

「超空間制御に基づく高度な特性を有する革新的機能素材等の創製」  
平成 25 年度採択研究代表者

H28 年度  
実績報告書

野崎 京子

東京大学大学院工学系研究科  
教授

極性基含有ポリプロピレン:触媒開発と樹脂設計

## § 1. 研究実施体制

### (1)「野崎」グループ

- ① 研究代表者:野崎 京子 (東京大学大学院工学系研究科、教授)
- ② 研究項目
  - ・プロピレンと極性モノマー共重合体の合成 (Pd, Fe 触媒の開発、ランダムスクリーニング)
  - ・「フレキシブル立体効果」に着目した空間制御

### (2)「田谷野」グループ

- ① 主たる共同研究者:田谷野 孝夫 (日本ポリケム株式会社研究開発部、部長)
- ② 研究項目
  - ・プロピレンと極性モノマー共重合体の合成 (Ni, Pd 触媒の開発、ランダムスクリーニング)
  - ・新材料創出 (材料シミュレーション)

## § 2. 研究実施の概要

ポリプロピレンは広く一般に用いられている汎用樹脂で、安価で強度・耐熱性・耐薬品性に優れ、ポリエチレンに次ぐ巨大市場をもつ合成高分子である。一方で、接着性、相溶性、着色性に劣るなどの欠点がある。これらの欠点を補うために現在は、プロピレンの重合によってポリプロピレンを合成した後に、無水マレイン酸のグラフト化や塩素化によって改質している。これに対して本研究は、プロピレンと、アクリル酸エステル、酢酸ビニル、アクリロニトリルなどの極性モノマーをランダムに共重合させて、ポリプロピレン主鎖に直接、極性官能基を導入した「新ポリプロピレン」を創製することを目的とする。平成 28 年度は以下の三つの課題に取り組んだ。

### 1. プロピレンと極性モノマー共重合体の合成

エチレンと極性モノマーの共重合に実績のある Pd, Ni を主軸に配位子探索を行い、これまでに見出している IzQO 配位子やホスフィン・スルホナート配位子について、さらなる高分子量化および高選択性の発現を達成した。さらに新規構造を有する二座配位子の開発を行い、高い触媒活性をもつ配位子系を見出した。また、SHOP 系 Ni 触媒においては位置選択性発現に加え初期の立体選択性発現を達成できた。Ni, Pd 以外の金属についても、ランダムスクリーニングによる触媒評価手法から、Fe または Co 触媒の設計にかかわる示唆を得た。

### 2. 高分子量化と立体規則性の制御

ホスフィン・スルホナート配位子をもつパラジウム錯体を用いる重合系について、配位子のスルホナートのオルト位にかさ高い置換基を導入することで、プロピレン単独および共重合において立体規則性制御が可能であることを見出し、中程度にイソタクチックな(極性)ポリプロピレンを得た。

### 3. 新材料創出

官能基種・量の選択指針に加えて官能基位置の指針設定にも取り組み、ポリマーアロイ向け相容化剤設計および無機フィラー相溶化剤設計においては官能基位置を PP 主鎖から一定距離あけて設置することが効果的であると、理論と実験の両面から証明することができた。これは「官能基の運動自由度」に重要な意味があるという、従来の極性 PP 設計にはない概念を新たに提供したものと言える。

## 原著論文

- [1] Y. Ota, S. Ito, M. Kobayashi, S. Kitade, K. Sakata, T. Tayano, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7505–7509.
- [2] R. Nakano, L. W. Chung, Y. Watanabe, Y. Okuno, Y. Okumura, S. Ito, K. Morokuma, K. Nozaki, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 6101–6113.
- [3] W. Tao, S. Akita, R. Nakano, S. Ito, Y. Hoshimoto, S. Ogoshi, K. Nozaki, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 2630–2633.