 5-[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]系は、NBE とエチレンの交互共重合を高活性でリビング的に進行させることから、エチレン-NB 共重合連鎖とポリエチレン連鎖からなるジブロック共重合体が合成されている (VI)。

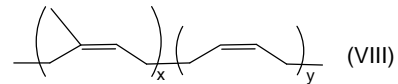


スチレン・共役ジエン系ブロック共重合体

6-B(C₆F₅)₃-Octyl₃Al 系は-25°Cでスチレン (St) の *syn*-特異的リビング重合を進行させるが、-40°Cでは St 共存下でもブタジエン (Bd) のシス特異的リビング重合が選択的に進行する。St 重合において重合温度を制御しながら Bd の添加・除去



を行うことにより、*syn*-PSt-*b*-PBd や *syn*-PSt-*b*-PBd-*b*-*syn*-PSt-



が合成されている。一方、7-[PhMe₂NH][B(C₆F₅)₄]系は Bd ならびにイソプレン (Ip) のシス特異的リビング重合を進行させることから、*cis*-PBd-*b*-*cis*-PIp が合成されている。

マルチブロック共重合体の効率的合成法

リビング重合は精密に構造制御されたブロック共重合体を合成する優れた手法であるがポリマー鎖に対して化学量論量の開始剤 (例えば 1~7) を必要とする。最近、エチレンの単独重合しか進行させない Zr 錯体と優れた共重合反応性を示す Hf 錯体を用いて Et₂Zn 共存下エチレンと 1-オクテンの共重合を行うと、結晶性のエチレン連鎖と非晶性のエチレン-オクテンランダム共重合連鎖からなるマルチブロック共重合体を合成できることが報告されている。Et₂Zn は成長鎖とのアルキル交換による連鎖移動剤として作用するが、本系では Zr-ポリエチレン成長鎖と Hf-共重合成長連鎖間の交換反応を Zn-ポリマー鎖が仲介するために直鎖状のマルチブロック共重合体が生成する。工業的にブロック共重合体を製造する手法として期待される。

(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
 - ・ 各種オレフィンブロック共重合体の効率的合成の確立
 - ・ 立体規則性スチレン-ブタジエンブロック共重合体の効率的合成の確立
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
 - ・ 異種モノマー (オレフィン, ジオレフィン, スチレン) 間の立体特異的ブロック共重合
 - ・ 精密に構造制御されたブロック共重合体の触媒的合成法の確立

キーワード

ブロック共重合体, 立体規則性, ポリオレフィン, ポリスチレン, ポリブタジエン

(執筆者: 塩野毅)